

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE FÍSICO-QUÍMICA**

Tese de Doutorado

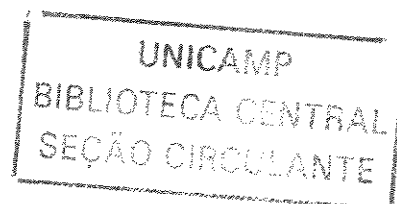
**Efeitos de Sistemas Colorantes-Estabilizantes sobre o
Comportamento Degradativo do Policarbonato**

↓
Clodoaldo Saron
Orientadora: Maria Isabel Felisberti

Agencia Financiadora: FAPESP

Campinas - SP
Março/2005

i



UNIDADE	BC
Nº CHAMADA	711/UNICAMP
	Sa74e
V	EX
TOMSO	65009
PROC.	16-P-00086-05
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	11,00
DATA	02/08/05
Nº CPD	

Bib. id. 359428

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
UNICAMP**

Sa74e

Saron, Clodoaldo.

Efeitos de sistemas colorantes-estabilizantes sobre o comportamento degradativo do policarbonato (PC) / Clodoaldo Saron. -- Campinas, SP: [s.n], 2005.

Orientadora: Maria Isabel Felisberti .

Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Polímeros. 2. Degradação. 3. Colorantes. 4. Estabilizantes. I. Felisberti, Maria Isabel. II. Universidade Estadual de Campinas. III. Título.

Dedico esta tese à minha esposa
Margareth Lopes Galvão Saron

AGRADECIMENTOS

- À Maria Isabel Felisberti por ter sido a maior responsável pela realização desta etapa tão importante na minha vida e a quem sempre terei muito respeito e carinho.
- À minha esposa Margareth Lopes Galvão Saron por estar ao meu lado, apoiando meu trabalho, sobretudo no período em que estive na Itália.
- Ao Prof. Marco Giordano pela orientação nos trabalhos de ressonância de spin eletrônico.
- Aos amigos Antônio, Lilian, Renato, Ciça, Emerson, Adair, Bete, Cassiane, Manuela, Viviane, Almir, Simoni, Eduardo, Juliana, Rose, Diva, Valéria, Carminha, Fabiana, Vinícius, Ícaro, Fábio e Ciro pelo apoio, amizade, pelas sugestões que foram incorporadas a esta tese e pela excelente convivência que proporcionou um clima de trabalho ideal.
- Ao Instituto de Química e a UNICAMP pela excelente estrutura que permitiu a realização desta tese.
- Ao Departamento de Física da Universidade de Pisa pelo acolhimento e pela estrutura que permitiram a realização dos experimentos ESR.
- Aos professores, técnicos de laboratório e demais funcionários do Instituto de Química que deram suportes técnico e intelectual necessários para a realização dos experimentos.
- À Fapesp pelo suporte financeiro.
- À Ciba Specialty Chemicals pela doação dos colorantes e estabilizantes utilizados na pesquisa.
- À GE Plastics South America pela doação do Policarbonato.
- À todos os que contribuíram de forma direta ou indireta para a realização deste trabalho.

CURRICULUM VITAE: Clodoaldo Saron

Formação Acadêmica/Titulação

Doutorado em Química.

Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Campinas, Brasil

2001- Título: Influências de Sistemas Colorantes-Estabilizantes na Degradação

2005 Fotooxidativa do Policarbonato (PC)

Orientador: Maria Isabel Felisberti

Bolsista da: Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo

Mestrado em Química.

Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Campinas, Brasil

1999 – Título: Estudo da degradação térmica e fotoquímica das blendas PPE/HIPS

2001 Ano de obtenção: 2001

Orientador: Maria Isabel Felisberti

Bolsista da: Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo

Graduação: Bacharel e Licenciado em Química.

Universidade Federal de Viçosa, UFV, Brasil

1994 – Projeto de iniciação científica: Avaliação da concentração de n-nonacosano
1998 (C₂H₆₀) nas folhas de couve e a resistência da couve à *Ascia monuste orseis*
e *Mysus persicae*

Orientador: IC-CNPq: Gulab Newandram Jhan

Bolsista do: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico

Ensino Profissional de Nível: Técnico em Agropecuária.

1989 – Escola Técnica Agrícola de Segundo Grau Frei Arnaldo de Maria Itaporanga,
1991 ETAESG, Brasil

Formação Complementar

Extensão Universitária: Estágio no Exterior.

2004 Università di Pisa, UNIPI, Itália

Bolsista da: Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo

Produção Científica e Tecnológica

Artigos Completos Publicados em Periódicos

1SARON, C., FELISBERTI M. I

Dynamic Mechanical Spectroscopy Applied to Study the Thermal and Photodegradation of PPO/HIPS Blends. Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing. , v.370, p.293 - 301, 2004.

Produtos Tecnológicos com Patente

1SARON, C., FELISBERTI M. I, SANCHEZ E. M. S.

Patente: Simulador Ambiental para Envelhecimento Acelerado de Polímeros.
Depósito: 07/02/2002 no Instituto Nacional da Propriedade Industrial (INPI).
Número: 200366-0.

Resumos Expandidos Publicados em Anais de Evento

1SARON, C., FELISBERTI M. I

Anais do 7º Congresso Brasileiro de Polímeros. Belo Horizonte - MG: , 2003.

2SARON, C., FELISBERTI M. I

Anais do 14º Congresso Brasileiro de Ciência dos Materiais. , 2002.

3SARON, C., FELISBERTI M. I

Anais do 15º Congresso Brasileiro de Materiais. , 2002.

4SARON, C., FELISBERTI M. I, SANCHEZ E. M. S.

.6º Congresso Brasileiro de Polímeros. , 2001.

6SARON, C., FELISBERTI M. I, SANCHEZ E. M. S.

14º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. , 2000.

Resumos Publicados em Anais de Evento

1SARON, C., GARCIA, C. F., SILVA, A. A., JHAN, G. N.

Livro de resumos da 21ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química.

2SARON, C., JHAN, G. N., GARCIA, C. F., PICANÇO, M. C.

Resumos da 19ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química.

RESUMO:

A degradação dos polímeros utilizados em aplicações comerciais é um aspecto de grande importância prática, uma vez que pode determinar a viabilidade do tipo de aplicação do polímero como também o seu tempo de vida útil.

Muitos dos aditivos incorporados ao polímero durante a síntese ou o processamento podem alterar significativamente a estabilidade do material frente à degradação. Os estabilizantes, em especial, são incorporados ao polímero justamente com a finalidade de retardar o processo degradativo. Já os colorantes são utilizados para melhorar características estéticas do polímero, podendo também afetar fortemente a estabilidade do polímero, agindo como sensibilizantes ou estabilizantes do processo degradativo.

Neste trabalho foi estudada a fotodegradação do policarbonato em presença de diferentes combinações de quatro colorantes e dois estabilizantes, que representam as principais classes destes aditivos utilizados comercialmente, com o objetivo de esclarecer os mecanismos envolvidos na fotodegradação de polímeros em presença de colorantes e estabilizantes.

À partir dos experimentos realizados, verificou-se que o corante ftalocinana de cobre e o pigmento vanadato de bismuto sensibilizam a fotodegradação do policarbonato por mecanismos de troca de energia na forma de estados excitados e por uma possível reação de óxido-redução, respectivamente. Já o pigmento do tipo diazo de condensação estabiliza o policarbonato através de um mecanismo de conversão interna de energia, após o pigmento absorver parte da radiação incidente no material. Possíveis interações entre o corante do tipo antraquinona e o policarbonato também devem ser responsáveis pelas mudanças no mecanismo de degradação do policarbonato. Verificou-se também a existência de interações de sinergia entre o estabilizante Irganox B900 e os colorantes vanadato de bismuto e a antraquinona que retardam os efeitos da fotodegradação no material.

Palavras-chaves: Polímeros, degradação, colorantes, estabilizantes

ABSTRACT:

Degradation has a practical importance in commercial polymers, determining the application and useful lifetime of the polymers.

Several additives incorporated to the polymer during synthesis or processing can significantly change the material stability to the degradation. The stabilizers are incorporated to decrease the rate of the degradative process. On the other hand, the colorants used to improve the esthetics properties can also affect the polymer degradation, decreasing or increasing the polymer stability to the degradation.

In this work the polycarbonate photodegradation was studied with four different combinations of colorants and two stabilizers, which represent the main types of these additives used commercially. The objective was to clarify the mechanisms involved in the polymer photodegradation in presence of colorants and stabilizers.

The experiments showed that the dye Cu-phthalocyanine and the pigment bismuth vanadate accelerate the polycarbonate photodegradation by mechanisms of excited state energy transference and probable oxide-reduction reaction, respectively. On the other hand, the pigment diazo condensation type stabilize the polycarbonate against degradation through a mechanism of internal energy conversion, after the pigment have had absorbed a part of the incident radiation. Probable interactions between the dye anthraquinone type and the polycarbonate may also be responsible by changes in mechanism of degradation in polycarbonate. Synergistic Interactions also were verified between the stabilizer Irganox B900 and the colorants bismuth vanadate and the anthraquinone, which decrease the photodegradation effects in the material.

Key words: polymer, degradation, colorants, stabilizers

ÍNDICE

LISTA DE TABELAS.....	xxiii
LISTA DE FIGURAS.....	xv
INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO I.....	3
1- Cor e Substâncias Utilizadas como Colorantes em Polímeros.....	3
2-Estabilizantes	11
2.1-Absorvedores de Luz Ultravioleta.....	13
2.2-Agentes de Ocultação	14
2.3-Antioxidantes Primários	14
2.4-Antioxidantes Secundários	16
2.5-Desativadores de Metais	17
2.7-Estabilizantes à Luz do Tipo Aminas Estericamente Impedidas.....	19
CAPÍTULO II.....	21
1- Fotodegradação de Polímeros	21
1.2- Fotodegradação do Policarbonato.....	25
2- Efeitos da Presença de Colorantes na Fotodegradação de Polímeros	30
3- Efeitos da Presença de Colorantes na Estabilização de Polímeros	37
4- Características Fotoquímicas e Fotofísicas de Alguns Colorantes.....	38
4.1-Ftalocianinas	38
4.2- Compostos Azo	38
4.3- Antraquinonas	39
4.4- Vanadato de Bismuto	40
CAPÍTULO III.....	41
1-Envelhecimento de Polímeros	41
2-Avaliação dos efeitos da degradação.....	43
2.1- Ensaio mecânicos.....	43
2.1.1- Ensaio de Tração (ASTM 638)	43
2.1.2- Ensaio de resistência ao impacto (ASTM D256- IZOD com entalhe)	43

2.2- Espectroscopia Infravermelho	44
2.3- Índice de Amarelecimento	45
2.4- Microscopia Eletrônica	46
2.5- Colorimetria	46
3- Estudo dos mecanismos de degradação.....	50
3.1- Espectroscopia de Absorção e Emissão Luminosa	50
3.2- Ressonância de Spin Eletrônico (ESR)	51
3.2.1- Princípios da técnica	51
3.2.2- Aplicações da técnica ESR em sistemas poliméricos	56
3.3- Determinação de Hidroperóxidos	57
4- Técnicas auxiliares	58
4.1- Termogravimetria	59
4.2- Análise Dinâmico-Mecânica	59
 CAPÍTULO IV (Experimental)	 61
1- Sistema em Estudo.....	61
2- Preparação de Amostras	63
2.1- Extrusão e Peletização	63
2.2- Moldagem por Injeção	64
3- Envelhecimento Fotoquímico Acelerado	65
4-Avaliação dos Efeitos da Degradação	67
4.1- Ensaio Mecânicos de Resistência ao Impacto.....	67
4.2- Ensaio Mecânicos de Tração.....	67
4.3- Índice de Amarelecimento	67
4.4- Espectroscopia Infravermelho	68
4.5- Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM).....	68
4.6- Colorimetria	68
4.7- Análise de Hidroperóxidos.....	68
5- Estudo dos Mecanismos de Degradação	69
5.1- Espectroscopia UV/visível	69

5.2- Espectroscopia de Fluorescência.....	69
5.3- Ressonância de Spin Eletrônico (ESR)	70
6- Técnicas Auxiliares.....	71
6.1- Análise Termogravimétrica	71
6.2- Análise Dinâmico-Mecânica	72
CAPÍTULO V (Resultados e Discussões).....	73
1- Avaliação dos Efeitos da Degradação.....	73
1.1- Ensaios Mecânicos de Resistência ao Impacto.....	73
1.2- Ensaios Mecânicos de Tração.....	76
1.2.1- Alongamento na Ruptura.....	76
1.2.2- Módulo de Elasticidade	79
1.2.3- Resistência à Tração	80
1.3- Índice de Amarelecimento	81
1.4- Espectroscopia Infravermelho	83
1.5- Colorimetria	85
1.6- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	90
2- Técnicas Auxiliares.....	97
2.1- Análise Termogravimétrica (TGA)	97
2.2- Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)	102
3- Determinação de Mecanismos de Degradação.....	103
3.1- Espectroscopia UV/visível e Espectroscopia de Fluorescência.....	103
3.1.1- Avaliação da Produção de Oxigênio Singlete pelos Colorantes	111
3.2- Análise de Hidroperóxidos.....	115
3.3- Ressonância de Spin Eletrônico.....	120
3.3.1- Análises dos Colorantes na Forma de Pó	120
3.3.2- Análises dos Colorantes em Solução	123
3.3.3- Mecanismos de Oxidação Acompanhados pela Produção de Radicais Nitroxila.....	124
3.3.4- Análise ESR de Corpos de Prova Envelhecidos	132
4- Possíveis Mecanismos de Atuação de Colorantes/Estabilizantes na Fotodegradação do Policarbonato.....	138

CONCLUSÕES.....	143
REFERÊNCIAS.....	145
ANEXOS.....	153

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Colorantes orgânicos do tipo azo.....	7
Tabela 2: Colorantes orgânicos do tipo policíclicos.....	9
Tabela 3: Aditivos utilizados nas formulações com policarbonato.....	61
Tabela 4: Estruturas químicas do policarbonato e dos aditivos utilizados.....	62
Tabela 5: Identificação das amostras.....	63
Tabela 6: Condições utilizadas no processo de extrusão.....	64
Tabela 7: Condições utilizadas no processo de injeção.....	64
Tabela 8: Comparação entre massa molar dos colorantes.....	104

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Ordem de solubilidade de alguns colorantes orgânicos em poliamidas.....	5
Figura 2: Exemplos de colorantes (sais orgânicos) insolúveis para a maioria dos polímeros orgânicos.	5
Figura 3: Estrutura química do negro de fumo.....	10
Figura 4: Configurações típicas de grupos cromogênicos em colorantes poliméricos.....	10
Figura 5: Mecanismo geral de degradação de polímeros.....	12
Figura 6: mecanismo de dissipação de energia luminosa da 2-hidroxibenzofenona.....	13
Figura 7: Estrutura fundamental do antioxidante do tipo fenol estericamente impedido e seu mecanismo de reação com radicais livres do tipo peroxílicos.....	15
Figura 8: Reações dos estabilizantes secundários com hidroperóxidos.....	16
Figura 9: Reações de decomposição de hidroperóxidos catalisada por metais.....	17
Figura 10: Estrutura química de um estabilizante do tipo desativador de metais: a) sem a presença de metais; b) neutralizando a ação catalítica do cobre.....	18
Figura 11: Estrutura química do dibutiliditiocarbamato de níquel.....	19
Figura 12: Representação generalizada do estabilizante do tipo HALS.....	19
Figura 13: Mecanismo de desativação de radicais livres das HALS.....	20
Figura 14: Diagrama simplificado de níveis de energia, caracterizando vias físicas e sítios de transformação químicas de uma molécula orgânica excitada. S_0 , S_1 , S_2 = estados eletrônicos excitados, T_1 , T_2 = estados eletrônicos excitados. Processos: (1) = excitação eletrônica ($h\nu$); (2) = Relaxação de estados singletes de maior energia para o primeiro estado singlete; (3) = fluorescência ($h\nu_f$); (4), (8), (9) e (14) = conversão interna (IC); (5) = relaxação vibracional (VR); (6) = autoindução de estados excitados; (7) e (13) = cruzamento intersistemas (ISC); (10) = fosforescência ($h\nu'_p$); (11) = absorção singlete-triplete (apenas com luz de alta intensidade); (12) = absorção triplete-triplete.....	22
Figura 15: Produtos de reações radiculares: a) ramificação, b) reticulação.....	24
Figura 16: Degradação fotoquímica do policarbonato em comprimentos de onda curtos (≈ 254 nm).....	26
Figura 17: Degradação fotooxidativa do policarbonato em comprimentos de onda longos (≈ 365 nm).....	28
Figura 18: Mecanismo de abertura de anel do policarbonato provocada por $^{\bullet}\text{OH}$ e $^1\text{O}_2$	29
Figura 19: Mecanismo de interação dos colorantes na degradação de polímeros.....	35
Figura 20: Tautomerismo dos colorantes azo para a forma hidrazona.....	39
Figura 21: Diagrama de Cromaticidade.....	48
Figura 22: Representação do Sistema de Coordenadas CIELAB.....	49
Figura 23: Regiões espectrais características de transições eletrônicas e magnéticas.....	52

Figura 24: Separação de níveis de energia magnéticos com a aplicação de um campo magnético	54
Figura 25 : Formação de estrutura hiperfina e espectro de absorção e de primeira derivada correspondentes.....	56
Figura 26: Simulador ambiental (envelhecimento fotoquímico).....	65
Figura 27: Esquema de rotação de lâmpadas.	66
Figura 28: Resistência ao impacto do policarbonato na presença de colorantes e estabilizantes. .	73
Figura 29: Retenção de resistência ao impacto do policarbonato: (■) sem colorantes, (▼) com pigmento vermelho, (▲) com pigmento amarelo, (◇) com corante azul e (○) com corante alaranjado: (a) amostras com colorantes; (b) amostras com colorantes e Irganox B900; (c) amostras com colorantes e Tinuvin 234 e (d) resistência ao impacto no tempo de 3360 horas de envelhecimento.	75
Figura 30: Alongamento na ruptura do policarbonato na presença de colorantes e estabilizantes. .	76
Figura 31: Alongamento na ruptura: (■) sem colorantes, (▼) com pigmento vermelho, (▲) com pigmento amarelo, (◇) com corante azul e (○) com corante alaranjado: (a) amostras com colorantes; (b) amostras com colorantes e Irganox 1076; (c) amostras com colorantes e Tinuvin 234 e (d) alongamento na ruptura no tempo de 768 horas de envelhecimento.....	78
Figura 32: Módulo de elasticidade: (■) sem colorantes, (▼) com pigmento vermelho, (▲) com pigmento amarelo, (◇) com corante azul e (○) com corante alaranjado: (a) amostras com colorantes; (b) amostras com colorantes e Irganox 1076 e (c) amostras com colorantes e Tinuvin 234.....	79
Figura 33: Tensão máxima: (■) sem colorantes, (▼) com pigmento vermelho, (▲) com pigmento amarelo, (◇) com corante azul e (○) com corante alaranjado: (a) amostras com colorantes; (b) amostras com colorantes e Irganox 1076 e (c) amostras com colorantes e Tinuvin 234.....	81
Figura 34: Comparação entre os índice de amarelecimento: (■) PC, (●) PC-natural.	82
Figura 35: Espectros infravermelho do policarbonato com diferentes colorantes.....	83
Figura 36: Espectros infravermelho em diferentes tempos de envelhecimento representados de acordo com a presença de colorantes e estabilizantes – a) PC, b) PCI, c) PCT, d) PCPV, e) PCPVI, f) PCPVT, g) PCCB, h) PCCBI, i) PCCBT, j) PCPA, l) PCPAI, m) PCPAT, n) PCCA, o) PCCAI e p) PCCAT.....	84
Figura 37: Variação das coordenadas de cor em função: - a) da presença dos colorantes e b) do tempo de envelhecimento para as amostras PC.	85
Figura 38: Coordenadas de cor em função do tempo de envelhecimento para as amostras: - a) PC, PCT e PCI, b) PCCA, PCCAT e PCCAI, c) PCCB, PCCBT e PCCBI, d) PCPV, PCPVT e PCPVI e e) PCPA, PCPAT e PCPAI.....	87
Figura 39: Parâmetro ΔE^* com o tempo de envelhecimento nas amostras: (■) sem colorantes, (▼) com pigmento vermelho, (▲) com pigmento amarelo, (◇) com corante azul e (○) com corante alaranjado: (a) amostras com colorantes; (b) amostras com colorantes e Irganox 1076; e (c) amostras com colorantes e Tinuvin 234	89

Figura 40: Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras não envelhecidas.....	91
Figura 41: Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras envelhecidas em 3360 horas com aumento de 100, 800 e 2000 vezes e ângulo de 60° (T60).....	93
Figura 42: Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura em aumentos de 100 e 15000 vezes da região da fratura de corpos de prova de impacto do policarbonato contendo colorantes...	96
Figura 43: Análise termogravimétrica dos colorantes em atmosfera oxidante à taxa de aquecimento de 10 °C/min	98
Figura 44: Curvas termogravimétricas: – a) policarbonato nas taxas de aquecimento de: 5 °C/min (□), 10 °C/min (o) e 15 °C/min (▲); – b) coradas ou pigmentadas, nas taxas de aquecimento de 5 °C/min: PCCB (Δ), PCPV (*), PC (■), PCPA (□) e PCCA (†).....	100
Figura 45: Análise diferencial de conversão por temperatura à taxas de 15 °C/min em função de: a) temperatura: PCPV (A), PCCB (B), PCCA (C), PCPA (D) e PC (E); b) conversão: PC (■), PCPV (†), PCCB (Δ), PCPA (*) e PCCA (o).....	101
Figura 46: Análise Dinâmico-Mecânica – a) módulo de armazenamento, b) módulo de perda c) tangente de delta - (—) sem colorantes, (▼) pigmento vermelho, (Δ) pigmento amarelo, (◇) corante azul e (○) corante alaranjado.	103
Figura 47: Espectros de absorção dos colorantes e de emissão da lâmpada usada no envelhecimento acelerado - a) colorantes, b) pigmento vermelho, c) corante azul, d) pigmento amarelo e e) corante alaranjado.	105
Figura 48: Espectro de absorção na região UV-Visível do estabilizante Tinuvin 234 em solução de hexano.	106
Figura 49: a) espectros de absorção e fluorescência do policarbonato - b) espectros de fluorescência do policarbonato excitado em 272, 282 e 292 nm.....	107
Figura 50: a) espectros de absorção e de fluorescência do pigmento vermelho em clorofórmio em diferentes comprimentos de onda de excitação (340, 500, 515 e 570 nm) sem surfactante e com a adição do surfactante Tween 20 - b) supressão da fluorescência do policarbonato com a adição em concentrações crescentes do pigmento vermelho.....	108
Figura 51: Avaliação do efeito do filtro interno na supressão de fluorescência do policarbonato pelos colorantes: (▼) pigmento vermelho, (◇) corante azul e (○) corante alaranjado – a) capacidade de supressão dos colorantes; b) absorbância dos colorantes no comprimento de onda máximo de emissão de fluorescência do policarbonato (308 nm).....	110
Figura 52: a) Espectros de absorção e fluorescência do corante azul, variando-se a concentração e acrescentando-se até 5% de surfactante (espectros 1, 2 e 3), na concentração de 10 ⁻⁶ mol/L e 10% de surfactante (espectro 4) e na concentração de 10 ⁻⁷ mol/L e 10% de surfactante (espectro 5).....	111
Figura 53: Análise da produção de oxigênio singlete: a) Espectros de fluorescência do corante azul, variando-se o comprimento de onda de excitação e presença de triptofano – c) Espectros de fluorescência do triptofano em solução contendo o corante azul em diferentes tempos de exposição à radiação produzida pela lâmpada utilizada no envelhecimento acelerado.	112

Figura 54: a) Espectros de absorção e fluorescência do corante alaranjado sem surfactante e excitação em diferentes comprimentos de onda (1,2,3 e 4) e com surfactante e excitado em comprimentos de onda de 380, 400, 420 e 440 nm – b) Espectros de fluorescência do corante alaranjado, variando-se o comprimento de onda de excitação e presença de triptofano. – c) Espectros do triptofano em solução contendo o corante alaranjado em diferentes tempos de exposição à radiação produzida pela lâmpada utilizada no envelhecimento acelerado.	114
Figura 55: a) – Espectros de absorção das soluções utilizadas para a confecção da curva de calibração com quantidades de peróxido de hidrogênio variando de $0,2663 \times 10^{-7}$ a $2,1303 \times 10^{-7}$ mol, b) – Curva de calibração obtida à partir das absorbâncias a 420 nm das soluções de peróxido de hidrogênio.	116
Figura 56: Espectros de absorção de amostras nos tempos de envelhecimento de 0, 288 e 4056 horas, a) – policarbonato com o corante azul e b) – policarbonato com o pigmento vermelho.	117
Figura 57: Teor de hidroperóxidos: (a) amostras com colorantes: (■) PC, (▼) PCPV, (▲) PCPA, (◇) PCCB e (○) PCCA; (b) amostras com colorantes e Irganox B900: (■) PCI, (▼) PCPVI, (▲) PCPAI, (◇) PCCBI e (○) PCCAI e amostras com colorantes e Tinuvin 234: (c) (■) PCT, (▼) PCPVT, (▲) PCPAT, (◇) PCCBT e (○) PCCAT.	117
Figura 58: Espectro da cavidade ressonante vazia	120
Figura 59: Espectros ESR dos colorantes azul e vermelho: (a) corante azul (campo baixo); (b) corante azul (campo alto); (c) pigmento vermelho (campo baixo) e (d) pigmento vermelho (campo alto).	121
Figura 60: Espectros ESR do pigmento vermelho na forma de pó em temperaturas crescentes de 30 a 230 °C	122
Figura 61: Espectros ESR – (a) Pigmento amarelo; (b) corante alaranjado	123
Figura 62: Espectros ESR dos colorantes em solução de clorofórmio: (a) corante azul; (b) pigmento vermelho; (c) pigmento amarelo; (d) corante alaranjado	124
Figura 63: Reação de formação de radical nitroxila no 2,2,6,6-tetrametil-4-piperidona (TEMP) ...	125
Figura 64: Estrutura química do sebacato de Bis (2,2,6,6,-tetrametil-4-piperidil) (TINUVIN 770)..	125
Figura 65: Espectros ESR da solução de TINUVIN 770 em diferentes tempos (h) de irradiação com luz UV	126
Figura 66: Espectros ESR das soluções dos colorantes contendo TINUVIN 770 em 0, 0,5, 2,5 e 4,5 horas de exposição à radiação UV – (a) corante alaranjado; (b) corante azul; (c) pigmento amarelo e (d) pigmento vermelho	127
Figura 67: Espectros ESR das soluções dos pigmentos contendo azida de sódio em 0, 0,5, 2,5, 4,5 e 6 horas de exposição à radiação UV – (a) pigmento amarelo; (b) pigmento vermelho	128
Figura 68: Espectros ESR da solução de policarbonato contendo TINUVIN 770 em 0, 0,5, 2,5, 4,5 e 6 horas de exposição à radiação UV	130
Figura 69: Reação de formação de radical livre no policarbonato em comprimentos de onda acima de 280 nm	130

Figura 70: Espectros ESR das soluções dos colorantes e policarbonato contendo TINUVIN 770 em 0, 0,5, 2,5, 4,5 e 6 horas de exposição à radiação UV – (a) corante alaranjado; (b) corante azul; (c) pigmento amarelo e (d) pigmento vermelho.....	131
Figura 71: Espectro ESR do policarbonato processado com o corante azul.....	133
Figura 72: Espectros ESR do Policarbonato processado com colorantes em tempos de envelhecimento de 0, 288, 768 e 4056 horas: a) sem colorantes, b) corante alaranjado, c) corante azul, d) pigmento amarelo e e) pigmento vermelho	134
Figura 73: Espectros ESR do Policarbonato processado com colorantes e o estabilizante Irganox 1076 em tempos de envelhecimento de 0, 288, 768 e 4056 horas: a) sem colorantes, b) corante alaranjado, c) corante azul, d) pigmento amarelo e e) pigmento vermelho.....	135
Figura 74: Mecanismo de desativação de radicais livres do estabilizante Irganox 1076.	136
Figura 75: Espectros ESR do Policarbonato processado com colorantes e o estabilizante Tinuvin234 em tempos de envelhecimento de 0, 288, 768 e 4056 horas: a) sem colorantes, b) corante alaranjado, c) corante azul, d) pigmento amarelo e e) pigmento vermelho.....	137

INTRODUÇÃO

Em polímeros utilizados em aplicações comerciais sempre são incorporados aditivos com as mais diversas finalidades, como melhorar propriedades mecânicas¹, retardar a combustão², impedir o acúmulo de cargas eletrostáticas³, alterar o grau de cristalinidade do polímero⁴, promover e controlar as reações de síntese⁵, etc. Muitos destes aditivos além de desempenhar as funções que lhes são atribuídas também podem afetar diretamente a estabilidade do polímero frente à degradação⁶.

No caso específico dos estabilizantes, a função é exatamente aumentar a estabilidade do polímero quando em exposição a condições que promovem a degradação, que vão desde a síntese, processamento até a aplicação final⁷. Já os colorantes têm a função de melhorar propriedades estéticas do material. Porém, em muitos casos, os colorantes são capazes de influenciar drasticamente a estabilidade do polímero, podendo acelerar ou retardar o processo degradativo⁶.

Apesar da importância prática deste assunto, muitos fenômenos envolvendo a estabilidade de polímeros contendo colorantes ou sistemas colorantes-estabilizantes ainda não foram totalmente esclarecidos⁶.

Este trabalho teve como objetivo central o estudo dos efeitos de alguns sistemas de colorantes e estabilizantes sobre a fotodegradação do policarbonato, procurando obter subsídios para a melhor compreensão da influência destes aditivos no mecanismo de fotodegradação de polímeros.

A fotodegradação do policarbonato apresenta aspectos interessantes pelo fato deste polímero ter cromóforos intrínsecos na estrutura química e ser degradado diretamente pela radiação UV, além de ser amorfo, o que minimiza a propagação de variáveis em estudo durante o processo de envelhecimento e a incorporação dos aditivos⁸.

Os colorantes foram escolhidos de forma a representarem as classes dos policíclicos, dos azo, dos inorgânicos e dos complexos metálicos, sendo que dois são pigmentos e dois são corantes. Já os estabilizantes representam a classe dos absorvedores de luz UV e dos fenóis impedidos estericamente.

O conteúdo desta tese está dividido em 5 capítulos:

- Capítulo I: descreve as características dos diferentes tipos de colorantes e estabilizantes utilizados em polímeros, assim como os mecanismos de atuação dos estabilizantes nos polímeros.
- Capítulo II: apresenta os mecanismos mais aceitos para explicar a fotodegradação de polímeros e a influência dos colorantes nestes mecanismos.
- Capítulo III: aborda as técnicas adotadas para o acompanhamento e estudo de mecanismos da degradação de polímeros adotadas neste trabalho.
- Capítulo IV: descreve a metodologia empregada para a preparação das amostras, envelhecimento acelerado, caracterização e acompanhamento da fotodegradação e estudo dos mecanismos envolvidos na fotodegradação das amostras .
- Capítulo V: reserva-se à apresentação e discussão dos resultados e conclusões do trabalho.

A carência de estudos sobre a influência dos colorantes na fotodegradação de polímeros, a falta de compreensão de muitos fenômenos envolvendo a interação dos colorantes com os polímeros e com os estabilizantes presentes em sistemas poliméricos e a importância prática de se conhecer melhor estes assuntos foram as razões que motivaram a realização deste trabalho. O desenvolvimento do estudo utilizando-se o policarbonato com várias combinações de quatro colorantes e dois estabilizantes teve como objetivo, além de conhecer melhor os fenômenos e propor mecanismos para explicar a fotodegradação do policarbonato na presença destes aditivos, procurou também dar subsídios para a compreensão de fenômenos e mecanismos envolvendo outros sistemas poliméricos contendo colorantes e estabilizantes.

CAPÍTULO I

COLORANTES E ESTABILIZANTES

1- Cor e Substâncias Utilizadas como Colorantes em Polímeros

A cor, resultante de estímulos luminosos ópticos e interpretações de nosso cérebro, está intimamente ligada às emoções e desde tempos remotos tem causado fascínio ao homem. A presença de pinturas pré-históricas em cavernas e a utilização de tingimento corporal em rituais de tribos antigas mostram que a cor já tinha grande importância no registro e expressão cultural humana. Nesta época já se sabia que as diferenças entre as cores e suas tonalidades poderiam ser obtidas por meio da adição de diferentes metais em substâncias contendo grupos cromóforos. Muitos dos corantes primitivos foram utilizados como artefatos de luxo⁶.

A percepção de cor que temos quando observamos uma superfície colorida iluminada têm sua origem na interação entre o material colorido e a luz visível incidente, que corresponde à radiação eletromagnética com comprimento de onda entre 400 a 700 nm. O processo físico que resulta desta interação pode ser dividida em alguns processos elementares⁹:

- Os fótons incidentes colidem com moléculas do corante ou com as partículas do pigmento e são absorvidos.
- Os fótons incidentes colidem com partículas do pigmento e são espalhados.
- Os fótons incidentes passam através do material e são espalhados ou absorvidos pelo substrato.

As propriedades ópticas dos materiais são, assim, definidas pela sua capacidade de absorção e espalhamento^{9,10}.

Em polímeros, os aditivos utilizados para conferir cor são denominados colorantes e, geralmente, são classificados como pigmentos e corantes, apesar

destes dois termos em muitas situações serem considerados sinônimos. A diferença básica entre pigmentos e corantes está no tamanho de partícula e solubilidade na matriz polimérica. Os pigmentos possuem, no geral, tamanho de partícula grande e são insolúveis no polímero, enquanto que corantes são moléculas solúveis no polímero^{6,12,13}.

Pigmentos brancos têm uma capacidade de absorção muito pequena em comparação à capacidade de espalhamento. Pigmentos pretos, por outro lado, possuem um comportamento oposto, sua capacidade de espalhamento é bem menor que sua capacidade de absorção. Pigmentos coloridos são seletivos à luz visível, sendo que a efetividade dos processos de absorção ou espalhamento depende do comprimento de onda da luz incidente^{10,13}.

A solubilidade de um determinado colorante pode ser determinada pela presença de certos grupos químicos na estrutura do composto e que podem ocasionar as diferenciações entre pigmentos e corantes. Em muitos casos, um colorante pode atuar como pigmento para um determinado polímero e como corante para outro. Isto ocorre porque a solubilidade depende diretamente da interação existente entre as moléculas do colorante e do polímero. Grupos substituintes, tais como alquila de cadeia longa aumentam a solubilidade de colorantes utilizados em poliolefinas; grupos alcoquixila, alquilamino e carbonamida tendem a aumentar a solubilidade do colorante em poliésteres e poliamidas. A presença de carbonamida, nitro ou cloro em pigmentos azo e de hétero átomos, especialmente nitrogênio e em menor extensão cloro e bromo para pigmentos policíclicos, tendem a tornar o pigmento insolúvel em matrizes hidrofóbicas^{9,11}. A Figura 1 apresenta uma sequência de colorantes em ordem crescente de solubilidade em poliamidas, onde se nota o efeito dos grupos químicos na solubilização.

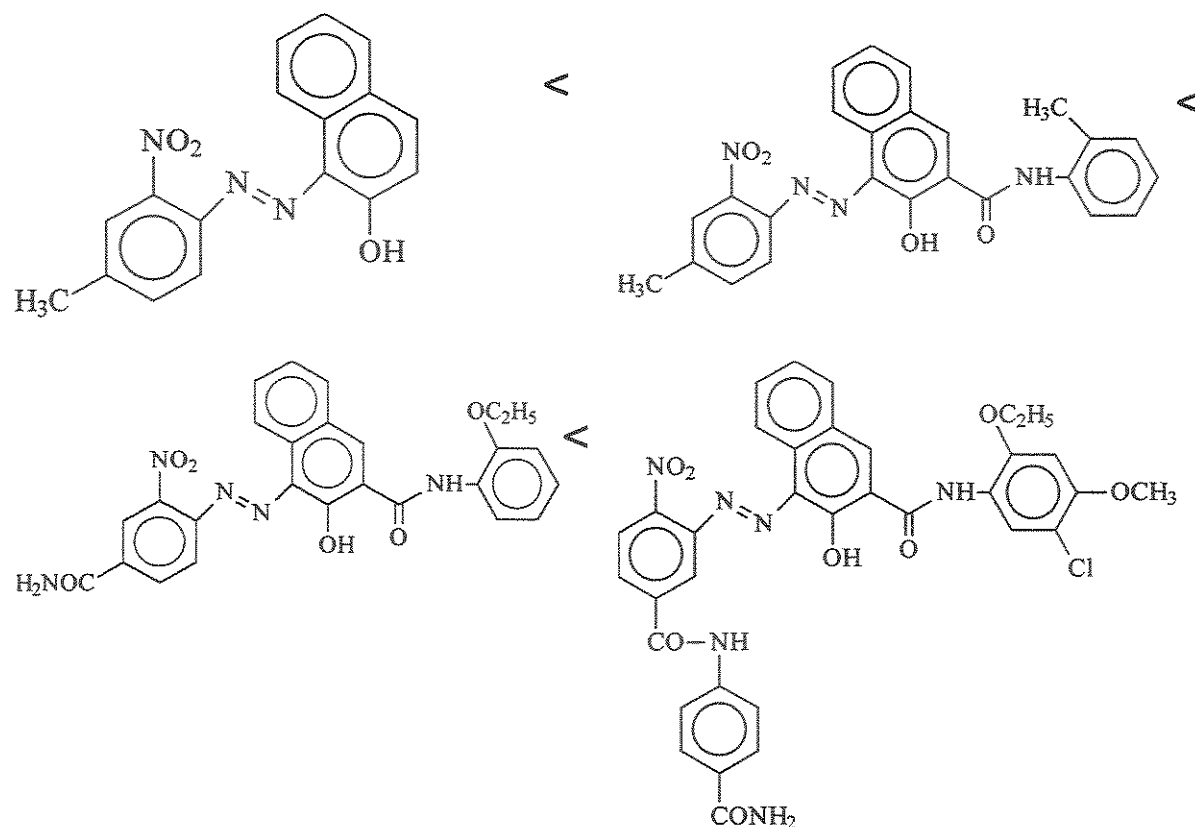


Figura 1: Ordem de solubilidade de alguns colorantes orgânicos em poliamidas.

Algumas modificações químicas são capazes de transformar corantes em pigmentos. Corantes do tipo azo contendo grupos sulfônicos e carboxílicos transformam-se em pigmentos através de reações de precipitação com sais de metais alcalinos terrosos, tais como cálcio, bário, estrôncio e magnésio^{9,11} (figura 2).

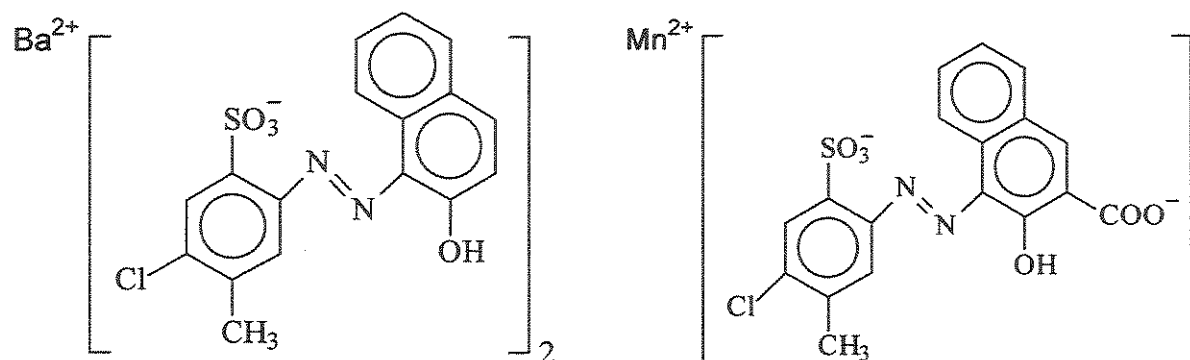


Figura 2: Exemplos de colorantes (sais orgânicos) insolúveis na maioria dos polímeros orgânicos.

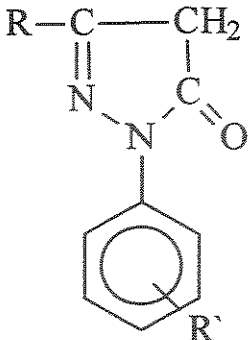
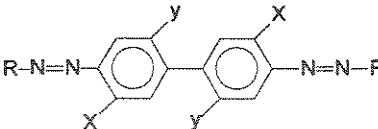
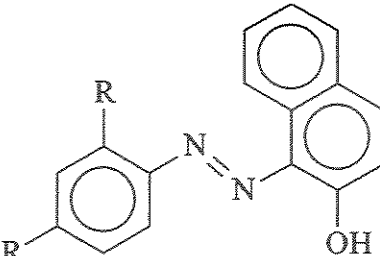
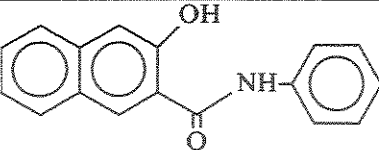
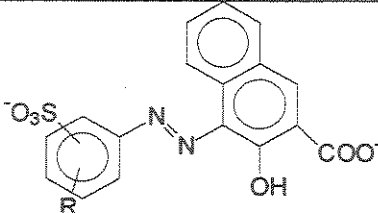
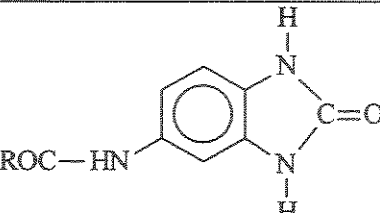
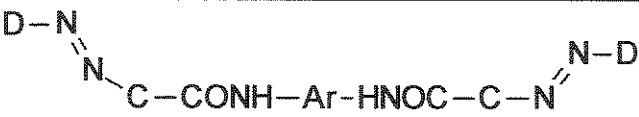
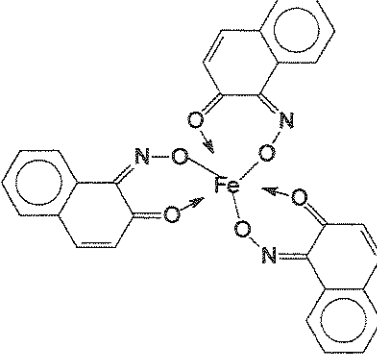
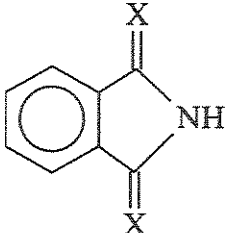
No sentido da aplicação, ambos pigmentos e corantes apresentam vantagens e desvantagens. Os corantes não são abrasivos, mostram alta capacidade de absorção luminosa e permitem que o polímero não perca sua transparência, quando apresentar esta propriedade. Porém, a mesma solubilidade confere aos corantes a capacidade de migrar para a superfície do material, causando mudanças na coloração do produto e, ainda, podem sublimar e apresentar toxicidade. O preço dos corantes normalmente é mais alto que dos pigmentos. Já os pigmentos não migram, não sublimam, são mais baratos e apresentam baixa toxicidade; porém são geralmente abrasivos, difíceis de dispersar e quando incorporados, tornam o material opaco¹¹.

Uma outra classificação dos colorantes pode ser feita com relação à estrutura química. Neste caso, os colorantes são subdivididos em orgânicos e inorgânicos¹¹.

Para que um composto orgânico apresente cor é preciso que a sua molécula apresente estrutura química passível de deslocalizações eletrônicas, capazes de absorver radiações eletromagnéticas na região visível do espectro. Para o composto orgânico colorido ser utilizado como colorante para polímeros, ele deve apresentar características como estabilidade térmica, química e mecânica; enfim ser estável nas condições normalmente empregadas no processamento do polímero¹⁴. Duas estruturas básicas definem os principais grupos de colorantes orgânicos: os do tipo Azo e os Policíclicos.

Os colorantes do tipo Azo têm em comum o grupo (-N=N-) ou derivados deste e são subdivididos em monoazo, diazo, β -Naftol, Naftol AS, azo toners, benzomidazol, diazo de condensação, azo complexados com metais e isoindolinona/isoindolina, cujas estruturas estão apresentadas na Tabela 1⁹.

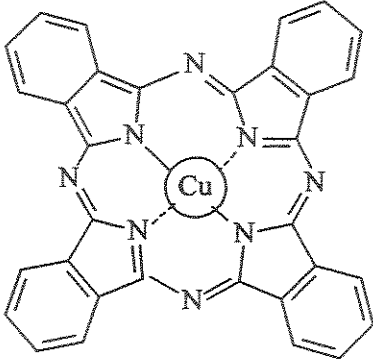
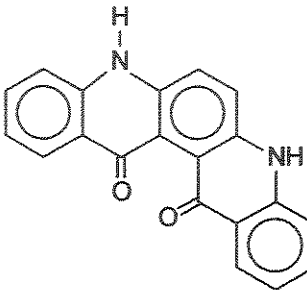
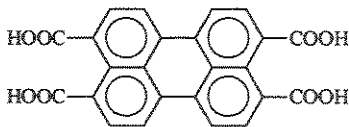
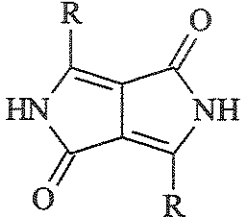
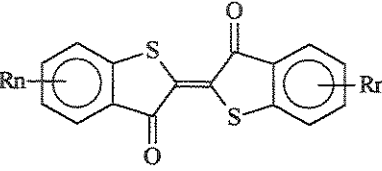
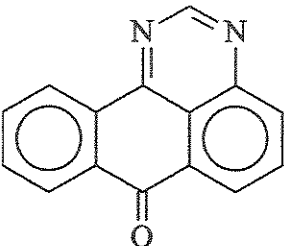
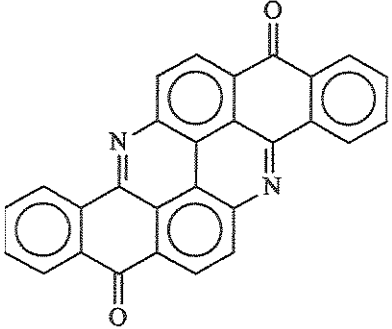
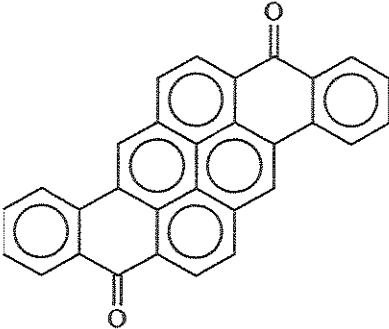
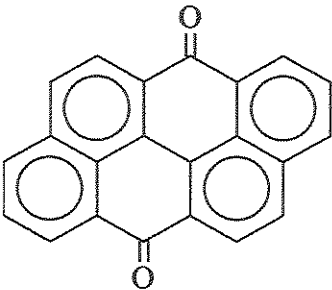
Tabela 1: Colorantes orgânicos do tipo azo seus derivados⁹.

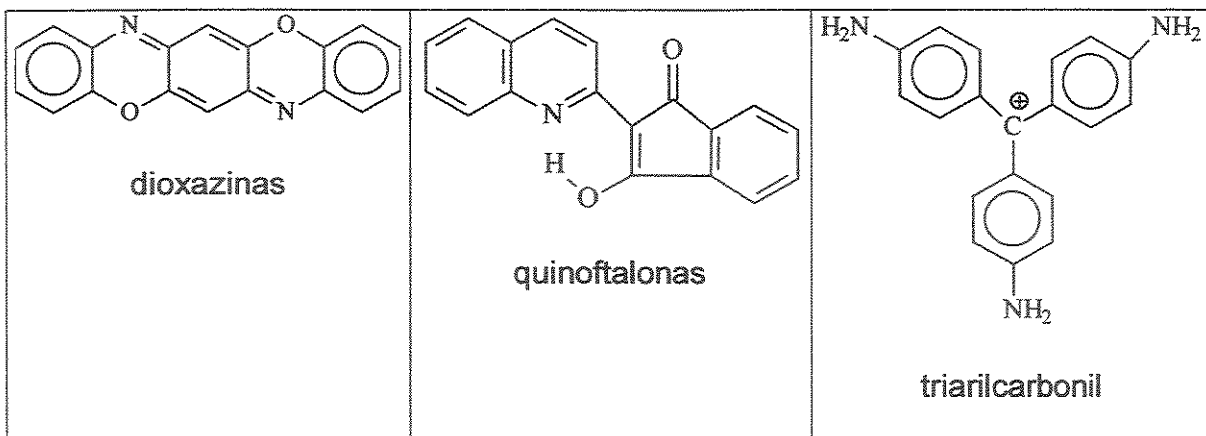
 <p>derivado monoazo</p>	 <p>diazo</p>	 <p>β-Naftol</p>
 <p>Naftol AS</p>	 <p>azo toners</p>	 <p>benzoimidazol</p>
 <p>diazo de condensação</p>		
 <p>derivado azo complexado com metal</p>	 <p>isoindolinona/isoindolina</p>	

Os colorantes orgânicos policíclicos são caracterizados por sistemas de anéis aromáticos condensados ou heterocíclicos e são subdivididos em

ftalocianinas, quinacridonas, perilenos e perilonas, dicetopirróis e pirróis, tioíndico, antrapirimidinas, flavantronas, pirantronas, antrantonas, dioxazinas, quinoftalonas e triarilcarbonil⁹. A Tabela 2 apresenta as estruturas gerais destes grupos.

Tabela 2: Colorantes orgânicos do tipo policíclicos⁹.

 <p>ftalocianinas</p>	 <p>quinacridonas</p>	 <p>perilenos</p>
 <p>dicetopirróis</p>	 <p>tioíndico</p>	 <p>antrapirimidinas</p>
 <p>flavantronas</p>	 <p>pirantronas</p>	 <p>antrantonas</p>



Na classe dos colorantes inorgânicos, a alta estabilidade química e o alto poder de tingimento são propriedades comuns entre estes aditivos que possuem uma aplicação muito extensa e frequentemente são combinados com colorantes orgânicos. A reologia da mistura polímero/colorante inorgânico é normalmente uma vantagem em relação à maioria dos colorantes orgânicos em condições de processamento comparáveis. Uma das desvantagens dos colorantes inorgânicos é a limitação colorística. A gama de cores conseguida apenas com colorantes inorgânicos é muito limitada¹⁰.

Os colorantes inorgânicos são representados principalmente por complexos de metais de transição. Apesar de quase todos os metais de transição serem capazes de formar substâncias coloridas, nem todas podem ser utilizadas como colorantes. Mesmo os tradicionalmente utilizados podem apresentar problemas de aplicação, como fotoatividade ou fotodescoloração em determinadas situações. Como representantes dos pigmentos coloridos podemos citar compostos contendo molibdênio, cádmio, ferro, cromo, cobalto e níquel¹⁰.

Dentre os pigmentos inorgânicos não coloridos mais utilizados destacam-se o óxido de titânio (branco) e o negro de fumo (preto). O negro de fumo é um dos aditivos mais usados em polímeros. Formado da combustão incompleta de uma variedade de substâncias orgânicas, normalmente gás ou óleo, o negro de fumo encontra-se no mercado em diferentes granulometrias. Este pigmento é considerado um material policristalino e sua interação com a matriz do polímero

depende muito da natureza dos grupos químicos encontrados em sua superfície, tais como quinonas, fenóis, carboxifenóis, lactonas, etc^{12,13,15} (Figura 3).

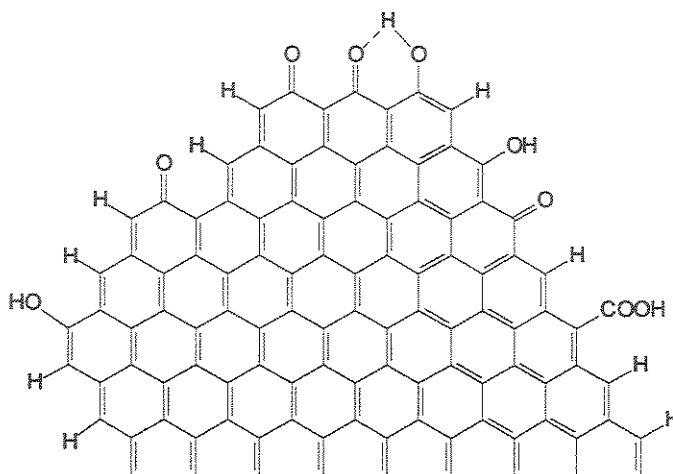


Figura 3: Estrutura química do negro de fumo¹².

Uma nova classe de materiais, denominados colorantes poliméricos, também têm sido recentemente produzida e com reconhecida aplicabilidade como uma alternativa para os métodos clássicos de coloração. Os colorantes poliméricos são polímeros que possuem grupos cromogênicos incorporados na cadeia. O motivo do desenvolvimento de colorantes poliméricos é cobrir deficiências particulares dos corantes e pigmentos, como migração, sublimação, natureza sólida, custo e toxicidade¹⁶. A Figura 4 ilustra algumas configurações de grupos cromogênicos na cadeia do polímero.

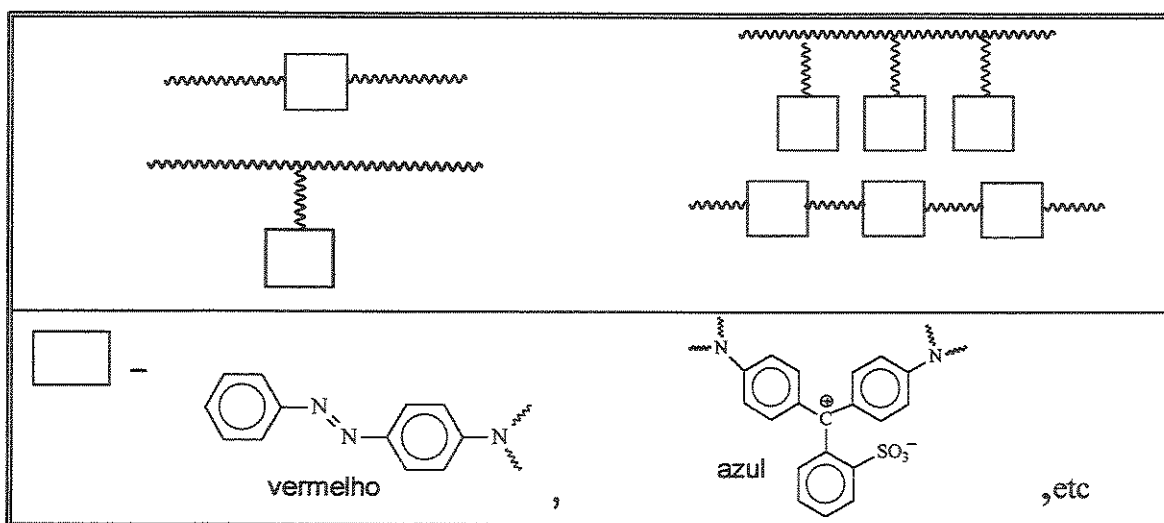


Figura 4: Configurações típicas de grupos cromogênicos em colorantes poliméricos¹⁶.

2-Estabilizantes

O termo estabilizante é usado para classificar os aditivos empregados em sistemas poliméricos, cuja finalidade é proteger o material contra agentes químicos ou físicos capazes de provocar ou acelerar reações químicas na cadeia polimérica, que conduzem a alterações de propriedades e afetam o desempenho e a vida útil do material^{17,18}.

A ação dos estabilizantes na prevenção ou controle dos processos responsáveis pelas alterações de propriedades que caracterizam a degradação do material podem ser realizadas em etapas como a síntese, o processamento ou durante a aplicação prática do polímero⁷.

Para compreender a forma de atuação e a correspondente classificação dos diversos estabilizantes empregados comercialmente na indústria para a estabilização de polímeros, um pré-requisito é ter conhecimento dos mecanismos envolvidos na degradação dos polímeros. O mecanismo mais aceito para explicar a degradação de polímeros é a propagação de reações oxidativas iniciadas pela formação de radicais livres no material após a absorção de alguma forma de energia, como a térmica, luminosa ou mecânica. Na figura 5 é apresentado um esquema que ilustra o mecanismo geral de degradação dos polímeros¹⁹. Neste mecanismo, após o polímero (PH) absorver energia, ocorre a formação de um radical livre na cadeia polimérica (P^{\bullet}), decorrente de uma cisão homolítica de ligação que pode ser de uma ligação interna da cadeia, de um grupo lateral ou de uma ligação entre um átomo de carbono e um átomo de hidrogênio. Na presença de oxigênio, os macroradicais livres P^{\bullet} podem formar radicais peroxílicos (POO^{\bullet}), capazes de reagir com outra cadeia polimérica gerando hidroperóxidos ($POOH$) e novos radicais P^{\bullet} , reativando o ciclo degradativo. Os hidroperóxidos $POOH$, por sua vez, podem se decompor e formar radicais hidroxílicos (HO^{\bullet}) e alcoxílicos (PO^{\bullet}), também reativos e capazes de reagir com uma outra cadeia polimérica e gerar novos radicais P^{\bullet} ¹⁹.

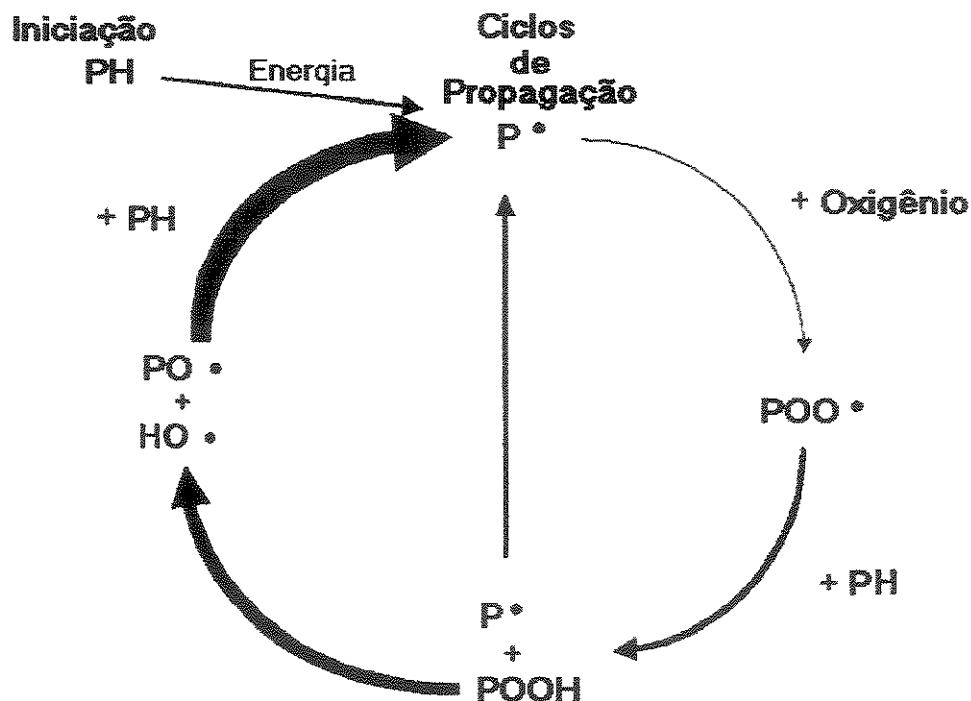


Figura 5: Mecanismo geral de degradação de polímeros¹⁹.

Os estabilizantes têm a propriedade de interagir em algumas etapas específicas do ciclo degradativo, bloqueando ou diminuindo a velocidade da sequência de reações oxidativas. De acordo com as etapas do ciclo degradativo em que os estabilizantes atuam e a forma de atuação, os estabilizantes podem ser divididos em seis classes principais^{7,20}:

- Absorvedores de luz ultravioleta (UV).
- Agentes de ocultação.
- Antioxidantes primários.
- Antioxidantes secundários e desativadores de metais.
- Dissipadores de estado excitado.
- Estabilizantes à luz do tipo aminas estericamente impedidas ou aminas estericamente bloqueadas (HALS).

2.1-Absorvedores de Luz Ultravioleta

Com grande aplicação na indústria, os absorvedores de luz ultravioleta (UV) constituem-se em uma forma para controlar processos fotooxidativos de polímeros. O mecanismo envolvido consiste na absorção de luz ultravioleta capaz de promover processos degradativos e sua dissipação na forma de energia vibracional (térmica). Portanto, os absorvedores de luz UV atuam na primeira etapa do ciclo degradativo que é a formação de radicais livres na cadeia polimérica. Estes estabilizantes são seletivos para processos degradativos provocados por energia luminosa, sobretudo durante a aplicação prática do material, não apresentando nenhuma proteção contra a degradação provocada por energia térmica ou mecânica. A maior desvantagem dos absorvedores de UV é a pouca eficiência em proteger materiais com pequena espessura (< 50 microns) tais como filmes e fibras. A atividade dos absorvedores de UV segue a lei de Lambert-Beer. Assim sua capacidade de absorver luz UV aumenta em função da concentração do absorvedor, do caminho óptico e do coeficiente de extinção molar²⁰.

A figura 6 ilustra o mecanismo pelo qual a 2-hidroxibenzofenona, um absorvedor típico de UV, dissipa a energia luminosa.

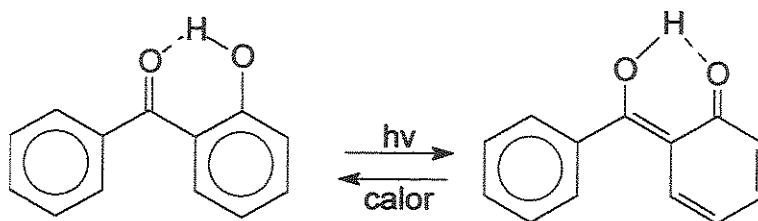


Figura 6: Mecanismo de dissipação de energia luminosa da 2-hidroxibenzofenona.

Um absorvedor de UV ideal deve absorver luz na região de 290 a 400 nm e apresentar alto coeficiente de extinção molar (ϵ). Absorvendo nesta região, o estabilizante é capaz de atuar sobre a luz proveniente do Sol, sem afetar a coloração do polímero^{21,22}.

2.2-Agentes de Ocultação

Uma forma de estabilizar polímeros contra a fotodegradação na etapa de incidência de energia luminosa é mediante o emprego de agentes de ocultação. Os agentes de ocultação são pigmentos que quando incorporados ao polímero evitam que a radiação ultravioleta penetre no interior do material, provocando reações fotooxidativas⁷.

São conhecidos como agentes de ocultação eficazes, os pigmentos brancos e os pretos, sendo que a forma de atuação destes é bem distinta. Os pigmentos brancos refletem grande parte da luz incidente, diminuindo com isto a absorção luminosa do material. Já os pigmentos pretos como o negro de fumo são capazes de absorver grande parte da energia luminosa e converte-la em energia térmica, com energia insuficiente para provocar a degradação do material. Geralmente os pigmentos de cor escura são mais eficazes do que os de cor clara^{12,13}.

2.3-Antioxidantes Primários

O mecanismo de ação dos antioxidantes primários é caracterizado pela interceptação dos radicais livres (POO^\bullet , PO^\bullet , P^\bullet , etc) gerados em diversas etapas do ciclo degradativo, antes que eles possam reagir com outras cadeias poliméricas e propagar a degradação do material²³.

Os principais representantes desta classe de estabilizantes são os do tipo fenol impedido estericamente e algumas aminas aromáticas. Os antioxidantes fenólicos atuam como doadores de hidrogênio ou desativadores de radicais livres por meio de reações de adição ou transferência de elétrons. Os antioxidantes fenólicos apresentam eficiência comprovada como estabilizantes de processo e estabilizantes térmicos a longo prazo. Entretanto, também podem atuar como fotoestabilizantes, apesar de que neste caso a eficiência normalmente é baixa. Para aumentar o desempenho destes estabilizantes é comum combiná-los com outros tipos de estabilizantes como absorvedores de luz ultravioleta, antioxidantes

secundários e estabilizantes à luz do tipo aminas estericamente impedidas (HALS)^{23,24,25}.

A estrutura química geral deste estabilizante e seu mecanismo de atuação são ilustrados na figura 7:

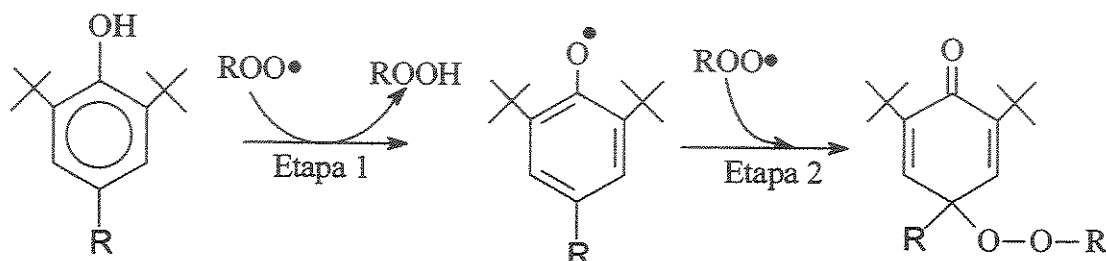


Figura 7: Estrutura fundamental do antioxidante do tipo fenol estericamente impedido e seu mecanismo de reação com radicais livres do tipo peroxílicos¹⁹.

A diferenciação dos inúmeros compostos deste tipo de estabilizante é dada principalmente pela composição do grupo R. Este grupo controla a interação do estabilizante com o polímero e determina propriedades que afetam diretamente o desempenho do antioxidante, como a evaporação e a difusão deste na matriz polimérica¹⁹.

No mecanismo de estabilização, duas etapas caracterizam sua atuação. Na primeira, o antioxidante transfere um hidrogênio para a espécie radicalar, regenerando a estabilidade da cadeia polimérica ou transformando os radicais oxigenados em produtos mais estáveis como álcoois e cetonas. No caso dos radicais peroxílicos, o produto desta primeira etapa de estabilização é um hidroperóxido que de acordo com o ciclo degradativo de polímeros (figura 5) pode gerar outros radicais. Por este motivo a combinação dos antioxidantes fenólicos com outros estabilizantes capazes de decompor hidroperóxidos normalmente apresentam bons resultados na estabilização. Na segunda etapa do mecanismo, uma espécie radicalar, como por exemplo um radical peroxílico, reage através de adição ao estabilizante, neutralizando definitivamente sua ação, podendo levar também à formação de produtos estáveis ou hidroperóxidos, a exemplo do que acontece na etapa 1.

2.4-Antioxidantes Secundários

Os chamados antioxidantes secundários são conhecidos por serem efetivos na estabilização de polímeros, principalmente durante o processamento e apresentam um excelente desempenho quando combinados com antioxidantes primários, sendo este o motivo da denominação secundários²⁶.

Em termos de benefícios práticos ao polímero, a utilização dos antioxidantes secundários resulta na redução do amarelecimento e da perda de propriedades mecânicas após o processamento^{27,28}.

O principal mecanismo de atuação destes estabilizantes é a decomposição de hidroperóxidos em substâncias inertes como álcoois e cetonas, sendo por este motivo também conhecidos como decompositores de hidroperóxidos. Os fosfitos e fosfonitos são os principais representantes desta classe de aditivos. Alguns tioéteres e tioésteres também são utilizados, porém em menor escala. Outros produtos à base de tiocarbonatos de zinco e níquel, tiofosfatos e mercaptobenzotiazóis também encontram aplicações como estabilizantes secundários, apesar de que neste caso o uso é bem mais restrito¹⁹.

Na figura 8 são ilustradas as reações dos antioxidantes secundários à base de fosfito e tioéteres com os hidroperóxidos.

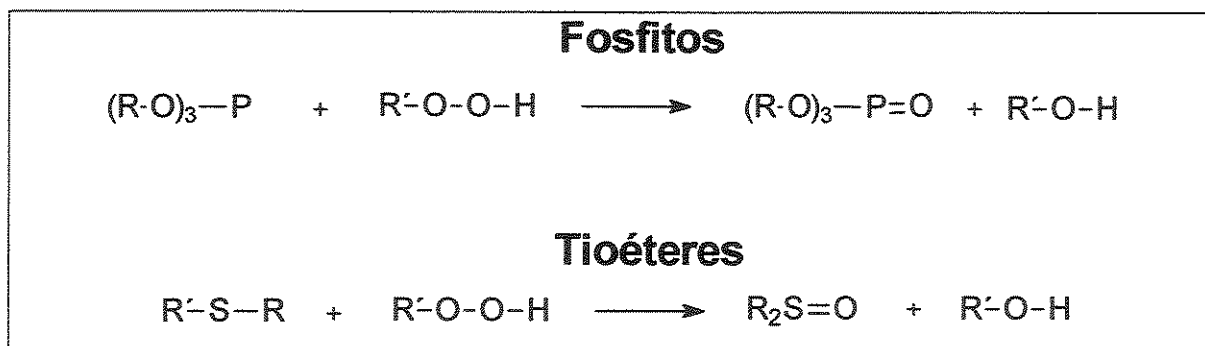


Figura 8: Reações dos estabilizantes secundários com hidroperóxidos¹⁹.

Dois fatores são considerados como os responsáveis pela sinergia entre os antioxidantes primários e secundários. O primeiro fator é a atividade conjunta dos dois tipos de estabilizantes, em que a desativação de radicais livres por parte dos antioxidantes primários e a decomposição de hidroperóxidos provida pelos antioxidantes secundários acabam por bloquear os vários intermediários do ciclo

degradativo dos polímeros (figura 5) responsáveis pela propagação do processo oxidativo. O outro fator é a capacidade dos antioxidantes secundários em decompor os hidroperóxidos, formados nas moléculas dos antioxidantes primários durante a segunda etapa do mecanismo de atuação destes estabilizantes, regenerando assim, a capacidade dos antioxidantes primários na desativação de radicais livres^{19,24}.

2.5-Desativadores de Metais

A presença de contaminantes metálicos provenientes dos mais diversos aditivos usados nos polímeros ou das várias etapas de processamento e a exposição que o material é submetido desde a sua síntese até a aplicação final é considerada como um dos fatores importantes que induzem ou aceleram a degradação de materiais poliméricos, principalmente naqueles que não apresentam cromóforos inerentes na estrutura molecular, como é o caso das poliolefinas²⁷.

O principal mecanismo atribuído aos metais na degradação de polímeros é a catálise de reações de decomposição de hidroperóxidos em radicais livres que ativam o ciclo degradativo dos polímeros (figura 5). As reações envolvidas neste processo são ilustradas na figura 9.

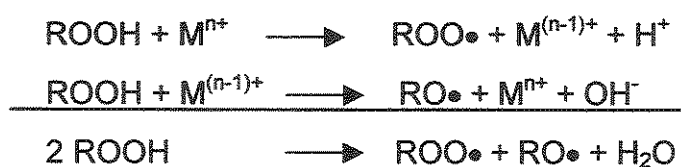


Figura 9: Reações de decomposição de hidroperóxidos catalisada por metais²⁷.

De um modo geral, o cobre é um bom catalisador da decomposição de hidroperóxidos em radicais alcóxílicos e peroxílicos, o que gera problemas de aplicação quando alguns tipos de polímeros são utilizados em contato direto com este metal, como por exemplo no revestimento de fios condutores com poliolefinas ou quando este metal está presente na forma de impurezas no polímero. Metais cuja a energia necessária para a mudança de valência é baixa, normalmente são

bons decompositores de hidroperóxidos. Além do cobre nesta categoria também podem ser incluídos o ferro, o cobalto, o manganês, o cério e o vanádio²⁷.

A ação dos estabilizantes denominados desativadores de metais consiste na reação com os metais presentes no material através da formação de um complexo metálico, neutralizando sua função catalítica. Esta classe de estabilizantes é representada principalmente por derivados de hidrazina e hidrazona. A figura 10 ilustra a estrutura química de um destes estabilizantes antes e após a formação do complexo com o cobre²⁷.

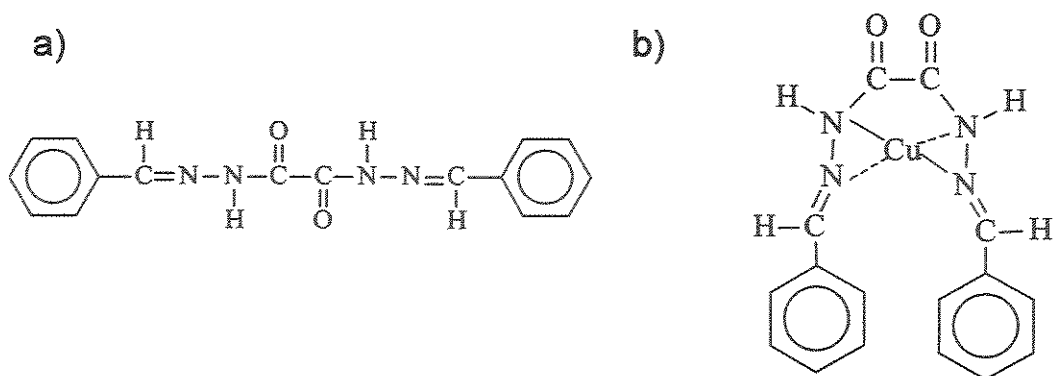


Figura 10: Estrutura química de um estabilizante do tipo desativador de metais: a) sem a presença de metais; b) complexando o cobre²⁷.

Devido ao fato destes estabilizantes atuarem diretamente na etapa de decomposição de hidroperóxidos no ciclo degradativo dos polímeros (figura 5), muitas vezes são denominados também como antioxidantes secundários, apesar do mecanismo de atuação ser bastante distinto dos estabilizantes do tipo antioxidantes secundários descritos anteriormente.

2.6-Dissipadores de Estados Excitados

Na fotooxidação de polímeros, a etapa inicial do processo é caracterizada pela absorção de energia luminosa e a formação de radicais livres na cadeia polimérica (figura 5). De acordo com os princípios da fotoquímica, a formação dos radicais livres é precedida pela formação de um estado excitado instável em um grupo da cadeia polimérica^{28,29}.

Os estabilizantes denominados dissipadores de estados excitados (“quenchers”) agem diretamente nesta etapa do processo, através da

transferência de energia do cromóforo para o estabilizante, que dissipa esta energia na forma de calor. Quelatos metálicos, particularmente compostos orgânicos de níquel, constituem-se nos mais importantes dissipadores de estados excitados, embora alguns benzotriazóis e benzofenonas possam atuar segundo este mecanismo. A figura 11 representa a estrutura química do dibutilditiocarbamato de níquel, um exemplo típico de dissipador de estado excitado²⁸.

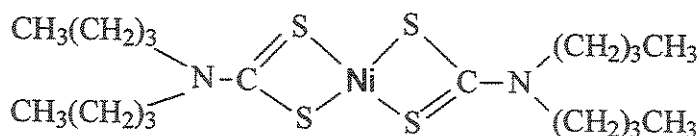


Figura 11: Estrutura química do dibutilditiocarbamato de níquel²⁸.

Apesar de sua eficiência, os quelatos de níquel conferem coloração esverdeada ao material, que talvez possa explicar a diminuição de uso deste tipo de estabilizante como produto comercial^{30,31}.

2.7-Estabilizantes à Luz do Tipo Aminas Estericamente Impedidas

Assim como os antioxidantes primários do tipo fenol estericamente impedido, as aminas estericamente impedidas (HALS) são os estabilizantes de maior utilização comercial e os mais eficientes em suas funções³².

Este tipo de estabilizante tem como estrutura base a 2,2,6,6 tetrametil piperidina, cuja representação generalizada é feita na figura 12:

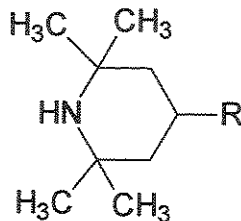


Figura 12: Representação generalizada do estabilizante do tipo HALS.

O mecanismo fundamental de atuação das HALS é o bloqueio de radicais livres, mas outros mecanismos de estabilização através de absorção luminosa

também são atribuídos a este tipo de estabilizante, o que faz com que sejam classificadas também como estabilizantes à luz³².

Conforme ilustrado na figura 13, a eficiência deste estabilizante é atribuída à capacidade de regenerar a sua forma mais ativa de estabilização, o radical nitroxila, durante os vários ciclos antes de ser consumido por processos degradativos³³.

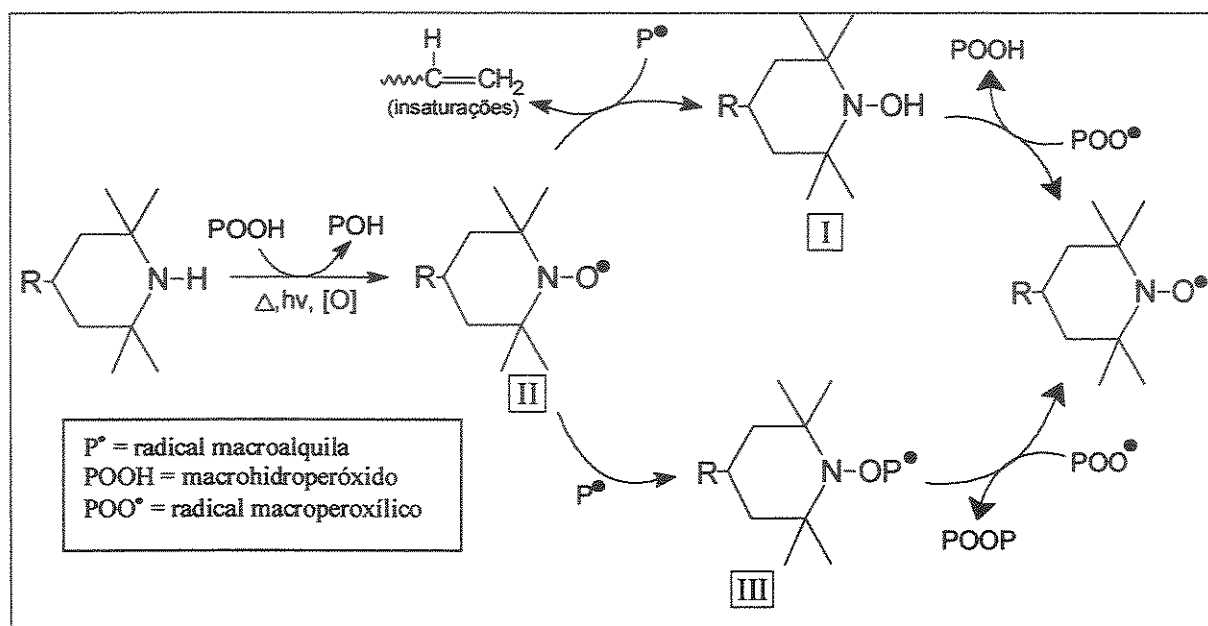


Figura 13: Mecanismo de desativação de radicais livres das HALS³³.

A maior limitação das HALS é sua baixa estabilidade térmica, o que impede que sejam utilizadas em polímeros que são processados em altas temperaturas. Em alguns casos as HALS também podem provocar alterações de cor do polímero²⁰.

CAPÍTULO II

FOTODEGRADAÇÃO DE POLÍMEROS E EFEITOS DA PRESENÇA DE COLORANTES

1- Fotodegradação de Polímeros

A degradação de materiais poliméricos pode ser compreendida como qualquer mudança química ou física sofrida pelo material e que resulta em alterações de suas propriedades. A intensidade destas alterações em função do tempo tem uma importância prática muito grande, podendo definir o tipo de aplicação e o tempo de vida útil do material^{17,34}.

Conforme discutido previamente no capítulo I, o mecanismo mais aceito para explicar a degradação de polímeros é a propagação de reações via radicais livres, sendo que diversos fatores externos e intrínsecos ao polímero, tais como temperatura, radiações luminosas, umidade, agentes biológicos, presença de cromóforos, estrutura química do polímero, etc, são responsáveis pela iniciação e desencadeamento do processo degradativo^{19,34,35}.

A fotodegradação de polímeros, em particular, é caracterizada por ter como agente promotor, a incidência de radiações luminosas com energia suficiente para desencadear o processo. Este tipo de degradação ocorre, sobretudo, durante a aplicação prática do material, principalmente em ambientes externos, com incidência direta da radiação solar³⁶.

Apesar da radiação solar que atinge a superfície da Terra compreender várias regiões do espectro eletromagnético, apenas uma pequena porção correspondente à radiação ultravioleta que possui comprimentos de onda entre 280 a 400 nm apresentam maior relevância nos processos fotodegradativos de polímeros. Esta região do espectro ultravioleta é subdividido em UVB (280 a 315 nm) e UVA (315 a 400nm). As radiações UVB são mais energéticas e portanto, mais danosas aos polímeros. Porém, a baixa intensidade com que atingem a superfície terrestre e a alta probabilidade de serem absorvidas pelo meio ambiente

fazem com que estas radiações apresentem uma importância secundária com relação às radiações UVA³⁷.

No mecanismo de fotodegradação de polímeros, a primeira etapa do processo é a absorção de luz pelo material, promovendo moléculas ou grupos químicos da cadeia polimérica de seu estado fundamental de energia para um estado excitado e instável, do qual originam-se inúmeros eventos fotofísicos³⁸.

A figura 14 mostra uma representação esquemática, conhecida como Diagrama de Jablonski, que representa as diversas possibilidades de níveis de energia que as moléculas no estado excitado podem assumir e os eventos fotofísicos que podem ocorrer após a absorção de um fóton luminoso.

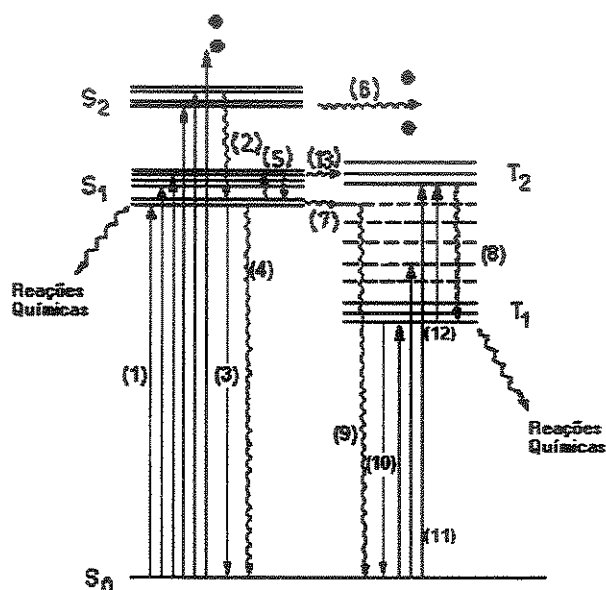


Figura 14: Diagrama simplificado de níveis de energia, caracterizando vias físicas e sítios de transformação químicas de uma molécula orgânica excitada. S₀ = estado singlete fundamental, S₁, S₂ = estados eletrônicos singlete excitados, T₁, T₂ = estados eletrônicos triplete excitados. Processos: (1) = excitação eletrônica (hν); (2) = Relaxação de estados singletes de maior energia para o primeiro estado singlete; (3) = fluorescência (hν_F); (4), (8) e (9) = relaxação vibracional (VR); (5) = conversão interna (IC); (6) = autoindução de estados excitados; (7) e (13) = cruzamento intersistemas (ISC); (10) = fosforescência (hν_P); (11) = absorção singlete-triplete (apenas com luz de alta intensidade); (12) = absorção triplete-triplete.

Cada fóton absorvido ativa apenas uma macromolécula ou cromóforo (Ch) do seu estado fundamental S₀ para um estado singlete excitado (S₁). Os estados singletes com energias mais altas decaem termicamente muito rápido por conversão interna e relaxação vibracional para o estado singlete excitado de menor energia (S₁)³⁸.

À partir do estado singlete S_1 a molécula pode sofrer um cruzamento intersistema (ISC), gerando os estados excitados tripletes que por conversão interna e decaimento térmico convergem para o estado triplete de menor energia (T_1). Ambos os estados S_1 e T_1 são precursores da formação de espécies químicas reativas como os radicais livres, iniciadores do processo fotodegradativo dos polímeros. Porém, como o tempo de vida médio da molécula no estado triplete T_1 é em torno de 10^5 vezes maior do que no estado singlete S_1 e as vias de dissipação deste estado são menos numerosas, o estado triplete T_1 é o principal responsável pelo processo de formação de radicais livres^{38,39}.

A formação de estados S_1 e T_1 nem sempre acarreta em dissociação de ligação química do polímero, gerando radicais livres $P\bullet$. O estado S_1 pode liberar energia por processos radiativos (fluorescência) ou não radioativos como conversão interna (IC) e relaxação vibracional (VR) para calor. O estado T_1 também pode liberar energia por processos radioativos, através de fosforescência ou não radioativo, através de cruzamento intersistema (ISC) e relaxação vibracional (VR), para o estado singlete fundamental^{39,40}.

Após a excitação da molécula, a predominância de determinadas vias fotofísicas e fotoquímicas (conversões internas, emissões luminosas, cruzamento intersistema e formação de radicais livres $P\bullet$) dependerá das características da molécula e do meio em que ela se encontra³⁸.

Uma vez formados os radicais livres $P\bullet$, o mecanismo das reações subsequentes que levam à degradação do material é fortemente influenciado pela presença de oxigênio³⁴.

Na ausência de oxigênio o mecanismo envolvido depende da estrutura química do polímero. Em polímeros como o poliestireno e o polipropileno, cujo macroradical $P\bullet$ gerado é relativamente estável, a sequência de reações posteriores leva à despolimerização ou a perda de compostos voláteis⁴¹. Já em polímeros, como o polietileno, no qual o macroradical $P\bullet$ é pouco estável, o principal evento que ocorre é a formação de ramificações e reticulações³⁴ (figura 15).

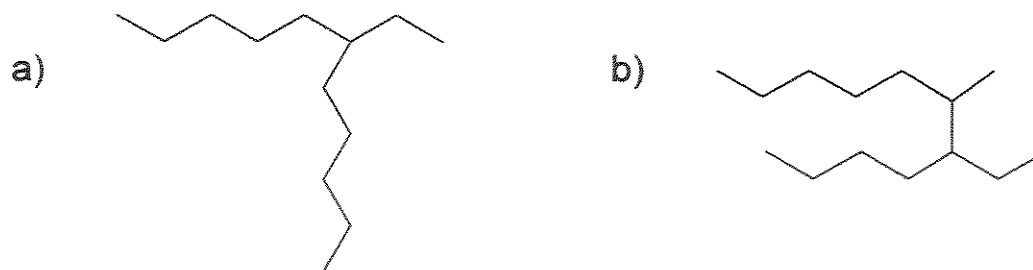


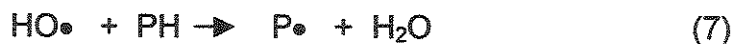
Figura 15: Produtos de reações radiculares: a) ramificação, b) reticulação.

Como previamente discutido no capítulo I, em presença de oxigênio ocorre uma sequência de reações com ciclos auto-catalíticos, que uma vez iniciados progredem a uma taxa cada vez maior até a completa decomposição do material. O mecanismo destas reações pode ser dividido em etapas, conforme ilustrado no esquema 1^{7,42}.

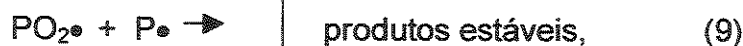
Esquema 1: Mecanismo de degradação oxidativa de polímeros^{7,42}.



3- Decomposição dos hidroperóxidos em radicais, seguida de outras reações de propagação



4- Terminação



1.2- Fotodegradação do Policarbonato

O policarbonato é um dos termoplásticos de engenharia mais utilizados atualmente. Seu uso se dá principalmente na indústria automobilística e de eletrônicos. Muitas de suas aplicações se devem à combinação de propriedades como dureza e transparência óptica. Como exemplos de aplicação pode ser citado a de lentes de faróis de automóveis e de discos compactos (CDs)⁴³.

Apesar de suas excelentes propriedades, o policarbonato fotooxida-se rapidamente quando exposto à radiação ultravioleta. Desta forma para aplicações externas há a necessidade de que o policarbonato seja protegido por cobertura externa ou estabilizantes⁴³.

A principal consequência da exposição à luz UV é o amarelecimento do material, sendo um problema que permanece como um desafio. A degradação fotoquímica do policarbonato pode ocorrer através da excitação dos cromóforos aromáticos do policarbonato e fotólise direta de ligações em comprimentos de onda curtos ou através da formação de radicais livres e posterior oxidação com luz em comprimentos de onda maiores⁸.

A excitação do policarbonato em comprimentos de onda curtos (≈ 254 nm) envolve principalmente dois rearranjos "photo-Fries" consecutivos das unidades de carbonato aromático levando sucessivamente à formação de unidades fenilsalicilatos (L_1) e dihidroxibenzofenonas (L_2)⁴³, como mostrado na figura 16.

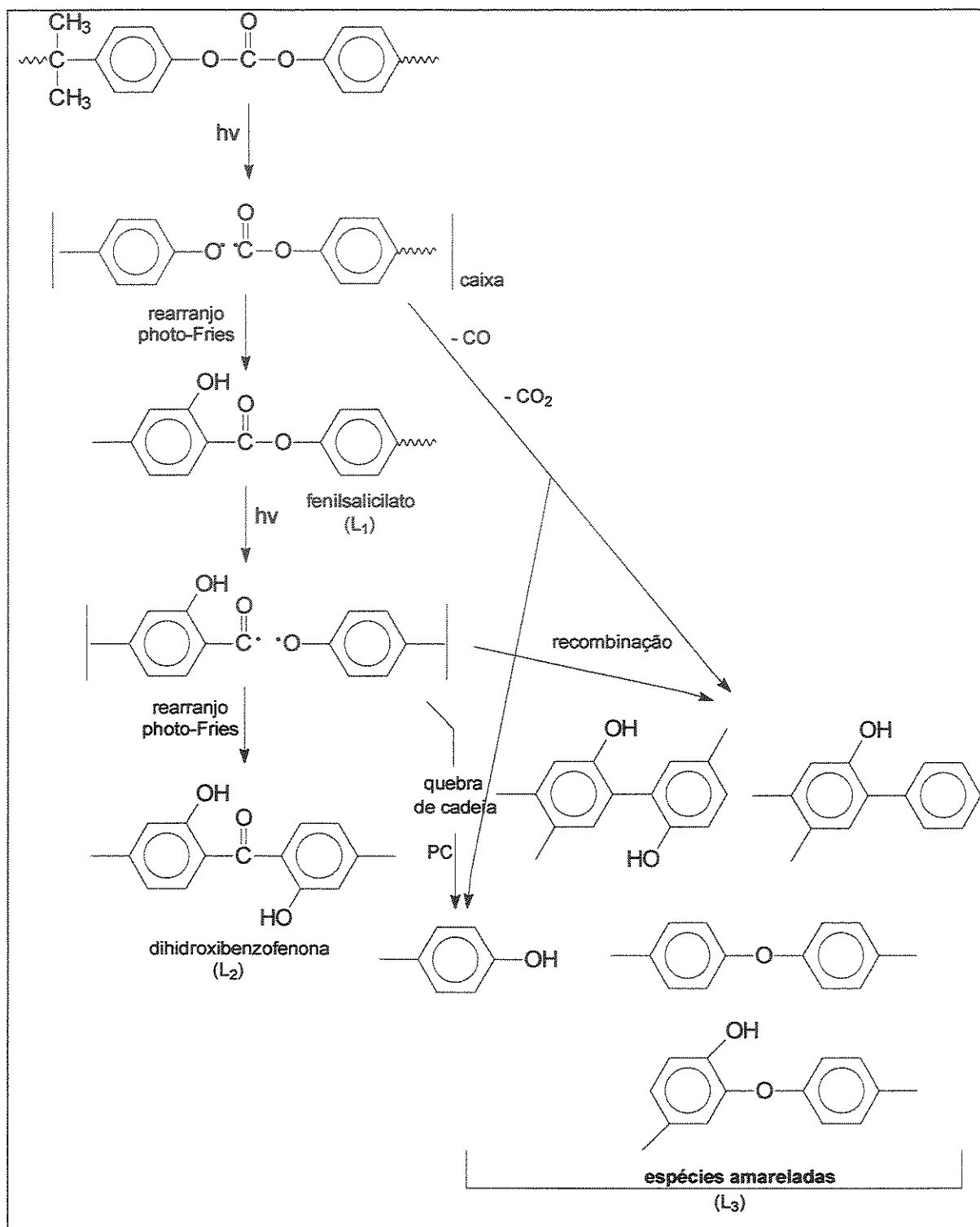


Figura 16: Mecanismo de degradação fotoquímica do policarbonato em comprimentos de onda curtos ($\approx 254 \text{ nm}$)⁴³.

Produtos “photo-Fries” têm sido bem caracterizados por apresentar absorções típicas com comprimentos de onda máximo no espectro de ultravioleta

e deslocamentos de grupos carbonilas no infravermelho: fenilsalicilato a 320 nm e 1689 cm^{-1} e dihidroxibenzofenona a 355 nm e 1629 cm^{-1} ⁴⁴.

A dihidroxibenzofenona e o fenilsalicilato possuem estrutura química similar a alguns estabilizantes do tipo absorvedor de luz ultravioleta (figura 6 – capítulo I) e o mesmo mecanismo de dissipação de energia, em que as radiações ultravioletas danosas aos polímeros são convertidas em energia térmica, também é verificado para estes compostos. Esta característica faz com que o policarbonato apresente um efeito de autoestabilização frente à fotodegradação, de forma que à medida que estes compostos são gerados no sistema polimérico vão protegendo o material contra novas reações degradativas provocadas pela incidência de luz ultravioleta ^{44,45}.

Como uma via alternativa, unidades L_3 são formadas, competindo com os rearranjos “photo-Fries”. Nesta via, alguns radicais formados da cisão de ligações CO-O podem descarbonatar ou descarboxilar antes da recombinação radicalar ou da abstração de hidrogênios. Isto leva à formação de unidades hidroxila e dihidroxil-bifenila, éteres aromáticos e fenóis como produtos finais. A mistura destes produtos acarreta um espectro de absorção convoluído que conduz ao amarelecimento do policarbonato ⁴⁴.

Sob irradiação em comprimentos de onda longos ($\approx 365\text{ nm}$) na presença de oxigênio, a formação de fotoprodutos tem sido mostrada principalmente como resultado da oxidação de grupos metila laterais e dos anéis aromáticos ⁴³. Os vários passos da oxidação dos grupos metila laterais são ilustrados na figura 17.

O primeiro passo das reações oxidativas é a abstração de um hidrogênio da cadeia polimérica com a formação de macroradicais metilênicos primários, que em uma segunda etapa, conduzem à formação de radicais benzílicos terciários estáveis. O macroradical formado reage com o oxigênio, gerando um radical peroxila que forma um hidroperóxido pela abstração de um hidrogênio lábil. Hidroperóxidos decompõem-se termicamente ou fotoquimicamente para formar radicais alcóxílicos e hidroxílicos, levando à formação de vários fotoprodutos ⁴⁴.

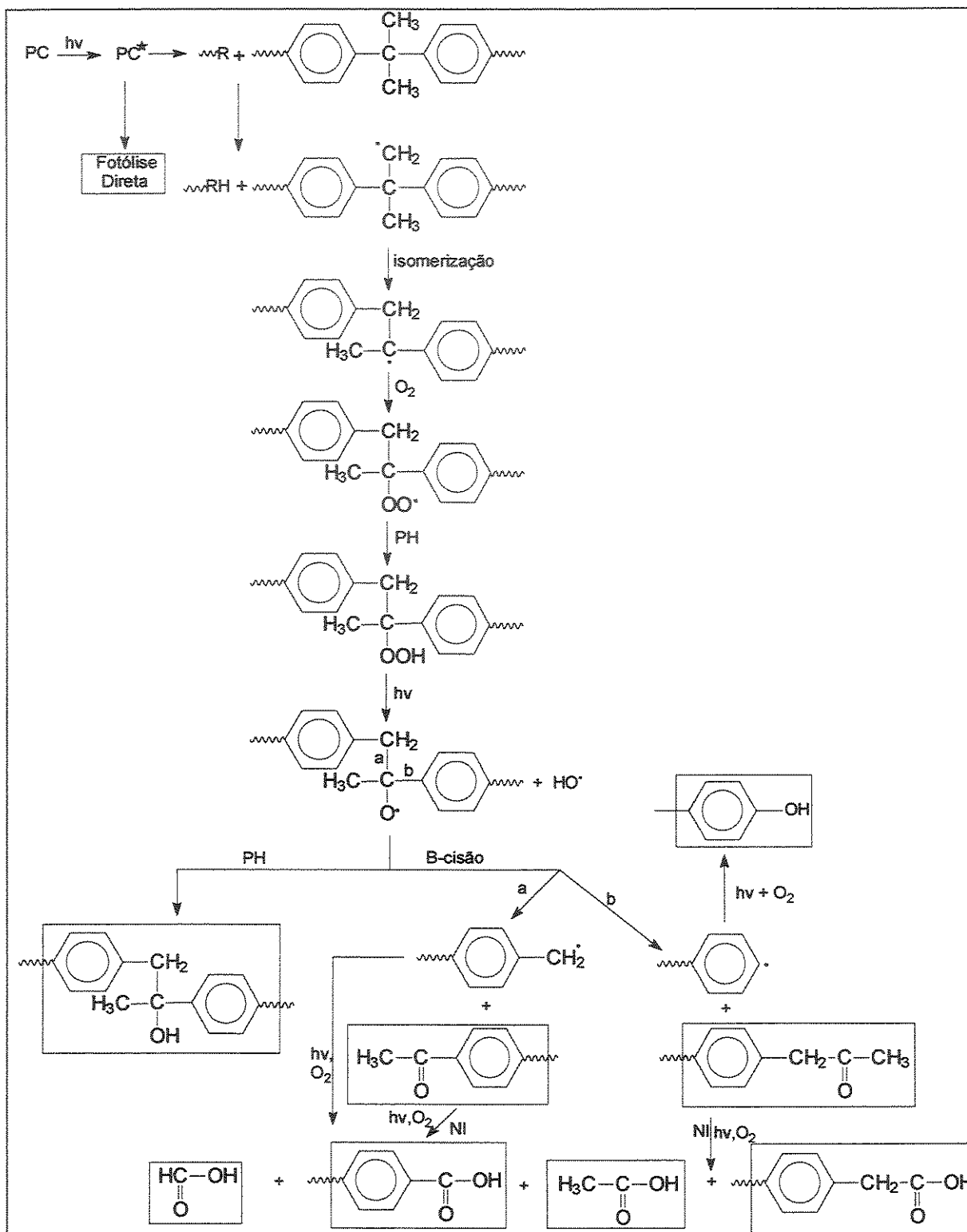


Figura 17: Mecanismo de degradação fotooxidativa do policarbonato em comprimentos de onda longos (≈ 365 nm)⁴⁴.

A abertura dos anéis fenila também é um mecanismo aceito para a fotodegradação do policarbonato sob irradiação em comprimentos de onda

longos. Neste processo, anidridos cíclicos podem ser formados pela transformação térmica de produtos de ácidos dicarboxílicos que aparecem após a cisão de anéis fenila. Um provável mecanismo, o qual é iniciado por OH^\bullet e $^1\text{O}_2$ é ilustrado na figura 18.

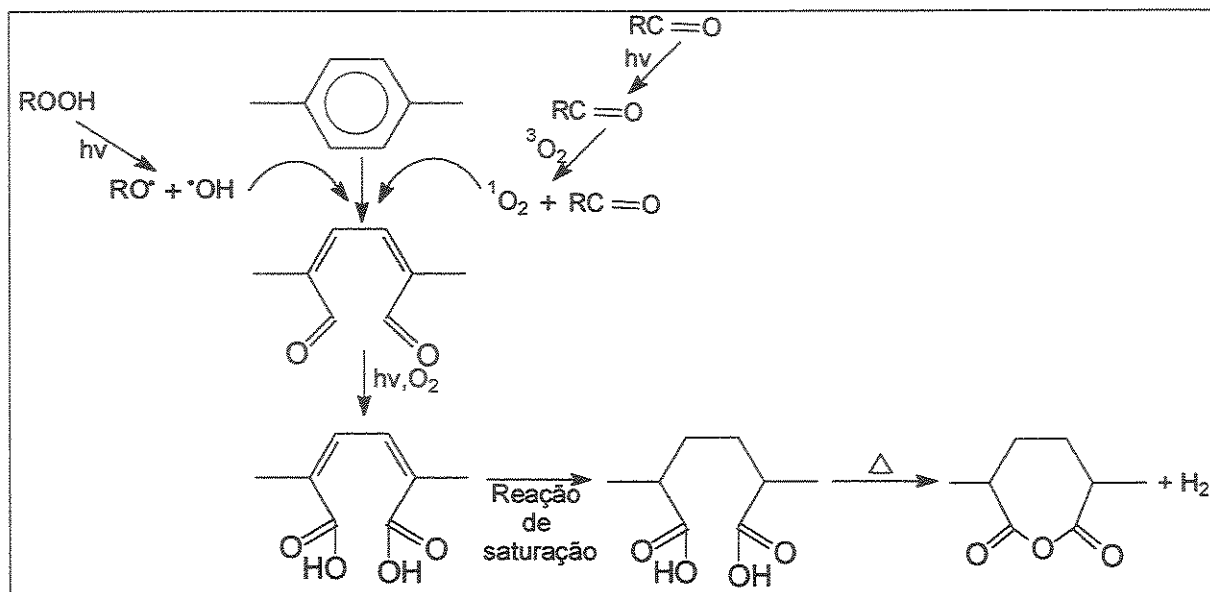


Figura 18: Mecanismo de abertura de anel do policarbonato provocada por $^\bullet\text{OH}$ e $^1\text{O}_2$ ⁴⁴

Para o policarbonato colorido, um problema muitas vezes encontrado é a descoloração, que tem como causas básicas, a utilização de temperaturas elevadas de processamento e a prática de reciclagem de material previamente processado. Como fonte de descoloração pode ser citada a degradação da resina base, a degradação de aditivos, tais como estabilizantes e colorantes, a interação negativa entre componentes do sistema polimérico ou a combinação destes fatores. No caso da utilização do pigmento ultramarino, que é produzido através do aquecimento de uma mistura de Kaolin, Na_2CO_3 ou Na_2SO_4 , enxofre e carbono, a descoloração do material durante altas temperaturas de processamento e reprocessamento sem estabilizantes é devida à descoloração da resina e degradação do pigmento. A incorporação de um antioxidante de processo (fosfito de arilalquila) estabiliza a resina, porém catalisa a degradação do pigmento. O melhor resultado, tanto para amenizar a descoloração da resina como a degradação do pigmento, é obtido com a incorporação de silicone líquido e dos estabilizantes fosfito de arilalquila e epóxido alifático ao sistema⁴⁶.

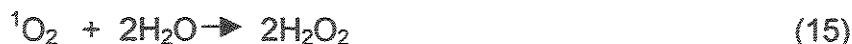
2- Efeitos da Presença de Colorantes na Fotodegradação de Polímeros

Um dos maiores problemas encontrados na utilização de colorantes em polímeros a longo prazo é a fotoatividade do colorante, que pode ser responsável por alterações da cor e degradação da matriz polimérica. A fotodescoloração e a fotodegradação de polímeros coloridos é um problema comercial que envolve um conjunto complexo de fenômenos e mecanismos, dos quais muitos permanecem sem solução. Muitos destes fenômenos estão relacionados não apenas ao colorante ou ao polímero isoladamente, mas às interações existentes entre os polímeros e os colorantes⁶.

Todos os polímeros orgânicos expostos ao ambiente externo são, em menor ou maior extensão, sensíveis à fotooxidação provocada por radicais livres gerados pela luz UV. Os polímeros aromáticos, tais como as poliamidas aromáticas, os poliésteres, o policarbonato, as poliuretanas ou as resinas epóxi possuem cromóforos em suas estruturas, tornando-os inerentemente sensíveis à fotólise e à fotooxidação. Já os polímeros sem cromóforos inerentes, tais como os polímeros alifáticos, não absorvem luz na região do ultravioleta UVA e UVB. Entretanto, nem sempre estes polímeros “livres de cromóforos” são sistemas ideais e absorvem radiação devido às heterogeneidades e impurezas, presentes no material na forma de traços, tornando-os também passíveis de serem fotooxidados. A fotoestabilidade dos polímeros também pode ser fortemente afetada pela presença de colorantes fotoativos³⁸.

Alguns mecanismos foram sugeridos para explicar os efeitos fotocatalíticos dos colorantes na fotodegradação dos polímeros⁶. Em um mecanismo proposto por Egerton⁴⁷, o estado excitado fotoativo do colorante (D), normalmente o tripleto, é desativado pelo estado fundamental da molécula de oxigênio para produzir um oxigênio singlete excitado ativo. O oxigênio singlete reage em seguida com o polímero ou água para formar hidroperóxidos ou peróxido de hidrogênio. Ambos induzem a oxidação do polímero⁴⁷ (Esquema 2).

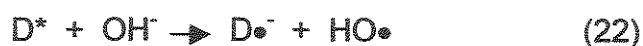
Esquema 2: Mecanismo de fotodegradação de polímeros sensibilizada por colorantes em presença de O_2 e H_2O ⁴⁷.



A reação (14) ocorre principalmente na ausência de umidade e as reações (15) e (16) em condições de umidade⁴⁷.

Por este mecanismo, a ação do colorante na fotodegradação se deve à formação de espécies reativas capazes de atacar diretamente o polímero, provocando sua degradação. Neste caso a sensibilização do processo degradativo concentra-se na capacidade do colorante em produzir as espécies reativas e independe da existência da interação polímero-colorante.

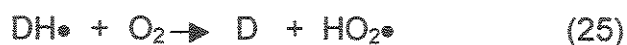
Um outro mecanismo proposto em 1949 por Bamford e Dewar⁴⁸ procura explicar a sensibilização da fotodegradação de polímeros, em que os colorantes presentes no material não são produtores inerentes de espécies reativas, assim como explicar em alguns casos, o aumento da taxa do processo degradativo em meio alcalino. Neste mecanismo, após o colorante ser excitado por radiação luminosa, ocorre uma interação inicial do colorante na forma excitada com o polímero, resultando na abstração de um átomo de hidrogênio do polímero e um macroradical $P\bullet$, o qual combina-se com o oxigênio em reações subsequentes. O meio alcalino provoca a aceleração do processo, pelo fato do colorante fotoativo abstrair um elétron do ânion hidroxílico para produzir um radical hidroxílico ativo ($HO\bullet$) e um radical aniônico ($D\bullet^-$)⁴⁸ (esquema 3).

Esquema 3: Mecanismo de fotodegradação de polímeros sensibilizada por colorantes em presença de O_2 e H_2O ⁴⁸.

Na interação entre o colorante no estado excitado e o polímero, a energia de excitação pode migrar intermolecularmente, por meio de um mecanismo exciton. Algumas espécies fisicamente definidas podem surgir temporariamente, tais como excímeros e exciplexos. Os excímeros podem ser dímeros excitados ou agregados de grupos aromáticos contendo moléculas em estados S_1 e S_0 [$S_1...S_0$], enquanto que os exciplexos são complexos de transferência de carga excitada, existindo em estados eletronicamente excitados, como por exemplo entre um cromóforo (Ch) excitado e o polímero aceptor de energia (P), [$Ch...P$]*). A transferência de energia eletrônica de espécies absorvedoras de luz como corantes e pigmentos fotoativos leva à formação de estados excitados S_1 e T_1 em polímeros, independentemente da existência ou não de cromóforos inerentes na cadeia, aumentando com isto a fotosensibilidade do material³⁸.

Existe ainda um outro mecanismo proposto para explicar a ação de colorantes na fotodegradação de polímeros⁴⁹, o qual prevê que as etapas de iniciação do processo fotodegradativo ocorrem com a abstração de um átomo de hidrogênio da molécula de água pelo colorante fotoativo, gerando dois radicais livres. Este mecanismo explica a aceleração do processo degradativo em presença de umidade, bem como da regeneração do colorante durante o processo⁴⁹ (esquema 4).

Esquema 4: Mecanismo de fotodegradação de polímeros sensibilizada por colorantes em presença de O_2 e H_2O , segundo Moran e Stonehill⁴⁹.



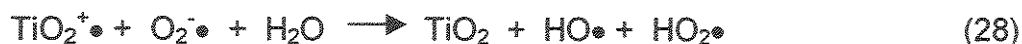
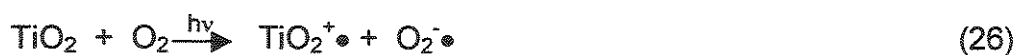
Como proposto pelos mecanismos da fotodegradação de polímeros, o oxigênio e os colorantes fotoativos apresentam uma participação muito efetiva em várias etapas do processo.

A fotoatividade do colorante pode depender de sua estrutura química ou cristalina. O pigmento dióxido de titânio, por exemplo, existe em duas formas cristalinas, as quais exibem diferente fotoatividade quando incorporadas a diversos polímeros comerciais. A forma anatase normalmente é mais fotoativa que o rutilo. A superfície do dióxido de titânio é revestida com grupos hidroxilas, formados pela adsorção de água. Estes grupos apresentam um carácter mais ácido na forma anatase e são menos efetivamente ligados na forma rutilo. As espécies reativas de superfícies (excitons) reagem menos intensamente com os grupos hidroxilas da superfície do rutilo. Para reduzir o efeito fotocatalítico sobre o polímero, normalmente é feito o tratamento da superfície do pigmento com sílica ou alumina^{12,50}.

O dióxido de titânio é um pigmento utilizado em grande escala na indústria de polímeros e suas propriedades fotoquímicas apresentam uma importância comercial elevada. Por este motivo alguns mecanismos foram desenvolvidos exclusivamente para explicar a oxidação fotosensibilizada de polímeros por TiO_2 ¹². Porém, estes mecanismos podem também servir de base para a compreensão dos mecanismos envolvidos com os outros colorantes contendo metais de transição.

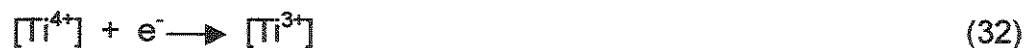
No primeiro mecanismo (Esquema 5) ocorre a formação de um radical aniônico pela transferência de elétrons do TiO_2 fotoexcitado para o oxigênio molecular. A etapa seguinte envolve um processo de aniquilação de íons para formar o oxigênio singlete, o qual posteriormente ataca o polímero. Em presença de água outras espécies reativas como $HO\bullet$, $HO_2\bullet$ e H_2O_2 , também podem ser geradas⁵¹.

Esquema 5: Mecanismo de fotodegradação de polímeros sensibilizada por TiO_2 , via aniquilação de íons⁵¹.



O segundo mecanismo (Esquema 6) refere-se à formação de radicais hidroxílicos por transferência de elétrons da água, catalisada por TiO_2 fotoexcitado. Os íons de Ti^{3+} são novamente reoxidados para os íons Ti^{4+} para dar continuidade ao ciclo⁵².

Esquema 6: Mecanismo de fotodegradação de polímeros sensibilizada por TiO_2 , via formação de radicais hidroxílicos⁵².



No terceiro mecanismo (Esquema 7) a irradiação de TiO_2 cria um exciton (p), o qual reage com grupos hidroxilas presentes no pigmento para formar um radical hidroxílico. Ânions oxigênio também são produzidos e são absorvidos na superfície da partícula do pigmento. Eles produzem radicais perhidroxílicos ativos⁵².

Esquema 7: Mecanismo de fotodegradação de polímeros sensibilizada por TiO_2 , via formação de exciton⁵².



De acordo com o discutido sobre os mecanismo de atuação dos colorantes na fotosensibilização da degradação de polímeros é possível representar os eventos fotofísicos e as reações químicas envolvidas no processo através do diagrama da figura 19.

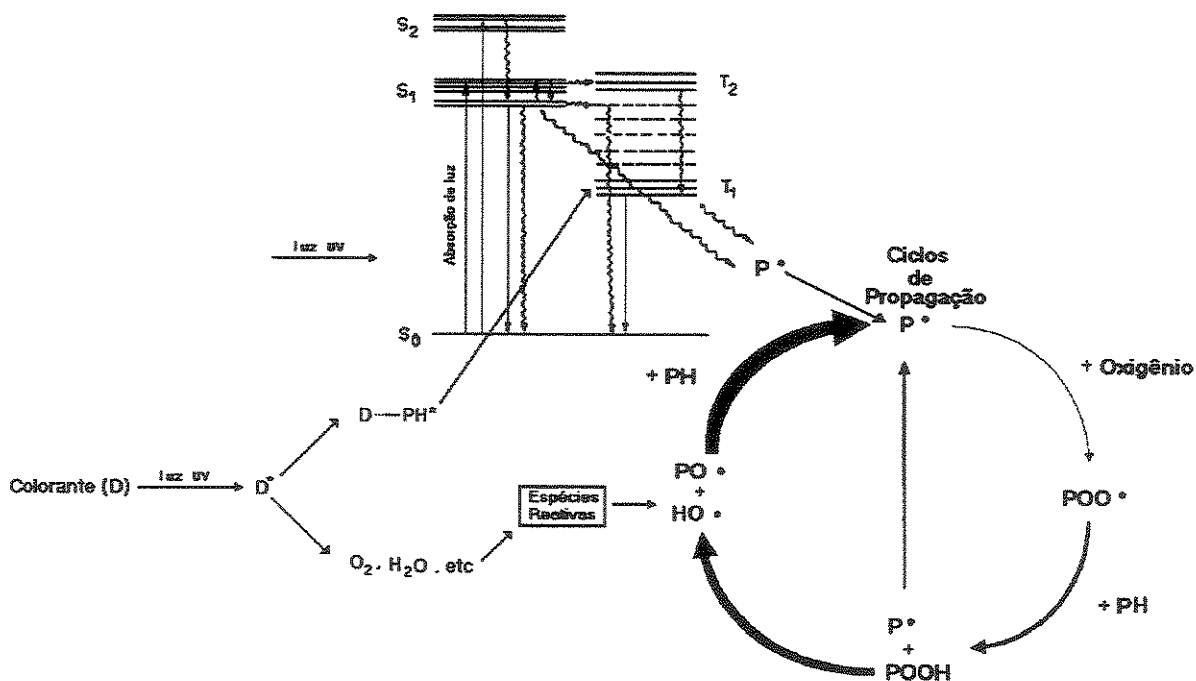


Figura 19: Mecanismo de interação dos colorantes na degradação de polímeros.

Conforme representado na figura 19, a formação de radicais livres $\text{P}\bullet$, iniciadores do ciclo degradativo, tem origem nos primeiros estados singlete (S_1) e

triplete (T_1) excitados da molécula, após a absorção de luz com energia suficiente para promover a excitação. Os colorantes ou impurezas fotoativas podem catalisar o processo por meio de duas vias distintas. Na primeira, o colorante após absorver radiação luminosa e ser excitado, interage com agentes químicos presentes no material, como o oxigênio e a água, para formar espécies oxidantes altamente reativas. Estas espécies reativas são capazes de atacar diretamente a cadeia polimérica, participando do ciclo degradativo dos polímeros na etapa de propagação de radicais livres.

A outra via corresponde a uma interação direta do colorante com o polímero, após o colorante absorver energia luminosa. Na sequência do processo o colorante transfere energia na forma de estados excitados sobretudo para os estados triplete (T_1) excitados do polímero. Por este mecanismo, a formação de radicais livres via estado triplete (T_1) pode ocorrer mesmo com a incidência de radiação luminosa com energia menor do que a necessária para a formação de estados singlete excitados.

Alguns colorantes como o “*Rose Bengal*” são reconhecidos pelas suas importantes propriedades fotoquímicas e fotofísicas e caracterizados por serem eficientes geradores de oxigênio singlete. Colorantes com estas propriedades normalmente apresentam problemas de aplicação, independente do polímero em que são incorporados^{31,54,55}. Entretanto, para os colorantes que interagem diretamente como o polímero, a ação fotodegradativa depende do polímero em que são incorporados.

Uma variedade de outros fenômenos está envolvida não apenas na fotodegradação do polímero sensibilizada por colorantes, mas do próprio fotodescoramento do colorante sensibilizado pelo polímero, tornando muitos sistemas polímero-colorante incompatíveis do ponto de vista prático. Muitos dos mecanismos envolvidos nestes fenômenos ainda encontram-se sem explicação e a previsão do comportamento fotodegradativo do material é muito difícil sem a realização de experimentos¹².

3- Efeitos da Presença de Colorantes na Estabilização de Polímeros

Nem sempre a incorporação de colorantes torna o polímero mais sensível à fotodegradação. Em muitos casos a presença de colorantes produz efeitos significativos na estabilização do material. O exemplo mais importante neste aspecto são colorantes que agem como agentes de ocultação, absorvendo a radiação incidente capaz de provocar os processos degradativos e convertendo-a em formas menos prejudiciais como a radiação térmica (pigmentos escuros) ou refletindo a luz, impedindo que esta penetre no material (pigmentos claros)¹².

O dióxido de titânio, por exemplo, é um pigmento branco capaz de proteger o polímero do fotoenvelhecimento, através de seu efeito de filtro UV (em um filme de polipropileno de 100 μm de espessura contendo 2% em massa de TiO_2 , reflete mais de 95% da luz UV incidente abaixo de 380 nm)⁵⁰.

No caso de pigmentos escuros, o principal representante é o negro de fumo, sendo um dos aditivos mais utilizados em borrachas e materiais plásticos. O negro de fumo é considerado um material policristalino e suas interações na matriz polimérica dependem muito da natureza dos grupos de superfície. Estes podem ser quinonas, fenóis, carboxifenóis, lactonas, etc. O negro de fumo é considerado um pigmento multifuncional, podendo atuar como excelente absorvedor de luz UV/visível, desativador de estados excitados, decompositor de hidroperóxidos ou em outros casos, acelerar a fotodegradação do polímero¹⁵.

A capacidade dos polímeros coloridos em resistir à exposição prolongada da luz solar sem descolorir ou sofrer deterioração física é amplamente determinada pelas características fotoquímicas de absorção do próprio colorante. Porém, é difícil prever se um determinado colorante será fotoativo, atuará como estabilizante ou não apresentará nenhum efeito quando incorporado ao polímero¹².

4- Características Fotoquímicas e Fotofísicas de Alguns Colorantes

4.1-Ftalocianinas

Ftalocianinas são compostos que apresentam em sua estrutura grupos aromáticos ligados entre si por átomos de nitrogênio através de ligações duplas conjugadas em uma estrutura cíclica, formando um núcleo central, que pode ser complexado a um metal. Esta estrutura permite às ftalocianinas uma alta estabilidade química com um intenso coeficiente de absorção na região do visível (banda Q, ao redor de 700 nm).

As ftalocianinas são usadas em diversas aplicações como colorantes em várias aplicações industriais, catalisadores, conversores de energia solar, terapias fotodinâmicas e inativação de microorganismos. Suas propriedades fotofísicas e fotoquímicas têm sido extensivamente estudadas, dependendo sobretudo do tipo de metal presente em sua estrutura (Cu, Zn, Al, Mg, etc)⁵⁵. Utilizando luminescência com resolução temporal, Bourdelande et al., 1997⁵⁶ determinaram a produção de oxigênio singlete por ftalocianinas de cobre e de alumínio. Estes autores concluíram que apenas a ftalocianina de alumínio levou à formação de oxigênio singlete. Em um outro trabalho Shang et al, 2003⁵⁷ verificaram que a incorporação de ftalocianina de cobre em dióxido de titânio aumenta significativamente a fotodegradação do poliestireno quando comparado apenas com o dióxido de titânio, sendo este fenômeno atribuído a uma possível ativação do dióxido de titânio pela ftalocianina de cobre⁵⁷.

A ftalocianina de cobre (azul) também é capaz de produzir efeitos de estabilização. A utilização deste corante na concentração de 0,5 % é capaz provocar a estabilização do PVC de maneira similar a um fotoestabilizante¹⁸.

4.2- Compostos Azo

Os colorantes do tipo azo são caracterizados por possuírem um ou mais grupos do tipo (-N=N-)^{58,59,60,61}. Os mecanismos de fotodescolorimento ou fotosensibilização destes colorantes em diversos substratos poliméricos são

ainda controversos. Porém, acredita-se que os grupos azo estão envolvidos em mecanismos de fotoredução ou fotooxidação, dependendo sobretudo da existência de tautomerismos dos grupos azo para as formas hidrazonas (figura 20)⁶⁰.

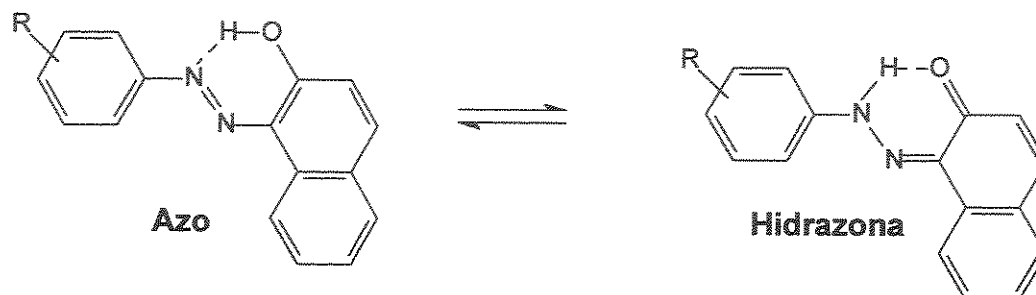


Figura 20: Tautomerismo dos colorantes azo para a forma hidrazona⁶⁰.

A relação entre a capacidade fotosensibilizadora e fotoredutora dos colorantes azo ainda não foi esclarecida⁵⁹.

Normalmente, os colorantes azo têm rendimento quântico de formação do estado triplete muito baixo e, portanto, não são virtualmente capazes de produzir oxigênio singlete. Exceção é feita para o *trans*-4-dialquil-amino-4'-nitrobenzeno⁵⁹.

Em um estudo utilizando trifenildioxazinas, Hihara et al, 2001⁵⁵, concluíram que estes compostos apresentam uma rápida desativação luminosa devido a uma efetiva conversão interna $S_1 \rightarrow S_0$ e um baixo rendimento quântico para a formação do estado T_1 . Por um outro lado, as trifenildioxazinas foram caracterizadas como passíveis de serem fotooxidadas⁵⁵.

4.3- Antraquinonas

Além de colorantes, as antraquinonas podem desempenhar importantes aplicações em sistemas biológicos e em materiais orgânicos fotocondutores. As antraquinonas do tipo para-quinonas exibem propriedades fotoquímicas e fotofísicas interessantes e de acordo com sua ordem de estados excitados, é esperado que ocorra predominantemente um cruzamento intersistema do tipo $S_1(n, \pi^*) \rightarrow T_1(\pi, \pi^*)$, sendo a fosforescência a principal emissão observada⁶².

Em condições aeróbias, a formação de estados tripletes nas antraquinonas pode facilmente conduzir à produção de oxigênio singlete. Estudos realizados

por Borst et al, 1992, revelaram que corantes amarelos do tipo azo sofrem branqueamento catalítico quando irradiados em solução na presença de antraquinonas azul, vermelha ou violeta⁶³. Estes mesmos estudos, levaram à conclusão que o cruzamento intersistemas ($S_1 \rightarrow T_1$) e a separação entre os níveis de energia do estado singleto S_1 e tripleto T_1 em aminoantraquinonas dependem fortemente do número e da posição dos substituintes amino. Esta separação de níveis de energia influencia diretamente a eficiência do mecanismo de cruzamento intersistemas e, conseqüentemente, a produção de oxigênio singleto⁶³.

4.4- Vanadato de Bismuto

O vanadato de bismuto (BiVO_5) é um pigmento amarelo largamente utilizado em materiais cerâmicos e polímeros, podendo ser obtido à partir dos precursores contendo Bi e V misturados mecanicamente e aquecidos em torno de 700 °C em ar ou outras atmosferas oxidantes. Sua estrutura é polimorfa, apresentando três tipos de estruturas que são caracterizadas por ter um átomo de vanádio tetraédrico, o qual é coordenado com quatro átomos de oxigênio, com o bismuto tendo coordenação com oito vértices. Esta esfera de coordenação pode ser visualizada como dois tetraedros interpenetrantes de tamanho igual⁶⁴.

Além de poder ser utilizado como pigmento, o BiVO_5 apresenta propriedades tecnológicas interessantes como a ferroelasticidade e condutividade iônica. O BiVO_5 pode também ser usado para a separação de oxigênio, atuando como um fotocalisador sobre a ação da luz visível^{65,66,67}. Uma propriedade interessante é a capacidade de mudança de números de oxidação do átomo de vanádio presente na estrutura do pigmento que pode ocasionar reações de óxido-redução do pigmento e de outras moléculas que estejam em contato com o pigmento⁶⁸.

CAPÍTULO III

TÉCNICAS UTILIZADAS PARA O ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DE POLÍMEROS

1-Envelhecimento de Polímeros

As técnicas de envelhecimento buscam promover o processo degradativo do material de maneira acelerada e padronizada, fornecendo a energia e as condições necessárias para a sua ocorrência, permitindo que se possa analisar os efeitos causados no material à medida que eles ocorrem. A principal vantagem do uso desta técnica é a obtenção de dados em tempos relativamente curtos em comparação com o tempo de vida útil do material.

Para tornar as condições experimentais mais próximas das reais, o tipo de envelhecimento utilizado é escolhido de acordo com o ambiente em que o material se encontra durante a determinada aplicação prática que pretende-se simular. Basicamente são três os tipos de envelhecimento frequentemente empregados no estudo de degradação de polímeros: o intemperismo natural, o térmico a longo prazo e o fotoquímico acelerado.

No envelhecimento por intemperismo natural, o material em teste é exposto diretamente às intempéries ambientais e a degradação ocorre devido à ação de um variado e complexo conjunto de fatores combinados, como insolação, temperatura, umidade do ar, poluição, etc. A época do ano em que o experimento é montado influi significativamente nos resultados dos experimentos, porque as condições de intensidade da radiação solar, temperatura, umidade, etc; variam em função das estações do ano. Uma outra observação a ser feita é com relação à região onde é montado o experimento. Devido à diversidade climática e ambiental existente no planeta, testes feitos em determinada região do globo terrestre não podem ser tomados como parâmetros de comparação para outras regiões⁶⁹.

O envelhecimento térmico a longo prazo procura simular, de maneira acelerada, condições que acarretam na degradação de polímeros, cujo principal fator responsável é de origem térmica. Em condições de uso prático, os polímeros

sempre são submetidos a algum tipo de exposição às radiações térmicas. Mesmo à temperatura ambiente ocorrem processos degradativos que são atribuídos à energia térmica do meio⁷⁰.

No envelhecimento fotoquímico artificial o principal fator que deve ser simulado é a incidência de radiação luminosa. Vale ressaltar, que em processos considerados de natureza fotoquímica, outros fatores, como os térmicos, também estão vinculados e vice-versa, como é o caso de materiais expostos ao ambiente. Desta forma, o experimento muitas vezes é realizado em temperaturas acima da ambiente, fazendo com que neste caso o envelhecimento possa ser considerado como uma versão artificial e acelerada do envelhecimento natural³⁴.

No envelhecimento fotoquímico, uma variedade de lâmpadas pode ser usada como fonte de UV. A aplicação particular é que determina qual lâmpada é mais adequada ao experimento. Diferenças em potência ou espectro da lâmpada podem causar variações significativas nos resultados. Comprimentos de onda curtos na região do UV-B (280-315 nm) produzem rápida degradação em polímeros e por mecanismos que podem não ocorrer quando os materiais são expostos à luz solar⁷¹.

A lâmpada de xenônio é a que melhor reproduz o espectro solar, sendo bastante usada em experimentos de envelhecimento fotoquímico, principalmente aqueles que pretendem avaliar além dos efeitos do ultravioleta, também o da luz visível sobre o material. Para envelhecimentos com apenas radiação ultravioleta, as lâmpadas mais utilizadas são as de vapor de mercúrio. Estas lâmpadas possuem um revestimento feito de compostos de fósforo na região interior do tubo de vidro que é capaz de absorver a radiação emitida pelo mercúrio em regiões com baixo comprimento de onda (254 nm) e emitir em diversas distribuições espectrais na região do ultravioleta, de acordo com a lâmpada^{37,72,73}.

É importante que o emprego das técnicas de envelhecimento seja feito de acordo com recomendações de normas técnicas. Assim os dados obtidos se tornam mais reprodutíveis, confiáveis e padronizados.

2-Avaliação dos efeitos da degradação

2.1- Ensaios mecânicos

Os ensaios mecânicos constituem-se em um conjunto de técnicas destinadas a avaliar as propriedades mecânicas dos materiais, que na maioria das vezes são determinantes para a aplicação prática. Pequenas alterações de natureza física ou química, provocadas por processos degradativos, normalmente afetam as propriedades mecânicas dos polímeros de maneira pronunciada. Desta forma, a avaliação das propriedades mecânicas consiste em uma maneira sensível para o acompanhamento da degradação do material e com importância prática relevante.

2.1.1- Ensaios de Tração (ASTM 638)

No ensaio de tração, o material em forma de corpos de prova é tracionado a uma velocidade de deformação constante, no sentido longitudinal. Neste ensaio vários parâmetros que descrevem o comportamento mecânico podem ser obtidos, como a resistência à tração, a deformação na ruptura, etc. Além do mais, o ensaio de tração fornece importantes informações sobre as propriedades viscoelásticas do material, como o módulo de elasticidade, a tenacidade, etc. Dentre estas propriedades, o alongamento na ruptura é uma das propriedades que mais varia com tempo de envelhecimento⁷⁴.

2.1.2- Ensaios de resistência ao impacto (ASTM D256- IZOD com entalhe)

Dentre os ensaios mecânicos, o de resistência ao impacto é o que requer a instrumentação mais simples e o mais fácil de ser operado. O teste consiste em submeter o material na forma de corpo de prova a um choque mecânico, registrando-se a energia utilizada para sua quebra. Além de ser facilmente

medida, a resistência ao impacto, em determinadas situações, é a propriedade mais solicitada para muitas aplicações^{75,76}.

2.2- Espectroscopia no Infravermelho

Em estudos de degradação de polímeros, a espectroscopia no infravermelho é muito empregada para analisar produtos de degradação e para acompanhar a formação e alteração de grupos químicos. Em processos de degradação oxidativa, os principais grupos químicos formados são carbonilas e carboxilas. As carbonilas possuem absorção característica na região próxima a 1700 cm^{-1} , destacando-se no espectro infravermelho. Desta forma, à medida que a degradação no material progride, a intensidade de absorções na região próxima a 1700 cm^{-1} aumenta, em virtude do surgimento de grupos carbonila, que servem de parâmetro de avaliação do grau de degradação⁷⁷.

O acompanhamento da degradação através do aumento de intensidade da banda de carbonila não pode ser aplicado para polímeros que intrinsecamente possuam carbonilas em sua estrutura. Uma outra limitação da espectroscopia infravermelho é que muitas vezes a detecção de um fenômeno degradativo ocorre quando a degradação do material já se encontra em nível avançado, onde as propriedades mecânicas apresentam-se bastante alteradas.

Algumas medidas podem ser tomadas para minimizar estes efeitos. Uma forma é fazer a análise de uma região do material onde a degradação é mais efetiva. A superfície do material, devido à maior exposição, tanto a radiações fotodegradativas, como a oxigênio, sofre os efeitos da degradação com maior intensidade, sendo a região onde o espectro infravermelho deve ser obtido. As técnicas de infravermelho por reflexão são bastante difundidas para o estudo da degradação, pois permite uma análise rápida, podendo esta ser feita diretamente do corpo de prova sem a destruição da amostra.

2.3- Índice de Amarelecimento

À medida que os polímeros vão degradando, na maioria dos casos observa-se um amarelecimento do material. Este amarelecimento é resultante de absorções luminosas de grupos químicos na região do espectro visível, que são resultantes de processos oxidativos⁷⁸.

A norma ASTM D 1925 refere-se à determinação do índice de amarelecimento para plásticos, através da comparação de emissões luminosas da amostra com parâmetros de um padrão de referência (óxido de magnésio), utilizado para calibrar o equipamento⁷⁸.

No experimento, a amostra é irradiada com um feixe de luz na região do visível e são registradas as reflectâncias correspondentes às cores âmbar, verde e azul. A partir da intensidade de cada uma destas cores são obtidos, por meio de equações, parâmetros relativos que servem de base para o cálculo do índice de amarelecimento, pela seguinte equação⁷⁸:

$$YI = [100 (1,28 X_{CIE} - 1,06 Z_{CIE}) / Y_{CIE}] \quad (\text{equação 1})$$

onde: YI = índice de amarelecimento

X_{CIE} = parâmetro relativo ao âmbar

Z_{CIE} = parâmetro relativo ao verde

Y_{CIE} = parâmetro relativo ao azul

2.4- Microscopia Eletrônica

A microscopia eletrônica é a principal técnica utilizada na área de polímeros para a avaliação da morfologia, sendo que a mais específica para a análise de superfície é a microscopia eletrônica de varredura (SEM). Em estudos sobre degradação de polímeros, a SEM pode ser utilizada para analisar mudanças na superfície, ocasionadas simplesmente pela ação de agentes externos como

oxigênio, luz ou por agentes presentes no material como corantes, pigmentos, cargas, etc⁷⁹.

Apesar de se tratar de uma técnica cara e sofisticada, a interpretação das imagens, no que diz respeito a uma ação do colorante sensibilizando a degradação do material na superfície, não é complicada. A formação de cavidades na superfície e a corrosão da matriz polimérica em torno das partículas de colorantes no decorrer do processo de envelhecimento do material é um forte indício da ação dos colorantes na degradação do polímero⁸⁰.

2.5- Colorimetria

A capacidade dos colorantes em absorver e espalhar radiação eletromagnética na região do visível e expressar cores específicas é determinada por características de suas estruturas químicas. Quando as moléculas do colorante são alteradas por processos degradativos, ocorrem alterações de coloração do material. Assim, a avaliação das mudanças de coloração do material ao longo do processo de envelhecimento do polímero, através da técnica de colorimetria, constitui-se em uma forma importante para acompanhar a degradação do colorante durante o processo de degradação do material.

A cor não é uma característica absoluta de um objeto, mas sim uma percepção humana. Ou seja, a cor de um objeto é uma sensação. Cada indivíduo tem uma percepção própria da cor de um determinado objeto que depende de aspectos fisiológicos e psicológicos. Os estímulos da cor, registrados pela retina, são provocados pela distribuição de energia e pelas propriedades espectrais da luz que passa através ou é refletida por um objeto. A sensação de cor somente se concretiza após uma complexa operação na qual o cérebro processa os estímulos recebidos. Portanto, a cada cor corresponde um espectro característico⁸¹.

Expressar uma cor através de números sempre foi uma idéia muito atrativa, pois facilita consideravelmente a forma de representar e a comparação entre cores, permitindo inclusive um tratamento quantitativo dessas diferenças. O

primeiro passo para que essa transformação possa ser feita é identificar as características mínimas necessárias para se exprimir uma cor⁸¹.

Pelo fato das cores serem impressões sensoriais parece contraditório aplicar o termo métrico ou realizar medidas às cores. Desta forma, o sistema métrico utilizado para cores assume uma padronização, na qual o olho humano apresenta-se como um indicador nulo¹⁰.

O espectro de reflexão é a distribuição espectral típica de um objeto colorido, e constitui a base para o dimensionamento de propriedades relacionadas à cor. Se o objeto não emite luz, há necessidade de iluminação para que este seja visível, desta forma, a cor do objeto também dependerá da luz que incide sobre ele.

O ponto de partida para a padronização e desenvolvimento experimental das cores é que a mistura de compostos coloridos com distribuições espectrais típicas produz um material com uma outra distribuição espectral. Ou seja, uma cor pode ser produzida pela mistura de um ou mais colorantes. Se três cores distintas forem escolhidas com critério (primárias) uma gama de outras cores podem ser obtidas pela mistura destas⁹.

Como convenção internacional, o sistema colorimétrico padrão adotado é o CIE (Commission Internationale de l'Eclairage). Neste sistema, as cores são descritas pela combinação dos valores tristímulus X, Y e Z que representam funções matemáticas que descrevem o espectro de absorção de pigmentos presentes no olho humano responsáveis pela formação do estímulo nervoso, o qual o cérebro utilizará para detectar e diferenciar as cores.

À partir da combinação das funções respostas X, Y e Z é montado um diagrama denominado de Diagrama de Cromaticidade CIE de DIN 5033, capaz de representar a combinação que resulta em qualquer cor distinguível pelo olho humano. Este diagrama é apresentado na figura 21.

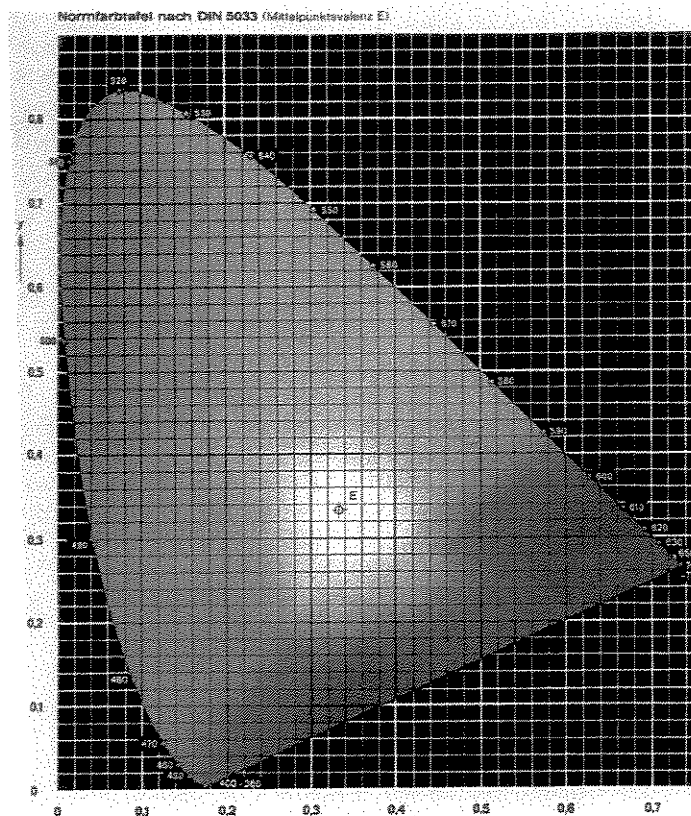


Figura 21: Diagrama de Cromaticidade⁹.

A definição de cores baseada nos valores tristímulus, representadas através das coordenadas X, Y e Z apresenta o inconveniente de não dispor de ferramentas adequadas para os estudos visando diferenciar duas cores. O sistema CIELAB converte estes valores num espaço uniforme de cor para as coordenadas L^* , a^* e b^* , como representado na figura 22. Este sistema de representação de cores fornece informações tanto sobre a cromaticidade quanto sobre a luminosidade da amostra, e reproduz bem a experiência visual⁸².

Neste sistema, as cores são definidas por três propriedades: tonalidade, cromaticidade e brilho. A tonalidade refere-se à pureza espectral da cor, definindo as diferenças entre as cores denominadas primárias, como vermelha, azul, amarela, verde, etc. A cromaticidade ou grau de cinza refere-se à mistura entre cores primárias produzindo uma nova cor. Já o brilho está relacionado com a intensidade de emissão luminosa da substância colorida. Na escala de brilho o preto e o branco, também denominados de cores acromáticas, são consideradas

os extremos da escala de brilho¹⁰. O sistema CIELAB utiliza coordenadas retangulares L^* , a^* e b^* ou coordenadas polares L^* , c^* , h . A figura 22 mostra a representação deste sistema de coordenadas^{10,82}.

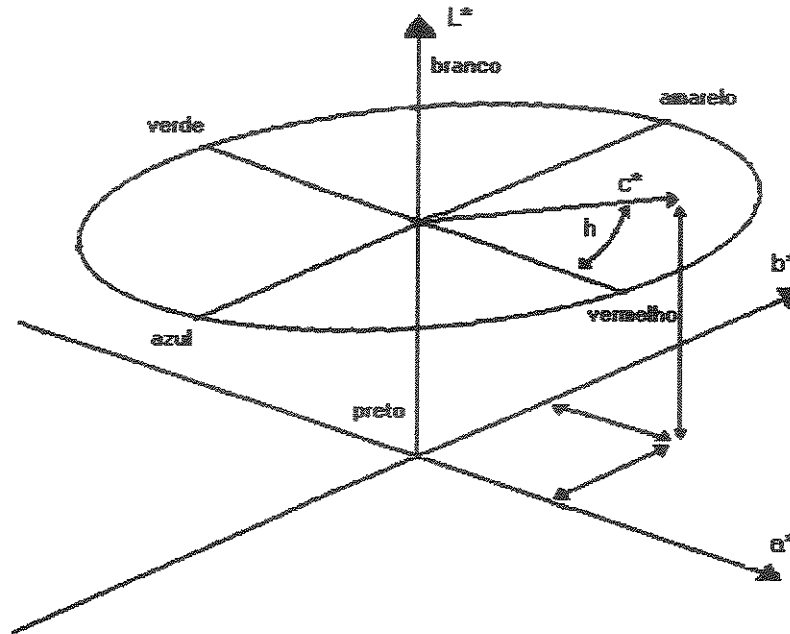


Figura 22: Representação do Sistema de Coordenadas CIELAB^{10,82}.

Como parâmetro para definir a diferença entre duas cores, pode ser utilizada a grandeza ΔE^* , calculada através da equação 2:

$$\Delta E^* = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2} \quad (\text{equação 2})$$

$$\text{onde: } \Delta L^* = (L^*_{\text{referência}} - L^*_{\text{amostra}}) \quad (\text{equação 3})$$

$$\Delta a^* = (a^*_{\text{referência}} - a^*_{\text{amostra}}) \quad (\text{equação 4})$$

$$\Delta b^* = (b^*_{\text{referência}} - b^*_{\text{amostra}}) \quad (\text{equação 5})$$

3- Estudo dos mecanismos de degradação

3.1- Espectroscopia de Absorção e Emissão Luminosa

A fotodegradação de polímeros inicia-se sempre pela absorção de um fóton com energia suficiente para desencadear o processo, seja pelo polímero ou por um cromóforo presente no material. Desta forma, é natural que técnicas de absorção luminosa como espectroscopia UV/Visível e de emissão luminosa como a espectroscopia de fluorescência e de fosforescência sejam apropriadas para a investigação de mecanismos envolvendo a fotodegradação dos polímeros.

Na realidade, para estudar os mecanismos de fotodegradação é indispensável que se tenha conhecimento da região espectral em que os componentes presentes no material absorvem luz, pois serão os fótons absorvidos com energia característica da faixa espectral de absorção, os responsáveis pelo desencadeamento do processo degradativo.

Já as técnicas de espectroscopia de fluorescência e fosforescência podem fornecer informações sobre processos fotofísicos e fotoquímicos existentes em determinados compostos ou sistemas, como a desativação de estados excitados por conversão interna, níveis de energia do estado excitado, tempo de vida do estado excitado, cruzamento intersistemas, formação de excímeros e exciplexos, transferências de energia intra e intermoleculares e grau de anisotropia do estado excitado⁴⁰.

As técnicas de absorção e emissão luminosa também podem ser utilizadas para acompanhar a formação de fotoprodutos em polímeros⁸³ ou para monitorar a formação de espécies oxidantes, como o oxigênio singlete, sensibilizadas por colorantes. Uma metodologia bastante empregada é o uso de substâncias fluorescentes sensíveis ao ataque do oxigênio singlete como o aminoácido triptofano. Neste caso é preparada uma solução contendo o colorante e o triptofano, que é submetido à radiação com luz em comprimento de onda característico para a excitação do colorante. O estudo da cinética de reação de oxidação do triptofano promovida pelo oxigênio singlete é feito através da

diminuição da intensidade de fluorescência do triptofano em função do tempo de irradiação⁸⁴.

3.2- Ressonância de Spin Eletrônico (ESR)

3.2.1- Princípios da técnica

Assim como ocorre em outras técnicas espectroscópicas de análise, o fenômeno que rege a Ressonância de Spin Eletrônico (ESR) ou também conhecida como Ressonância Eletrônica Paramagnética (EPR) é a absorção de energia eletromagnética por moléculas da amostra e consequente transição de um estado de energia fundamental da molécula a um estado excitado. A energia necessária para esta transição pode ser calculada a partir de valores da frequência da radiação absorvida no processo, de acordo com a lei de Planck⁸⁵ :

$$\Delta E = h\nu \quad (\text{equação 6})$$

As técnicas de espectroscopia de ressonância magnética (ESR e NMR) baseiam-se em transições de energia, resultantes de interações fracas de um elétron ou um núcleo com um campo magnético. Deste modo, as radiações eletromagnéticas absorvidas possuem energias bem menores daquelas utilizadas em outras técnicas espectroscópicas, cujos fenômenos são vibrações moleculares ou transições eletrônicas. Na figura 23 são mostradas as regiões do espectro eletromagnético utilizadas em algumas das técnicas espectroscópicas de análise⁸⁶.

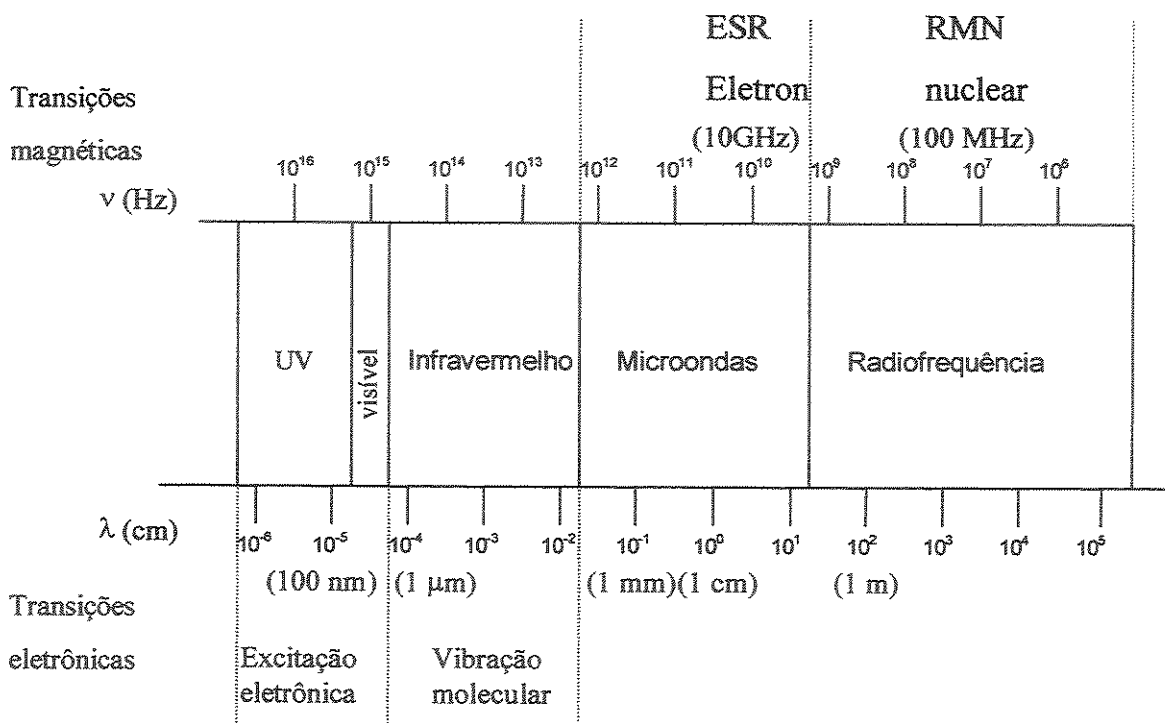


Figura 23: Regiões espectrais características de transições eletrônicas e magnéticas⁸⁶.

Pela figura 23 pode-se verificar que a radiação utilizada na Ressonância de Spin Eletrônico (microondas) possui frequência entre 10^{10} e 10^{12} Hz, tendo energia superior à da radiação utilizada na Ressonância Magnética Nuclear (NMR), que encontra-se na região de radiofrequência.

O fenômeno ESR limita-se a moléculas com grupos químicos que apresentam um elétron cujo spin não esteja emparelhado com o spin oposto de um outro elétron. Exemplos típicos de moléculas que apresentam sinal ESR são os íons de metais de transição, radicais livres e centros químicos de elétrons livres como os produzidos pela incidência de raios X em macromoléculas^{86,87}.

Quando um elétron desemparelhado com momento magnético líquido é submetido a um campo magnético, sua energia terá um valor mínimo se seu momento estiver na mesma direção do campo magnético aplicado. Por outro lado, sua energia terá um valor máximo quando o seu momento magnético estiver apontando na direção oposta ao campo magnético aplicado^{85,86}. Para situações em que o momento magnético eletrônico não esteja paralelo ao campo magnético,

a energia dependerá de sua projeção ao longo da direção do campo magnético^{85,86,87}. Quantitativamente esta energia pode ser calculada pela equação 7.

$$E = - \mu_z \cdot B_0 \quad (\text{equação 7})$$

onde : μ_z é a projeção do momento magnético do elétron na direção do campo magnético.

B_0 é a componente do campo magnético aplicado na direção z.

A descrição quântica do momento magnético do elétron é feita considerando o seu momento angular intrínseco e pode ser descrita pela equação 8:

$$\vec{\mu} = - g \beta \vec{S} \quad (\text{equação 8})$$

onde: β é o Magneton de Bohr.

g é uma variável dependente do ambiente em que o elétron se encontra.

S é o número quântico de spin eletrônico.

O Magneton de Bohr nada mais é do que uma constante resultante do produto e razão de algumas grandezas, dentre elas a massa do elétron (equação 9):

$$\beta = \frac{eh}{4\pi mc} \quad (\text{equação 9})$$

Na realidade a massa é a única grandeza que distingue o Magneton de Bohr (β) do Magneton Nuclear (β_n), utilizado na descrição do fenômeno de Ressonância Magnética Nuclear (NMR). Neste último, o fato da massa do núcleo

(próton) ser 1836 vezes a do elétron, faz com que o momento magnético nuclear seja em torno de 2000 vezes menor que do eletrônico e a energia utilizada para a excitação também seja menor (radiofrequência)^{85,86}.

O fator g para um elétron livre possui valor definido ($g_e = 2,0023$). Porém, diversos fatores relacionados ao ambiente em que os elétrons encontram-se nas moléculas fazem com que ocorram mudanças consideráveis neste valor, o que o torna um parâmetro de interesse para o uso da ESR como técnica analítica^{85,86}.

Como sabemos, existem apenas duas projeções de momento angular de spin permitidas para o elétron quando submetido a um campo magnético, podendo ser paralelo ou antiparalelo a este ($\pm 1/2$). Na ausência do campo magnético um elétron pode assumir qualquer uma destas orientações, uma vez que correspondem a dois estados de energia degenerados. A aplicação do campo magnético causa uma orientação do elétron no sentido paralelo, por ser esta uma orientação de menor energia. Em outras palavras, a aplicação do campo magnético causa uma separação das duas orientações de spin em dois estados, com níveis de energia distintos (quebra de degenerescência) e o elétron assume o estado de menor energia potencial^{85,86}.

A passagem do elétron do nível mais baixo de energia (paralelo ao campo) para o nível mais alto de energia (antiparalelo ao campo) ocorre apenas com a absorção de radiação eletromagnética com energia igual à diferença de energia dos dois níveis. Uma representação esquemática destes processos é feita na figura 24.

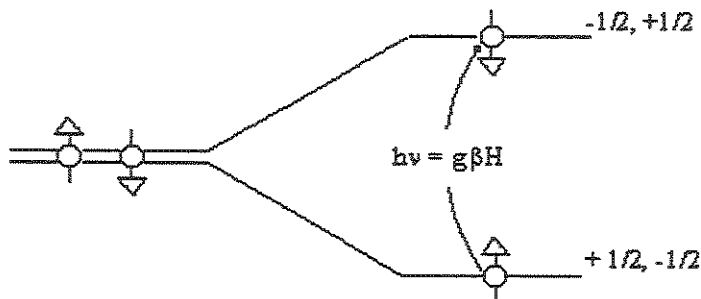


Figura 24: Separação de níveis de energia magnéticos com a aplicação de um campo magnético.

Os valores de energia dos dois níveis podem ser calculados à partir da substituição da equação 8 na equação 7:

$$E = + g\beta HS = \pm \frac{1}{2} g\beta H \quad (\text{equação 10})$$

A diferença de energia dos dois estados pode, então, ser calculada:

$$\Delta E = g\beta H \quad (\text{equação 11}) \quad \text{ou} \quad h\nu = g\beta H \quad (\text{equação 12})$$

A equação 6 é o principal suporte teórico para o desenvolvimento experimental. Na prática, a grandeza $h\nu$ é definida pela frequência de microondas utilizada, sendo sempre constante e característica do equipamento usado. O espectro ESR é, então, obtido à partir da variação do Campo Magnético H , resultando em um resposta que correspondente a intensidade de sinal em função do Campo Magnético aplicado. A variação de intensidade de sinal ao longo do espectro identifica a absorção de radiação eletromagnética e permite à partir da equação 12 calcular o valor de g característico para determinados grupos químicos.

Conforme ilustrado na figura 24 e previsto pela equação 12, em uma molécula contendo um único elétron desemparelhado é esperado a ocorrência de apenas um sinal correspondente a transição do nível de menor para o estado de maior energia do momento magnético eletrônico. Porém, o momento magnético do elétron pode interagir com o momento magnético nuclear do próprio átomo ou de núcleos vizinhos, provocando uma subdivisão dos níveis de energia (estrutura hiperfina) e o surgimento de outros sinais de absorção no espectro ESR^{85,86,87,88}. Este efeito é ilustrado na figura 25.

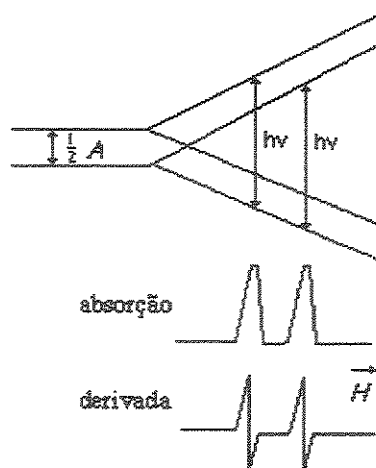


Figura 25 : Formação de estrutura hiperfina e espectro de absorção e de primeira derivada correspondentes.

Mudanças significativas no espectro também podem ocorrer dependendo da natureza da amostra. Em amostras gasosas, líquidas ou em solventes, o contínuo movimento rotacional e translacional das moléculas não permite estabelecer eixos direcionais fixos na molécula, o que afeta sensivelmente a resolução hiperfina do espectro⁸⁵.

3.2.2- Aplicações da técnica ESR em sistemas poliméricos

A Ressonância de Spin Eletrônico encontra importantes aplicações na área de polímeros, principalmente em estudos de mecanismos de reações que são características de polímeros.

Em reações de polimerização a técnica pode ser usada para distinguir se o mecanismo envolvido na reação ocorre via radicais livres ou outra via como a aniônica ou catiônica. No caso da polimerização radicalar, a ESR pode ser usada para medir a concentração de radicais livres formados durante o processo e, com o auxílio de inibidores de radicais livres, determinar a cinética de reação^{89,90,91}.

Para a polimerização aniônica a técnica ESR pode ser empregada para identificar ânions radicais envolvidos no processo. Através da utilização de complexos de transferência de carga, estudos similares também podem ser realizados em sistemas com polimerização catiônica⁹².

Vários outros estudos sobre polimerização como a fotoinduzida, iniciadas com ácidos de Lewis e com diversos tipos de catalisadores podem ser feitos utilizando recursos da técnica ESR⁸⁵.

Uma outra importante aplicação da técnica ESR na área de polímeros está no estudo de mecanismos de degradação destes materiais. O mecanismo mais aceito atualmente para explicar degradação de polímeros é uma sequência de reações oxidativas que têm como principal ponto de partida a formação de um radical livre no material. Para compreender as fases iniciais e as etapas de propagação deste processo, a utilização da técnica ESR é imprescindível. Ainda nesta mesma área de estudo a técnica ESR é muito empregada no estudo de mecanismos de ação de estabilizantes, usadas para prevenir ou retardar os efeitos degradativos no polímero⁹³.

Algumas reações de óxido-redução envolvidas com substâncias empregadas como aditivos poliméricos também já foram estudadas através de ESR. Um exemplo é o dióxido de titânio, frequentemente utilizado como pigmento branco em vários polímeros. Pôde-se verificar que o titânio em sua forma trivalente (Ti^{3+}) em presença de peróxido de hidrogênio é capaz de gerar radicais hidroxílicos ($HO\cdot$) e ânions hidroxílicos (HO^-), oxidando-se para a sua forma tetravalente (Ti^{4+})^{85,94}.

Em polímeros a técnica ESR também pode ser usada para investigar processos dinâmicos, como tempos de relaxação α , β e γ dependentes da temperatura, através da análise da dinâmica rotacional de traços de espécies radiculares incorporadas como sonda ao material⁹⁵⁻¹⁰⁰.

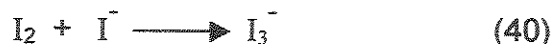
3.3- Determinação de Hidroperóxidos

Na degradação de polímeros a etapa primordial do processo em que ocorre a maior oxidação do material pode não ser diretamente relacionada com a formação de oxigênio singlete ou de macroradicais no polímero. Em alguns casos a principal etapa de oxidação se deve a formação e subsequente decomposição de hidroperóxidos¹⁰¹.

A análise de hidroperóxidos em polímeros pode ser feita usando um método iodométrico padrão¹⁰¹. O método consiste em refluxar uma pequena quantidade de amostra em presença de um solvente apropriado e iodeto de sódio em meio ácido. Durante o procedimento de refluxo os hidroperóxidos presentes no polímero oxidam o iodeto (I^-) para iodo (I_2) de acordo com a seguinte reação:



Em excesso de iodeto o iodo formado complexa-se, produzindo o íon I_3^- que em solução apresenta uma coloração amarelada.



O íon I_3^- pode ser analisado quantitativamente por espectroscopia UV-Vis, através de sua absorbância a 420 nm. Desta forma, construindo-se uma curva de calibração com um padrão de peróxido conhecido é possível determinar a concentração de hidroperóxidos no polímero por análise indireta da concentração de I_3^- .

4- Técnicas auxiliares

Além das técnicas descritas, muitas outras também podem ser utilizadas para analisar efeitos e determinar mecanismos da degradação de polímeros. A escolha do conjunto de técnicas a ser usado depende da necessidade e dos objetivos do estudo a ser realizado. Outras técnicas que a princípio não possuem requisitos para o estudo da degradação de polímeros também podem ser necessárias para a compreensão de fenômenos que indiretamente possam estar ligados à degradação ou para obter informações sobre propriedades do material, fornecendo subsídios importantes para a análise dos resultados.

4.1- Termogravimetria

A termogravimetria é uma técnica de análise térmica de uso comum no estudo da decomposição térmica de materiais. A técnica baseia-se em aquecer uma certa porção do material, partindo normalmente da temperatura ambiente, chegando a temperaturas bastante elevadas, onde ocorre a decomposição completa do material. Durante o aquecimento, a massa é medida continuamente, fornecendo um sinal que corresponde à variação da massa em função da temperatura.

Com este tipo de análise é possível conhecer a estabilidade térmica do material e verificar reações químicas ou modificações físicas que ocorrem durante o aquecimento¹⁰². A termogravimetria pode ser usada também para a determinação de parâmetros cinéticos como a energia de ativação e a ordem de reação¹⁰³⁻¹⁰⁵.

4.2- Análise Dinâmico-Mecânica

A análise dinâmico-mecânica (DMA) é uma das técnicas mais sensíveis para a verificação de relaxações existentes na cadeia polimérica em função da temperatura.

Nesta técnica o material pode ser analisado através de deformações realizadas senoidalmente, usando frequência e amplitude constantes e pré-determinadas e uma faixa de temperatura que pode variar de $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ a aproximadamente $600\text{ }^{\circ}\text{C}$.

CAPÍTULO IV

EXPERIMENTAL

1- Sistema em Estudo

A escolha do polímero a ser usado para o estudo baseou-se na necessidade de um polímero que absorvesse na região do ultravioleta (A e B), que fosse amorfo para evitar a influência de outras variáveis, como cristalização induzida pelos aditivos durante o processo de envelhecimento e que apresentasse grande importância comercial. O policarbonato foi o polímero que melhor atendeu a estas exigências, sendo este de grau de pureza comercial, obtido por meio de doação da GE Plastics South America.

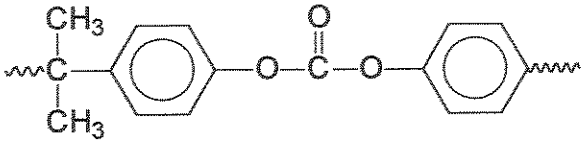
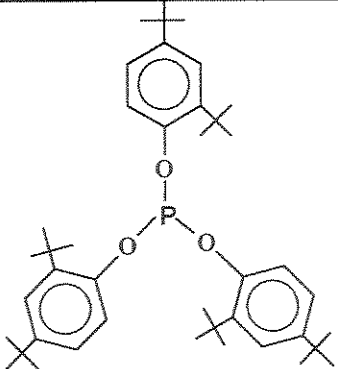
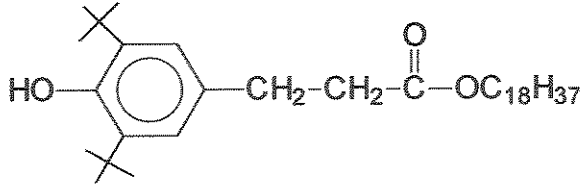
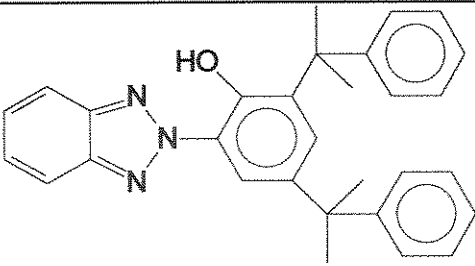
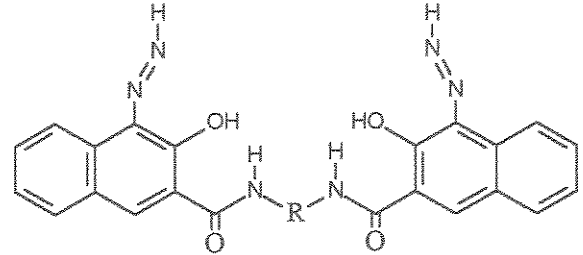
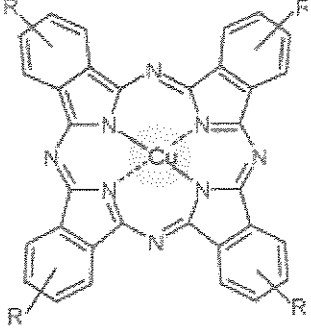
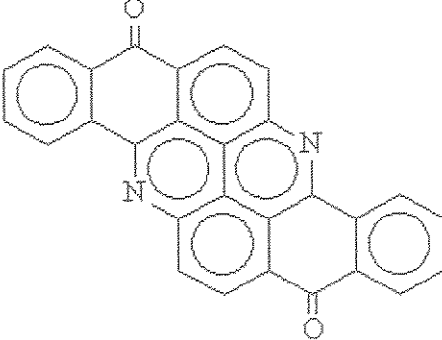

Os aditivos também com grau pureza comercial e doados pela Ciba Specialty Chemicals foram selecionados com o propósito de representar de forma mais abrangente possível as diferentes classes de aditivos de grande aplicação comercial. Para isto foram escolhidos quatro colorantes que representam os azo, os policíclicos, os complexos metálicos e os inorgânicos, sendo dois corantes e dois pigmentos. No caso dos estabilizantes, foram escolhidos um absorvedor de luz ultravioleta e um antioxidante do tipo fenol impedido estericamente. Na tabela 3 são apresentados as características dos aditivos utilizados.

Tabela 3: Aditivos utilizados nas formulações com policarbonato.

NOME	CLASSE QUÍMICA	FUNÇÃO
Irgafos 168	Fosfito orgânico	Antioxidante secundário
Irganox B900	Fenol impedido (Irganox 1076) + Irgafos 168	Antioxidante primário
Tinuvin 234	Benzotriazol Hidroxifenil	Absorvedor de UV
Irgacolor 2GTM	Vanadato de Bismuto	Pigmento amarelo
Oracet G	Ftalocianina de cobre	Corante azul
Oracet GHS	Antraquinona	Corante alaranjado
Cromophtal BN	Diazo de condensação	Pigmento vermelho

Na tabela 4 são apresentadas as estruturas químicas do policarbonato e dos estabilizantes e as prováveis estruturas químicas dos colorantes.

Tabela 4: Estruturas químicas do policarbonato e dos aditivos utilizados .

 <p>POLICARBONATO</p>	 <p>ESTABILIZANTE IRGAFOS 168</p>
 <p>ANTIOXIDANTE IRGANOX 1076</p>	 <p>ABSORVEDOR DE LUZ UV TINUVIN 234</p>
 <p>PIGMENTO VERMELHO DO TIPO AZO</p>	 <p>CORANTE AZUL DO TIPO FTALOCIANINA DE COBRE</p>
 <p>CORANTE ALARANJADO DO TIPO ANTRAQUINONA</p>	 <p>PIGMENTO AMRELO INORGÂNICO VANADATO DE BISMUTO</p>

2- Preparação de Amostras

A primeira etapa da preparação das amostras foi a pré-mistura dos aditivos ao polycarbonato na forma de pó, através de incorporação mecânica simples, feita por meio da agitação da mistura com o auxílio de uma espátula.

O antioxidante secundário Irgafos 168 foi adicionado em todas as formulações na concentração de 0,15% em massa. Para o estabilizante Irganox B900, cuja formulação contém o Irgafos 168, foi utilizado a concentração de 0,19% de modo a manter 0,15% de Irgafos e 0,04% do estabilizante Irganox 1076. O estabilizante Tinuvin 234 foi acrescentado na concentração de 0,30% e os colorantes foram utilizados todos na concentração de 1%. As concentrações dos estabilizantes foram determinadas de acordo com recomendações técnicas do fabricante para o uso do produto. Esta escolha levou em consideração o fato de que concentrações dos estabilizantes acima do recomendado podem ocasionar problemas de aplicação, como até mesmo a degradação do polímero. Para os colorantes adotou-se uma padronização, baseando-se na maior concentração recomendada entre os colorantes, que refere-se ao pigmento amarelo vanadato de bismuto.

As combinações entre os aditivos e o polycarbonato resultaram na composição de 15 formulações distintas que foram identificadas conforme apresentado na tabela 5.

Tabela 5: Identificação das amostras

	Sem estabilizante	Irganox B900	Tinuvin 234
Sem colorante	PC	PCI	PCT
Pigmento vermelho	PCPV	PCPVI	PCPVT
Pigmento amarelo	PCPA	PCPAI	PCPAT
Corante alaranjado	PCCA	PCCAI	PCCAT
Corante azul	PCCB	PCCBI	PCCBT

2.1- Extrusão e Peletização

Após a pré-mistura, as formulações de policarbonato aditivado foram secas em uma estufa comum à temperatura de 120 °C por 4 horas e extrudadas em uma extrusora monorosca Vortex com misturador Madock L/D =32 nas seguintes condições:

Tabela 6: Condições utilizadas no processo de extrusão

ROTAÇÃO (RPM)	80
Temperatura da primeira zona (°C)	220
Temperatura da segunda zona (°C)	230
Temperatura da terceira zona (°C)	240
Temperatura da quarta zona (°C)	240
Temperatura da quinta zona (°C)	250

Este processo teve como objetivo incorporar os aditivos à matriz polimérica. Na sequência, o material obtido do processo de extrusão foi peletizado.

2.2- Moldagem por Injeção

O equipamento utilizado no processo de moldagem por injeção foi uma injetora Arburg Allrouder 221 KS (250-75), operando nas seguintes condições:

Tabela 7: Condições utilizadas no processo de injeção

PRESSÃO DE INJEÇÃO	1500 BAR	
Velocidade de injeção (2 etapas)	1ª etapa	6,5 cm ³ /s
	2ª etapa	4 cm ³ /s
Volume de dosagem	tração	13 cm ³
	flexão	9 cm ³
Pressão de recalque	700 a 750 bar	
Tempo de resfriamento	tração	25 s
	flexão	20 s
Temperaturas do conjunto	zona 1	160 °C
	zona 2	260 °C
	zona 3	280 °C
	zona 4	290 °C
	zona 5	300 °C
	molde	90 °C

A moldagem por injeção foi usada para confeccionar corpos de prova de tração (150 x 13 x 3,2 mm - ASTM D638) e de flexão. Os corpos de prova de flexão foram divididos ao meio para produzir corpos de prova para ensaios de resistência ao impacto (125 x 13 x 3,2 mm - ASTM D256).

Para cada composição foram preparados em média 100 corpos de prova para ensaios de tração e 50 corpos de prova para ensaios de flexão. Desta forma, foram confeccionados cerca de 1500 corpos para ensaios de tração e 750 para ensaios de flexão.

3- Envelhecimento Fotoquímico Acelerado

A execução dos ensaios de envelhecimento fotoquímico foi conduzida em um equipamento projetado segundo as recomendações da norma ASTM G-53 (figura 26), construído nas oficinas mecânica e elétrica do IQ-UNICAMP durante o programa de mestrado (FAPESP, Processo 98/15445-6)^{106,107}.

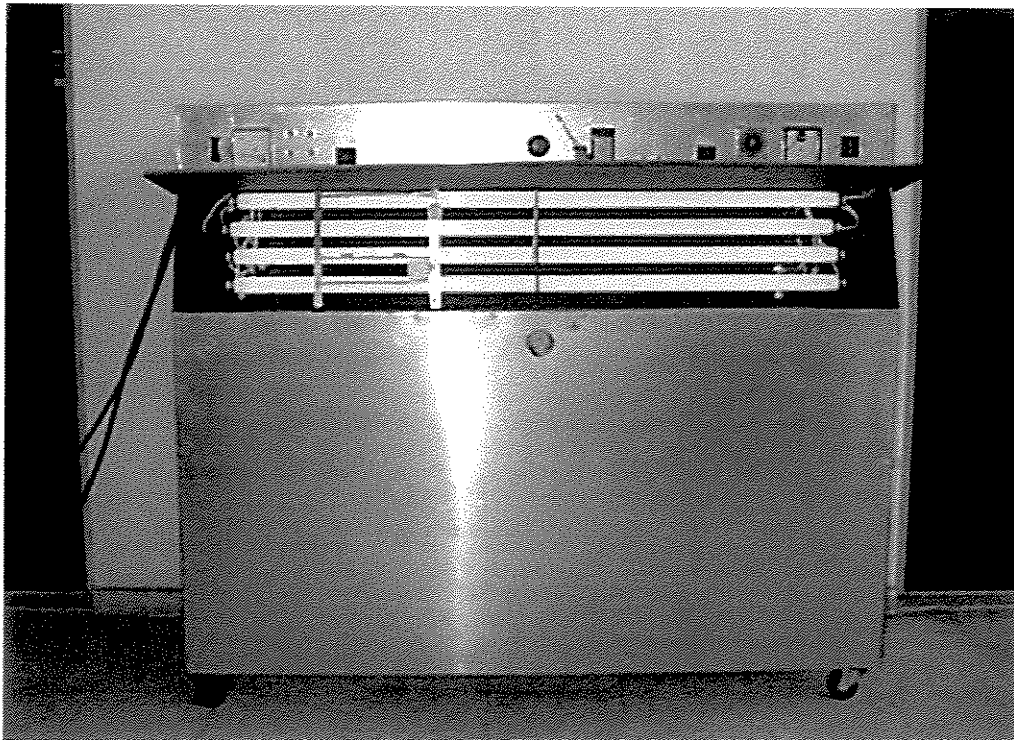


Figura 26: Simulador ambiental (envelhecimento fotoquímico).

As lâmpadas utilizadas como fonte de radiação são do fabricante Philips, modelo CLEO Performance 80W-R, com potência de 80W e distribuição espectral predominantemente na região do UVA (315 – 400 nm).

Para propiciar uma maior uniformidade na irradiação e para facilitar as operações de manuseio, as amostras foram afixadas em suportes removíveis da região de exposição do equipamento.

Com o objetivo de minimizar as diferenças na irradiação das amostras durante o desenrolar dos experimentos, provocadas pela queda progressiva de radiação das lâmpadas com o uso contínuo, foi feita a rotação das lâmpadas, conforme mostrado na figura 27. A rotação das lâmpadas levou em consideração o tempo de vida útil das mesmas, que está entre 1600 a 1800h, ou seja, neste tempo a lâmpada da posição de descarte (figura 27) deve ser retirada e uma nova lâmpada deve ser colocada na posição inferior, mantendo um gradiente de tempo de uso entre as lâmpadas. A maior mudança na intensidade ocorre nas 20 primeiras horas de uso, por isso estas primeiras horas não devem ser consideradas³⁷.

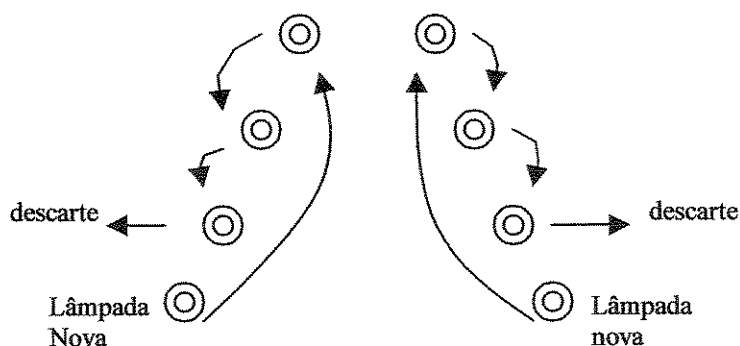


Figura 27: Esquema de rotação de lâmpadas³⁷.

Além da irradiação UV, as amostras foram submetidas a um ciclo de condensação provocado por um sistema de aquecimento do reservatório d'água situado logo abaixo da região em que são afixadas as amostras. Desta forma, o envelhecimento das amostras foi feito de acordo com o seguinte ciclo: irradiação por 22 horas à temperatura na faixa de 25 a 35°C, controlada pelo sistema de ventilação, seguida de ciclo de condensação de 2 horas a uma temperatura de 40 °C no banho d'água e 50 °C na região das amostras. Durante o ciclo de

condensação os exaustores responsáveis pela refrigeração das amostras ficaram desligados.

Conjuntos de corpos de prova da amostra PC também foram submetidos ao envelhecimento natural no terraço de um dos prédios da Faculdade de Engenharia Mecânica (UNICAMP/Campinas-SP) de acordo com a norma ASTM D1435¹⁰⁸ e identificadas como PC-natural. O objetivo de submeter amostras de polycarbonato sem aditivos também ao envelhecimento natural foi de traçar um paralelo entre o envelhecimento fotoquímico acelerado e estimar o fator de aceleração do método fotoquímico. Esta comparação é feita apenas para o índice de amarelecimento que normalmente mostra um aumento linear com o tempo de envelhecimento.

4-Avaliação dos Efeitos da Degradação

4.1- Ensaaios Mecânicos de Resistência ao Impacto

Realizado de acordo as orientações da norma ASTM D256⁷⁵, método IZOD. As medidas de resistência ao impacto foram feitas em um equipamento EMIC AIC1, à temperatura ambiente, utilizando um martelo de 2,7 J. Para cada medida utilizou-se seis amostras entalhadas antes do envelhecimento.

4.2- Ensaaios Mecânicos de Tração

A execução dos ensaios de tração foi feita seguindo recomendações da norma ASTM D638⁷⁴, em um equipamento EMIC LA 2000, com célula de carga de 5000 N, a uma velocidade de tração de 6 mm/min. Para cada medida utilizou-se seis amostras. Foram analisadas as propriedades de alongamento na ruptura, módulo de elasticidade e resistência à tração.

4.3- Índice de Amarelecimento

Para as análises de índice de amarelecimento foi utilizado o equipamento Macbeth Color-eye, nas condições de grau 10, iluminante C, Reflexão, programa Comcor MS1500 Plus e equação CIELAB (ASTM D 1925)⁷⁸.

4.4- Espectroscopia Infravermelho

As análises de espectroscopia infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) foram feitas da superfície dos corpos de prova pela técnica de reflectância especular em um espectrômetro de infravermelho Nicolet, modelo 520, fazendo-se 178 varreduras na resolução de 4 cm^{-1} , abertura de 100 e velocidade de 0,7912. Os espectros de reflexão obtidos das amostras foram convertidos para espectros de absorbância através da operação matemática de dispersão e posteriormente feita uma correção de linha de base. Para efeito de comparação, os espectros foram normalizados a partir da área total do espectro.

4.5- Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

As imagens de microscopia eletrônica de varredura da superfície de corpos de prova não envelhecidos e envelhecidos por 3360 horas foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura JEOL L360-LV com ângulos de 0 e 60° com relação ao detector. Para a obtenção das imagens as amostras foram afixadas em suportes metálicos apropriados e recobertas com uma camada de carbono.

4.6- Colorimetria

Para a obtenção dos dados colorimétricos foi utilizado o equipamento Macbeth Color-eye, nas condições de grau 10, iluminante D, Reflexão, programa Comcor MS1500 Plus e sistema CIELAB.

4.7- Análise de Hidroperóxidos

A análise de hidroperóxidos foi feita utilizando o método iodométrico¹⁰¹. Para a determinação foram tomados pequenos pedaços dos corpos de prova para ensaios de resistência ao impacto envelhecidos (24 horas após a exposição) e não envelhecidos (0,5 g), os quais foram colocados em um balão de destilação de 25 mL contendo ácido acético glacial (0,5 mL), isopropanol (9,5 mL) e uma pequena quantidade de iodeto de sódio (ponta de espátula). Esta mistura foi refluxada por 30 min, seguida de resfriamento em banho de gelo, filtração em papel de filtro e leitura de absorbância UV-visível da solução resultante em um espectrofotômetro Hewlett Packard 8453 A – Diode Array. A determinação da concentração de hidroperóxido foi feita à partir da leitura de absorbância a 420 nm e utilização de uma curva de calibração, construída utilizando soluções de peróxido de hidrogênio como padrão. Para a confecção da curva de calibração inicialmente foi determinada a concentração do peróxido de hidrogênio utilizado, através de titulação com Permanganato de Potássio¹⁰⁹. Após ser apropriadamente diluído, o peróxido de hidrogênio seguiu o mesmo procedimento das amostras antes de serem feitas as medidas de absorbância.

5- Estudo dos Mecanismos de Degradação

5.1- Espectroscopia UV/visível

Foram feitas análises de absorção luminosa das amostras de policarbonato, colorantes e estabilizantes em solventes apropriados de acordo com a solubilidade de cada amostra em hexano, metanol e clorofórmio, sendo conduzidas em um espectrofotômetro Hewlett Packard 8453 A – Diode Array. As concentrações foram ajustadas conforme a absortividade de cada composto.

5.2- Espectroscopia de Fluorescência

As medidas de fluorescência foram conduzidas em um espectrofluorímetro PTI® LS-100™, utilizando uma cubeta de quartzo com volume de 3 mL e 1 cm de caminho ótico para as amostras líquidas. Para as amostras na forma de filmes, o material foi exposto diretamente ao feixe de luz. O comprimento de onda de excitação foi estabelecido de acordo com as bandas de absorção dos compostos, descritas na seção de resultados. Em todas as análises foram utilizadas fendas de 10 nm para a excitação e para emissão. Para a obtenção de rendimentos máximos de fluorescência foram feitos ajustes da concentração das soluções e utilização do surfactante polioxietileno-sorbitan monolaurato (Tween 20). Nas análises de produção de oxigênio singlete, as soluções dos corantes azul e alaranjado foram oxigenadas durante 20 minutos e acrescentados o surfactante Tween 20 e o aminoácido triptofano antes da exposição da solução à radiação luminosa produzida pela mesma lâmpada utilizada no envelhecimento. No procedimento de exposição, a lâmpada é alojada dentro de uma caixa preta de madeira construída com dimensões compatíveis à da lâmpada, de modo a envolvê-la. A lâmpada é acesa por meio de um reator conectado em suas extremidades e a solução é irradiada diretamente na cubeta em que será feita a leitura de fluorescência através de um orifício na região central da caixa de madeira que envolve a lâmpada.

5.3- Ressonância de Spin Eletrônico (ESR)

As análises de ressonância de spin eletrônico foram realizadas na Università di Pisa (Itália) em um espectrômetro BRUCHER-ER 200b-SRC, operando com uma frequência de microondas fixa em 9,5 GHz (banda X) e campo magnético variando entre 1500 a 3500 Gaus. A atenuação utilizada variou de 24 a 30 dB e o ganho empregado foi de 10E+5 e 10E+6.

Para a realização das medidas, as amostras foram inseridas em tubos de quartzo com 4 mm de diâmetro interno e 20 cm de comprimento.

As amostras foram divididas em conjuntos, de acordo com a sua natureza e com as informações que visavam ser obtidas:

- Colorantes e polycarbonato na forma de pó: Utilizou-se uma quantidade em torno de 10 mg, inserida no tubo de quartzo. As análises foram feitas com o propósito de caracterizar o comportamento dos colorantes isoladamente.
- Colorantes e polycarbonato em solução de clorofórmio: Foram preparadas soluções de 2% em massa dos colorantes e do polycarbonato, objetivando a caracterização destes compostos em solvente e posterior estudo da interação dos mesmos quando misturados. Para todas as amostras foram utilizados cerca de 0,3 mL de solução para a realização das análises.
- Estudo da capacidade dos colorantes e de misturas colorantes/polycarbonato na geração de radical nitroxila: Neste estudo foram incorporadas às soluções dos colorantes a 2%, o reagente sebacato de Bis (2,2,6,6,-tetrametil-4-piperidila) (TINUVIN 770), que tem a propriedade de reagir com espécies oxidantes como o oxigênio singlete ou espécies radiculares para formar o radical sebacato de Bis (2,2,6,6,-tetrametil-4-piperidil-1-oxil). Este radical é bastante estável e apresenta sinal característico no espectro ESR. Para avaliar a capacidade dos colorantes e das misturas colorantes/polycarbonato na geração do radical sebacato de Bis (2,2,6,6,-tetrametil-4-piperidil-1-oxil), primeiramente as soluções foram submetidas a um borbulhamento de ar atmosférico durante 20 minutos para garantir a presença de oxigênio no meio e em seguida, feita a irradiação com luz ultravioleta, produzida por uma lâmpada (CLEO-Performance 40 SLV) com a mesma distribuição espectral daquelas usadas no envelhecimento acelerado dos corpos de prova (CLEO-Performance 80W-R).

6- Técnicas Auxiliares

6.1- Análise Termogravimétrica

Todas as análises termogravimétricas foram realizadas em atmosfera oxidante de ar sintético com um fluxo de 50mL/min, em um TGA 2950 da TA

Instruments. Para os colorantes isolados utilizou-se uma massa aproximada de 10 mg e a programação de temperatura correspondeu a uma rampa de 10 °C/ min, iniciando a temperatura ambiente até 900 °C. As amostras de polycarbonato puro e contendo colorantes, obtidas de pellets após o processo de extrusão, com a massa aproximada de 15 mg, foram analisadas à taxas de aquecimento de 5, 10 e 15 °C/min, iniciando à temperatura ambiente até 700 °C.

6.2- *Análise Dinâmico-Mecânica*

As análises foram realizadas apenas em amostras de polycarbonato sem aditivos e contendo apenas colorantes. Foram conduzidas em um DMTA V Rheometric Scientific, utilizando uma rampa de aquecimento de 2 °C/min de -100 °C a 200 °C, frequência de 1 Hertz e amplitude de deformação de 0,07 %. As amostras foram preparadas à partir de cortes realizados em corpos de prova de impacto não envelhecidos na direção de injeção, obtendo pequenas tiras com dimensões de aproximadamente 6 x 3,6 x 0,9 mm.

CAPÍTULO V

RESULTADOS E DISCUSSÕES

1- Avaliação dos Efeitos da Degradação

A degradação provocada nas amostras por meio do envelhecimento acelerado neste trabalho é predominantemente de natureza fotooxidativa. Porém, a exemplo do que ocorre em aplicações práticas, diversos outros fatores, além da presença de oxigênio e da radiação ultravioleta, participam da degradação do polímero. Para simular condições de umidade nas amostras foram feitos ciclos de condensação. Durante os ciclos de condensação ocorre a elevação da temperatura na região das amostras, que também podem ocasionar efeitos degradativos, embora estes efeitos não devam ser significativos em virtude da temperatura não ultrapassar 50 °C.

1.1- Ensaio Mecânicos de Resistência ao Impacto

O histograma na figura 28 apresenta os resultados de resistência ao impacto (IZOD) das amostras de polycarbonato em diferentes combinações dos colorantes e dos estabilizantes. Os valores de resistência ao impacto encontram-se tabelados no anexo A.

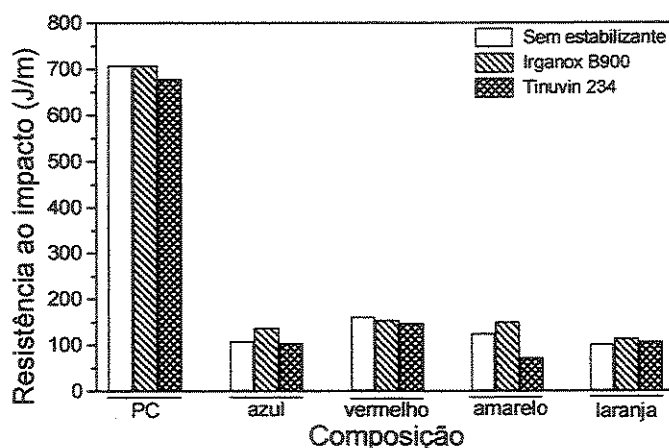


Figura 28: Resistência ao impacto do polycarbonato na presença de colorantes e estabilizantes.

Pode-se observar que a incorporação dos colorantes provocou uma diminuição drástica da resistência ao impacto nas amostras de policarbonato antes de serem envelhecidas. Esta diminuição ocorre porque a alta resistência ao impacto do policarbonato se deve à dissipação de energia na região da fratura, decorrente da relaxação de segmentos da cadeia polimérica. A presença de colorantes leva à diminuição de volume livre e a formação de regiões de densificação que dificultam a dissipação de energia com consequente redução da resistência ao impacto¹¹⁰. Algumas análises foram feitas na tentativa de esclarecer melhor este efeito e são discutidas nas seções referentes às técnicas de microscopia eletrônica de varredura, termogravimetria e análises dinâmico-mecânicas.

Para facilitar a comparação entre as amostras ao longo do processo de degradação promovido pelo envelhecimento acelerado, os resultados são apresentados na figura 29 como a razão entre a resistência ao impacto no tempo t e a resistência ao impacto inicial t_0 (R_{t_n}/R_{t_0}), que representa a retenção da propriedade em função do tempo de envelhecimento. A resistência ao impacto de todas as amostras encontra-se tabelada no anexo B em função do tempo de envelhecimento.

No conjunto de amostras contendo apenas colorantes (figura 29a) observa-se uma diferenciação entre as amostras, à medida que o tempo de envelhecimento aumenta. Com 768 horas de envelhecimento, a maior queda de resistência ao impacto ocorre para a amostra contendo o corante azul (PCCB). Neste mesmo tempo de envelhecimento, uma diminuição de propriedade menos acentuada também é observada na amostra contendo o pigmento amarelo (PCPA). Para tempos de envelhecimento maiores observa-se que a única amostra que mantém sua resistência ao impacto elevada referente ao valor inicial é a que contém o pigmento vermelho (PCPV). Estes resultados indicam que o pigmento vermelho deve produzir algum efeito de estabilização frente ao processo fotodegradativo do policarbonato, resultando na manutenção da propriedade de resistência ao impacto, enquanto que um efeito de sensibilização da degradação deve ocorrer com a incorporação do corante azul.

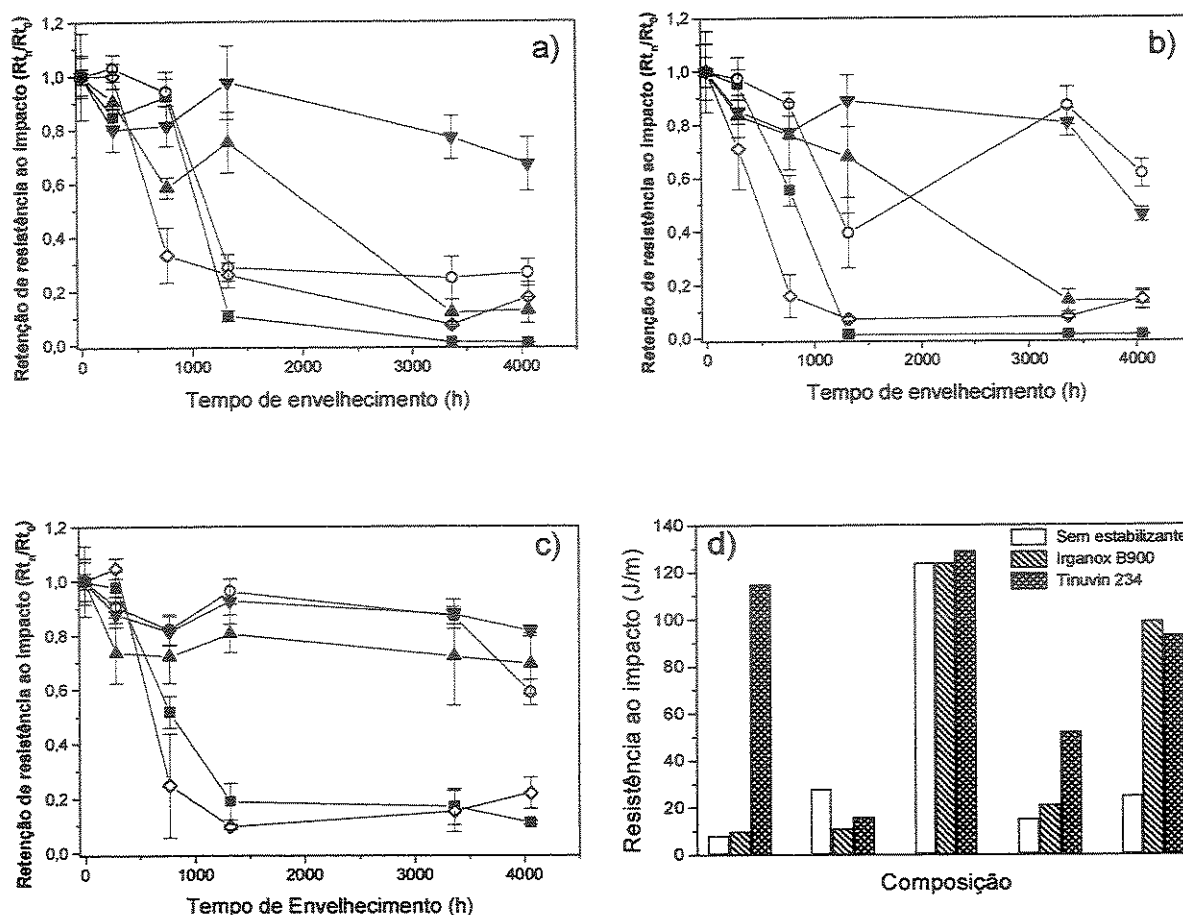


Figura 29: Retenção de resistência ao impacto do policarbonato: (■) sem colorantes, (▼) com pigmento vermelho, (▲) com pigmento amarelo, (◇) com corante azul e (○) com corante alaranjado: (a) amostras com colorantes; (b) amostras com colorantes e Irganox B900; (c) amostras com colorantes e Tinuvin 234 e (d) resistência ao impacto no tempo de 3360 horas de envelhecimento.

Com a presença do estabilizante Irganox B900 (figura 29b) nenhuma mudança acentuada de comportamento é verificado para as amostras contendo o pigmento vermelho (PCPVI) e o corante azul (PCCBI), comparativamente as correspondentes amostras sem o Irganox B900 (figura 29a). Porém nas amostras contendo o pigmento amarelo (PCPAI) e o corante alaranjado (PCCAI) houve uma maior retenção de propriedade ao longo do envelhecimento, quando comparado com as amostras sem o estabilizante (figura 29a). Estes resultados evidenciam uma sinergia entre estes colorantes e o estabilizante Irganox B900 que resultam na maior estabilização da propriedade de resistência ao impacto nestas amostras.

A presença do estabilizante Tinuvin 234 (figura 29c) produz, com exceção da amostra contendo o corante azul (PCCBT), um efeito de estabilização em todas as amostras.

O histograma da figura 29d, comparando as amostras no tempo de 3360 horas de envelhecimento, permite a melhor visualização dos efeitos de estabilização do pigmento vermelho, do estabilizante Tinuvin 234 e também do estabilizante Irganox B900 nas amostras contendo o corante alaranjado e o pigmento amarelo.

1.2- Ensaios Mecânicos de Tração

1.2.1- Alongamento na Ruptura

O histograma da figura 30 mostra o alongamento na ruptura das amostras de polycarbonato em diferentes combinações dos colorantes e estabilizantes antes do envelhecimento fotoquímico acelerado. No anexo C encontra-se os valores de alongamento na ruptura para o polycarbonato e suas formulações.

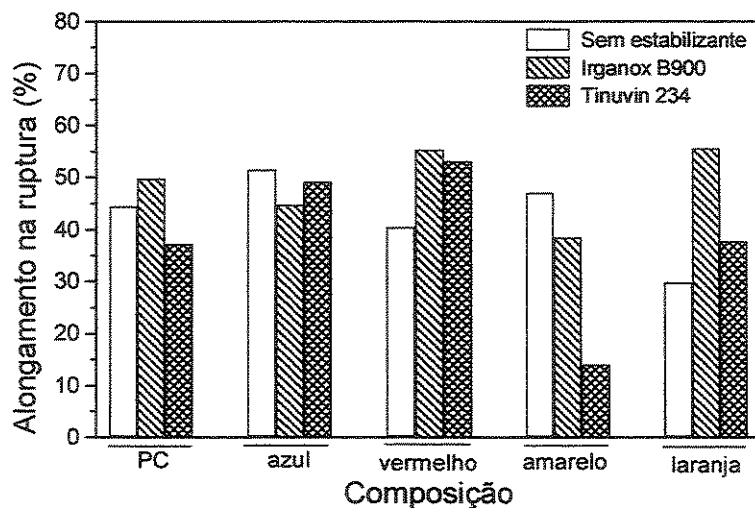


Figura 30: Alongamento na ruptura do polycarbonato na presença de colorantes e estabilizantes.

O estabilizante à base de fenol impedido contido no Irganox B900 atua principalmente durante o processamento do material, agindo como um

antioxidante primário. Porém o mecanismo de supressão de radicais livres, inerente deste estabilizante, pode ser responsável pela estabilização do polímero também em situações de envelhecimento térmico e fotoquímico a longo prazo^{23,111}.

Durante o processamento, o efeito de estabilização do Irganox B900 é mais significativo na amostra contendo o corante alaranjado (PCCAI), entretanto também ocorre em menor extensão nas amostras com o pigmento vermelho (PCPVI) e sem colorantes (PCI). Este fato é verificado pelo maior alongamento na ruptura destas amostras antes do envelhecimento (figura 30). Nas amostras contendo o corante azul (PCCBI) e o pigmento amarelo (PCPAI) observa-se uma pequena diminuição do alongamento na ruptura com a incorporação deste aditivo.

Já a incorporação do estabilizante Tinuvin 234 produz uma diminuição significativa do alongamento na ruptura da amostra contendo o pigmento amarelo (PCPAT), evidenciando uma incompatibilidade entre estes dois aditivos quando submetidos às condições de processamento. Para as demais amostras o comportamento é variável, porém não expressivo.

Na figura 31 são mostrados os resultados de alongamento na ruptura obtidos por ensaios de tração em função do envelhecimento acelerado e uma comparação das diferentes amostras no tempo de 768 horas. O anexo D apresenta os dados de alongamento na ruptura em função do tempo de envelhecimento.

A exemplo dos ensaios de resistência ao impacto, os resultados de alongamento na ruptura mostram a existência de efeitos de estabilização do processo degradativo provocados pela presença do pigmento vermelho (PCPV) e de sensibilização provocados pelo corante azul (PCCB). Na ausência de estabilizantes (figura 31a) verifica-se que o pigmento amarelo (PCPA) também provoca uma diminuição do alongamento na ruptura nas primeiras horas de envelhecimento, evidenciando que este colorante também deve sensibilizar a degradação do polycarbonato. Com a incorporação do estabilizante Irganox B900 (figura 31b) é confirmado o mesmo efeito de estabilização de propriedades mecânicas verificado nos ensaios de resistência ao impacto para os colorantes

amarelo e alaranjado (PCPAI e PCCAI), evidenciando uma sinergia entre estes colorantes e o estabilizante Irganox B900. Na presença do estabilizante Tinuvin 234 (figura 31c) observa-se um efeito de estabilização mais evidente nas amostras sem colorantes (PCT) e com o corante alaranjado (PCCAT).

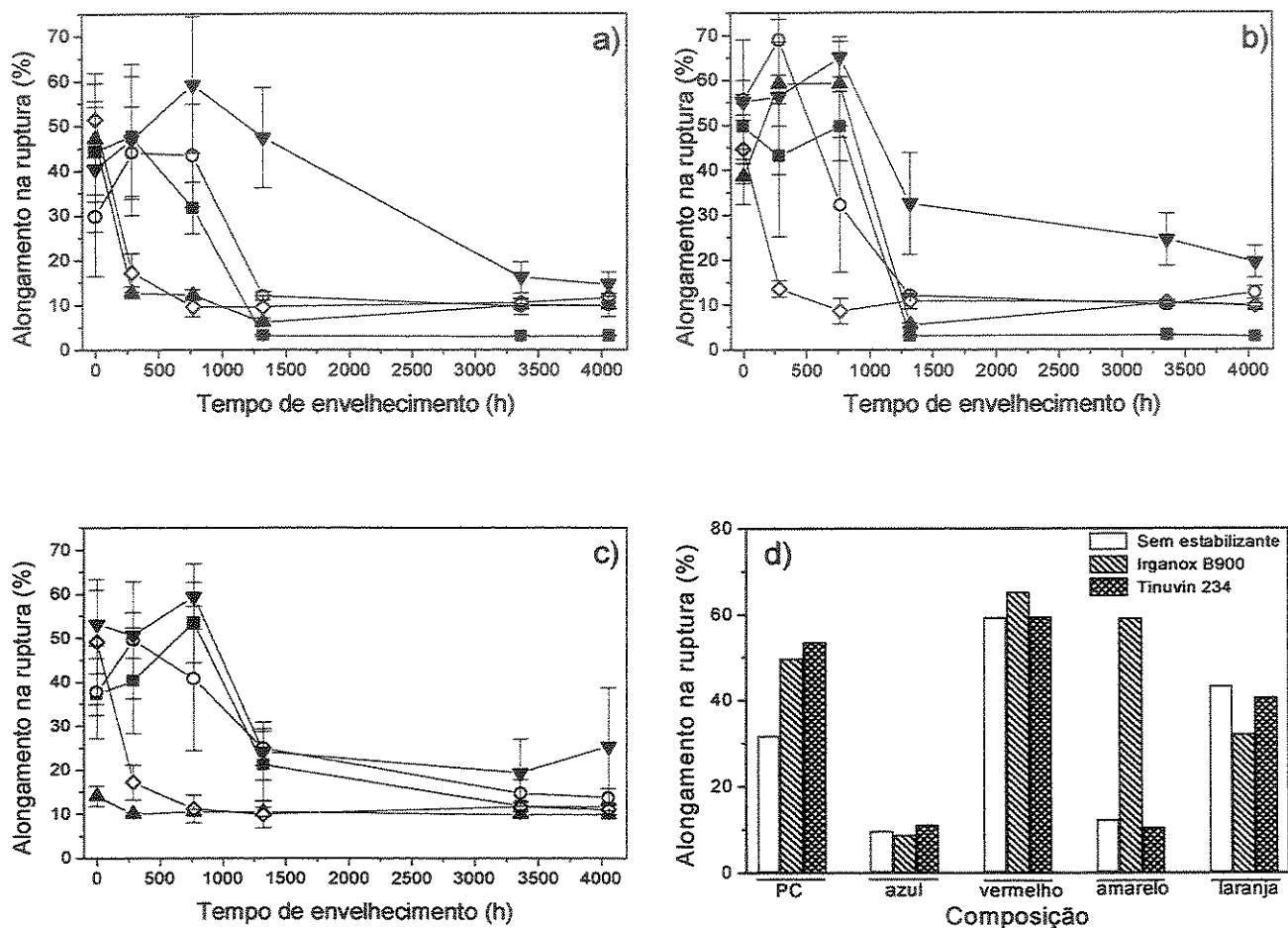


Figura 31: Alongamento na ruptura: (■) sem colorantes, (▼) com pigmento vermelho, (▲) com pigmento amarelo, (◇) com corante azul e (○) com corante alaranjado: (a) amostras com colorantes; (b) amostras com colorantes e Irganox 1076; (c) amostras com colorantes e Tinuvin 234 e (d) alongamento na ruptura no tempo de 768 horas de envelhecimento.

O histograma da figura 31d, considerando o tempo relativamente baixo de envelhecimento (768 h), evidencia principalmente os efeitos de sensibilização da degradação do policarbonato pelo corante azul e pelo pigmento amarelo e uma possível sinergia entre o pigmento amarelo e o estabilizante Irganox B900.

1.2.2- Módulo de Elasticidade

A figura 32 mostra o comportamento do módulo de elasticidade em função do tempo de envelhecimento. O módulo de elasticidade encontra-se tabelado no anexo E em função do tempo de envelhecimento.

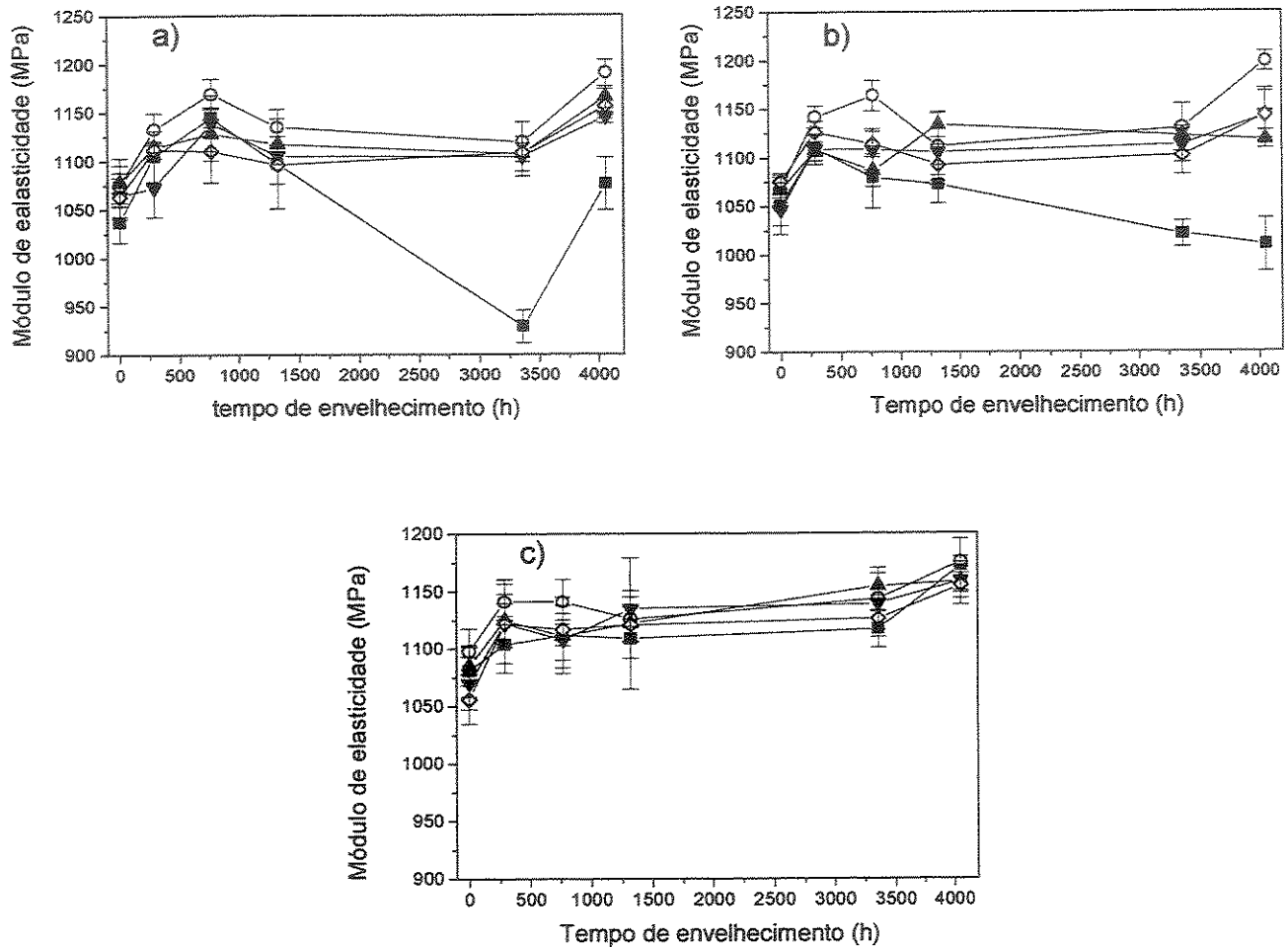


Figura 32: Módulo de elasticidade: (■) sem colorantes, (▼) com pigmento vermelho, (▲) com pigmento amarelo, (◇) com corante azul e (○) com corante alaranjado: (a) amostras com colorantes; (b) amostras com colorantes e Irganox 1076 e (c) amostras com colorantes e Tinuvin 234.

É possível observar que a presença de colorantes provoca um sensível aumento do módulo, quase que oculto pelo própria estimativa de desvio padrão das medidas. Este fenômeno se deve possivelmente ao enrijecimento provocado pelos colorantes, que causa também a diminuição de resistência ao impacto, como discutido anteriormente. Um leve aumento de módulo também é observado

nas etapas iniciais de envelhecimento, provavelmente ocasionado por relaxações de tensão do material durante o processo de envelhecimento.

A grande mudança de propriedade ocorre para o polycarbonato sem aditivos (PC) (figura 32a) e contendo o estabilizante Irganox B900 (PCI) (figura 32b), à partir de 1320 horas de envelhecimento. Já na amostra contendo o estabilizante Tinuvin 234 (PCT) (figura 32c), este comportamento não é verificado, confirmando a eficiência de estabilização deste aditivo para polycarbonato sem colorantes.

1.2.3- Resistência à Tração

A dependência da resistência à tração em função do tempo de envelhecimento é representada na figura 33. O anexo F apresenta a resistência à tração tabelada em função do tempo de envelhecimento.

Verifica-se que as maiores variações de resistência à tração em função do tempo de envelhecimento ocorrem para as amostras de polycarbonato sem aditivos (PC) (figura 33a) e contendo apenas o estabilizante Irganox B900 (PCI) (figura 33b). Nestes dois conjuntos de amostras notam-se também variações menos significativas nas amostras contendo o pigmento amarelo (PCPA e PCPAI).

A estabilização provocada pelo aditivo Tinuvin 234 também pode ser verificada pela propriedade de tensão máxima (figura 33c). As amostras que apresentaram variação de propriedade nos outros conjuntos, permaneceram com os mesmos valores de tensão durante o envelhecimento, do mesmo modo que as demais amostras deste conjunto.

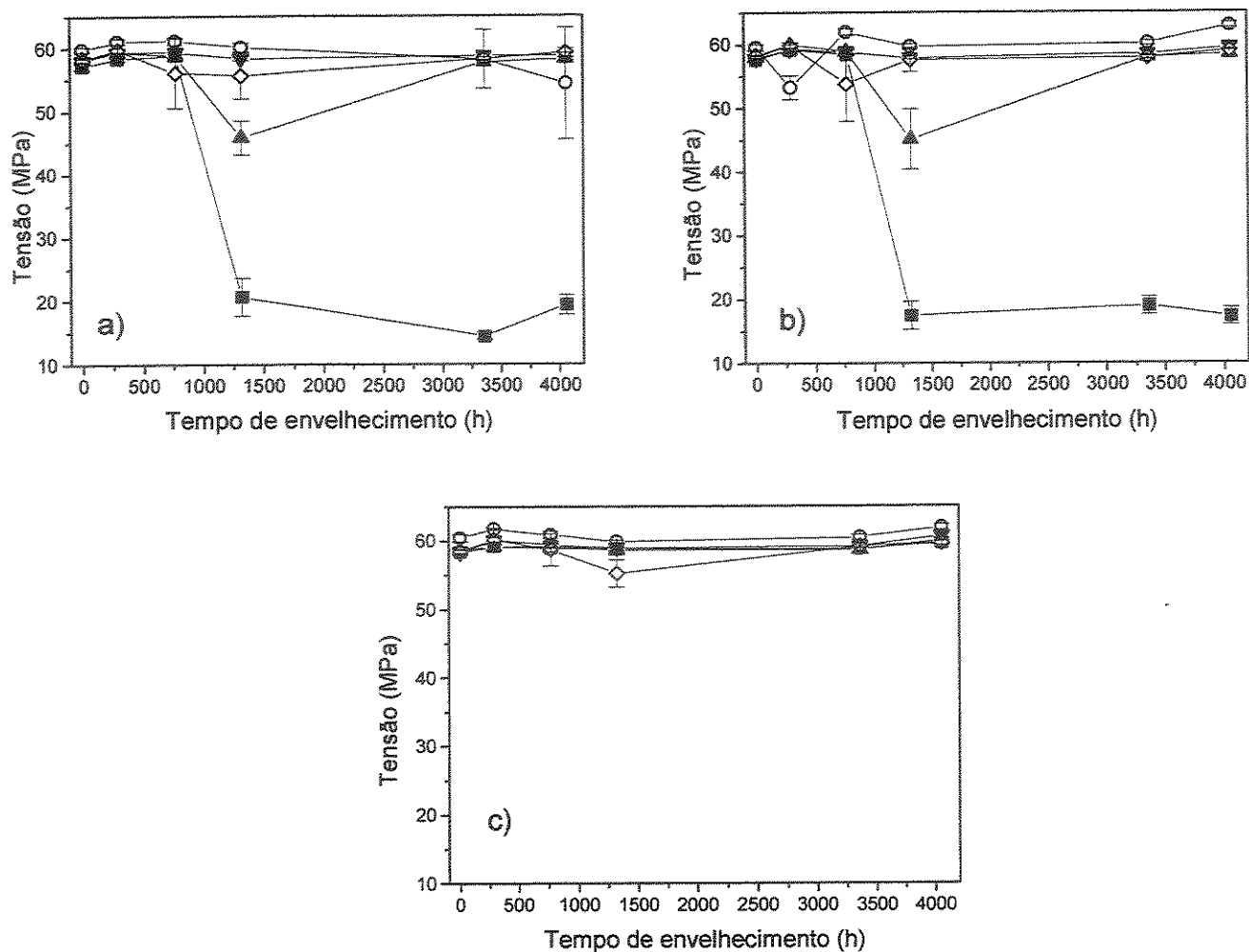


Figura 33: Resistência à tração: (■) sem colorantes, (▼) com pigmento vermelho, (▲) com pigmento amarelo, (◇) com corante azul e (○) com corante alaranjado: (a) amostras com colorantes; (b) amostras com colorantes e Irganox 1076 e (c) amostras com colorantes e Tinuvin 234.

1.3- Índice de Amarelecimento

Na figura 34 é feita uma comparação entre o índice de amarelecimento da amostra sem a presença de colorantes e estabilizantes (PC) submetida ao envelhecimento fotoquímico e um conjunto desta mesma amostra submetida ao envelhecimento natural, denominada PCnatural. O objetivo desta comparação foi avaliar o desempenho do policarbonato frente aos dois tipos de envelhecimento e estimar o fator de aceleração aproximado entre eles.

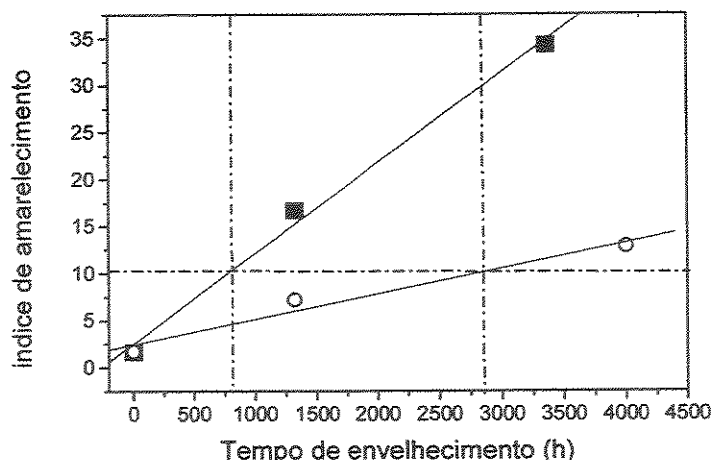


Figura 34: Comparação entre os índices de amarelecimento: (■) PC, (●) PC-natural.

O aumento do índice de amarelecimento ocorre de maneira quase que linear, como reflexo do aumento progressivo de grupos químicos originados de reações oxidativas. Como verificado anteriormente, as propriedades mecânicas não apresentam este mesmo comportamento. Para as propriedades mecânicas as maiores variações ocorrem até 1320 horas, sendo que a partir deste tempo as variações são menos pronunciadas. Este fenômeno se deve provavelmente aos mecanismos envolvidos na falha do material, intensamente influenciados por mudanças na superfície do corpo de prova que atingem uma “saturação” em um determinado tempo de envelhecimento¹¹². Além disso, os grupos químicos formados no policarbonato tem a propriedade de absorver parte da radiação ultravioleta e impedir que esta promova o rompimento de ligações da cadeia polimérica no interior do material^{44,45}.

Para a comparação foram traçadas linhas pontilhadas, paralelas aos eixos das abcissas e ordenadas. A linha paralela ao eixo das abcissas indica a posição equivalente ao índice de amarelecimento igual a 10. A intercessão desta reta com as retas de regressão linear das amostras e das retas paralelas ao eixo das ordenadas de cada amostra possibilita a projeção no eixo das abcissas do tempo de envelhecimento equivalente a cada amostra e que produz um índice de amarelecimento igual a 10. Desta forma é possível estimar o fator de aceleração do simulador ambiental com relação ao envelhecimento natural para o policarbonato.

Para a situação acima o fator de aceleração obtido foi de 3,65, o que significa que em média 1 hora de exposição no simulador ambiental equivale a 3,65 horas de exposição ao ambiente. Vale ressaltar que a exposição ambiental ocorreu durante o período de verão, em que a intensidade de luz solar incidente é mais intensa. Uma avaliação em tempos maiores pode ocasionar um aumento deste fator. Esta estimativa apenas é válida para se ter uma noção da capacidade de aceleração do envelhecimento da técnica com relação às condições ambientais, devendo haver precauções quando ao rigor nas comparações.

1.4- Espectroscopia Infravermelho

Na figura 35 é feita uma comparação entre os espectros do polycarbonato com os diferentes colorantes antes do envelhecimento.

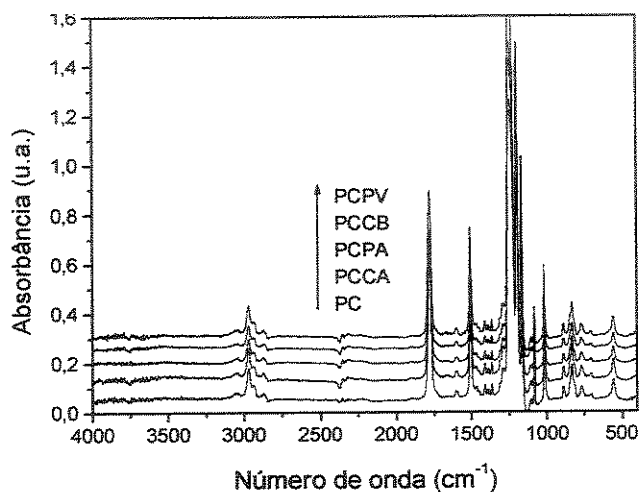


Figura 35: Espectros infravermelho do polycarbonato com diferentes colorantes.

Observa-se que a presença dos colorantes não provoca alterações significativas nos espectros que possam ser relevantes. De forma análoga, também nenhuma alteração foi verificada com a presença dos estabilizantes.

Na figura 36 são mostrados os espectros infravermelho das amostras em diferentes tempos de envelhecimento, focalizando as regiões de absorção das bandas de carbonila em torno de 1700 cm^{-1} e hidroxila em torno de 3200 cm^{-1} , cuja presença nos espectros caracteriza a oxidação do material. O número seguido do código de identificação da amostra representa o tempo de envelhecimento em horas.

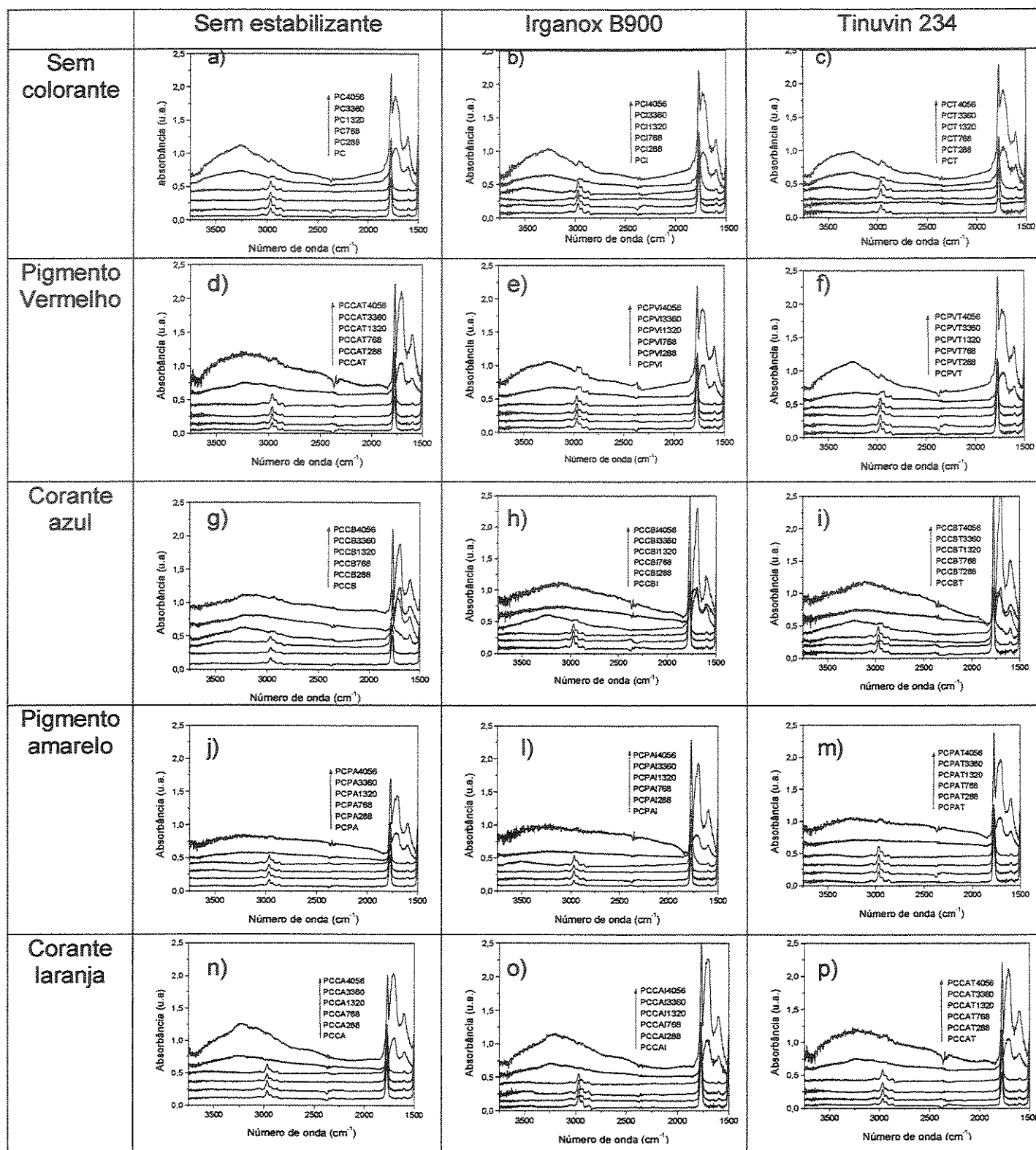


Figura 36: Espectros infravermelho em diferentes tempos de envelhecimento representados de acordo com a presença de colorantes e estabilizantes – a) PC, b) PCI, c) PCT, d) PCPVI, e) PCPVI, f) PCPVT, g) PCCB, h) PCCBI, i) PCCBT, j) PCPA, l) PCPAI, m) PCPAT, n) PCCA, o) PCCAI e p) PCCAT.

A comparação entre os espectros permite verificar que até 768 horas de envelhecimento não se observam alterações significativas nos espectros das amostras que poderiam estar relacionadas à oxidação do material. Com 1320 horas de envelhecimento observa-se o surgimento de bandas de hidroxila ($\approx 3200 \text{ cm}^{-1}$) e carbonila ($\approx 1700 \text{ cm}^{-1}$) apenas nas amostras contendo o corante azul (figuras 36g a 36i), mostrando que nestas amostras a oxidação do material é mais intensa. Em 4056 horas de envelhecimento verifica-se que todas as amostras apresentam bandas de hidroxilas ($\approx 3300 \text{ cm}^{-1}$) e carbonilas ($\approx 1700 \text{ cm}^{-1}$) bastante expressivas. Estes resultados estão em concordância com os apresentados nos ensaios mecânicos, em que se verifica uma degradação mais intensa do material com a incorporação do corante azul.

1.5- Colorimetria

Na figura 37 são representados os valores das coordenadas L^* , a^* e b^* das amostras de policarbonato com os diferentes colorantes antes do envelhecimento e da amostra de policarbonato sem colorantes (PC) em função do envelhecimento. Os respectivos valores encontram-se tabelados no anexo G.

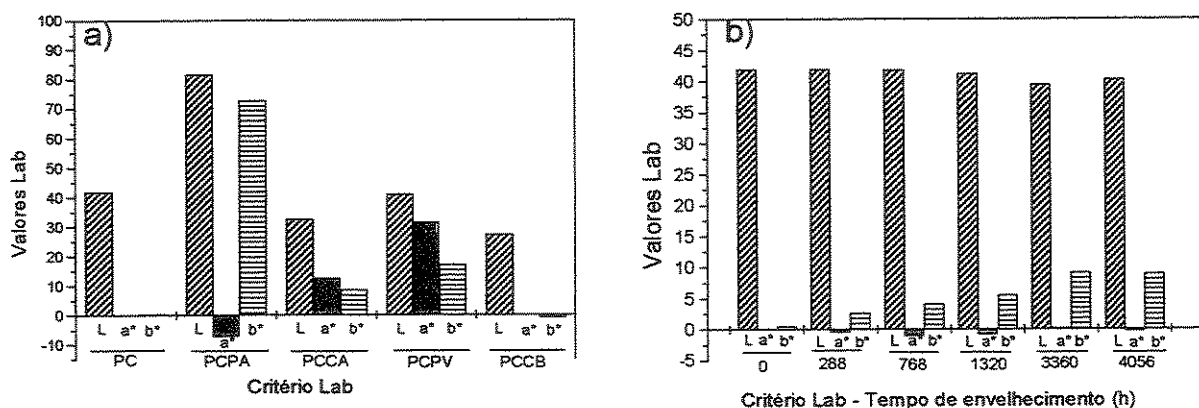


Figura 37: Variação das coordenadas de cor em função: - a) da presença dos colorantes e b) do tempo de envelhecimento para as amostras PC.

Para o policarbonato sem aditivos (PC) observa-se apenas a expressão da coordenada L^* , que caracteriza a luminosidade da amostra. Isto ocorre porque o

polycarbonato é incolor e desta forma os valores das coordenadas a^* e b^* que expressam cor apresentam valores iguais a zero. A amostra PCCB, apesar de ser aditivada com um corante azul, mostra também uma predominância da coordenada L^* e apenas uma intensidade pouco significativa da coordenada b^* no sentido negativo, que caracteriza a cor azul. Este fato se deve à utilização de 1% do corante que para este aditivo é uma concentração alta e torna o material muito escuro com características acromáticas, como previsto no sistema de cor CIELAB^{81,82}.

A amostra com maior luminosidade e saturação é a PCPA, ou seja a PCPA é a amostra, segundo o histograma da figura 37a, cujos valores de cromaticidade (eixo b^*) mais se afastam do eixo central que caracteriza tonalidades acromáticas (cinza, preto e branco). Já as amostras PCPV e PCCA possuem luminosidade próxima ao do PC e suas características cromáticas apresentam certa similaridade.

Com o envelhecimento, ocorrem mudanças nas coordenadas de cor do polycarbonato. No caso da amostra PC (figura 37b) verifica-se sobretudo um pronunciamento da coordenada b^* no sentido positivo que corresponde ao amarelecimento do material verificado ao longo do processo.

Na figura 38 é feita uma comparação entre as mudanças de características cromáticas e de luminosidade para todas as amostras em função do tempo de envelhecimento e do estabilizante empregado. Os valores estão tabelados no anexo H.

Da mesma forma que verificado para a amostra PC, a principal mudança de coordenadas de cor nas amostras PCT e PCI é um aumento de b^* , referente a tonalidade amarela. O comportamento da amostra contendo o estabilizante Irganox B900 (PCI) é muito próximo ao do polycarbonato sem aditivos (PC), indicando mais uma vez a pouca eficiência deste estabilizante na contenção do processo fotodegradativo do polycarbonato.

Na amostra PCT também ocorre um aumento de intensidade de b^* , mas de forma menos pronunciada, comprovando sua atuação na estabilização fotoquímica do polycarbonato a longo prazo.

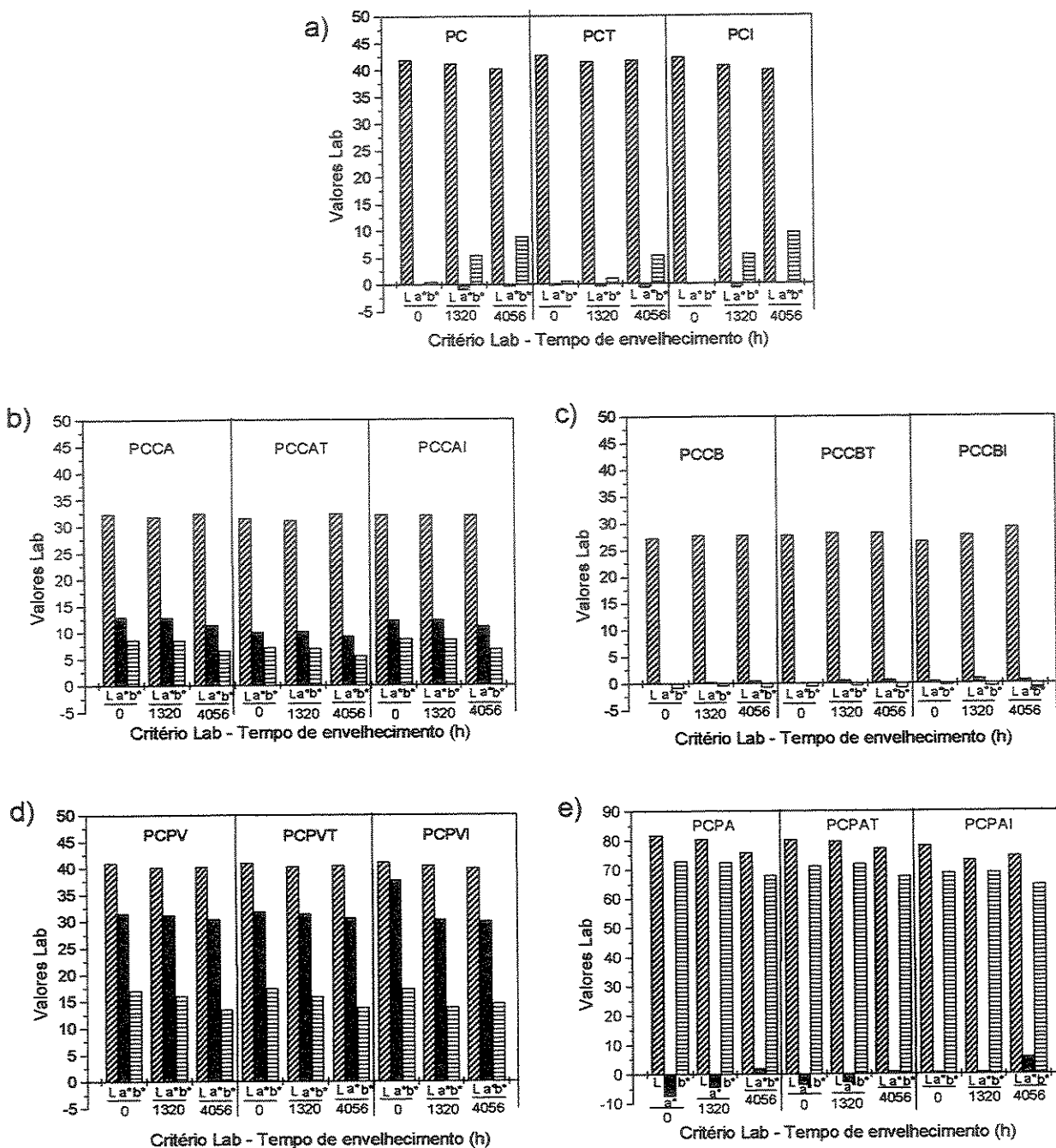


Figura 38: Coordenadas de cor em função do tempo de envelhecimento para as amostras: - a) PC, PCT e PCI, b) PCCA, PCCAT e PCCAI, c) PCCB, PCCBT e PCCBI, d) PCPV, PCPVT e PCPVI e e) PCPA, PCPAT e PCPAI.

Nas amostras coloridas pode-se notar que a luminosidade (L^*) varia pouco. A maior variação ocorre nas amostras contendo o pigmento amarelo (figura 38e). Nesta situação a luminosidade diminui com o tempo de envelhecimento.

Variações muito pouco significativas também são observadas nas coordenadas a^* e b^* das amostras contendo o corante azul (figura 38c). As maiores variações da coordenada a^* ocorrem para as amostras contendo o pigmento amarelo (figura 38e) e o pigmento vermelho (figura 38d). Para as amostras com pigmento amarelo, a coordenada a^* com valores negativos antes do envelhecimento, indicando a presença da componente verde na amostra, passa a assumir valores positivos, referentes a componente vermelha. Nas amostras com o pigmento vermelho ocorre diminuição dos valores de a^* .

Para a coordenada b^* , observa-se uma pequena diminuição de intensidade em função do envelhecimento para as amostras contendo o corante alaranjado e os pigmentos vermelho e amarelo.

As mudanças de cor das amostras contendo colorantes reflete principalmente a degradação do próprio colorante, uma vez que a propriedade do colorante em expressar sua cor característica é determinada pela sua estrutura química e pequenas alterações na molécula do colorante causadas por reações degradativas são capazes de provocar mudanças intensas na coloração do material.

A forma mais adequada para avaliar mudanças de cor de um determinado material é através da grandeza ΔE^* , calculada através da equação 2, cuja descrição é feita no capítulo III:

$$\Delta E^* = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2} \quad (\text{equação 2})$$

Na figura 39 são apresentados os resultados de variação de cor das amostras, expresso pelo parâmetro ΔE , em diferentes tempos de envelhecimento. Os valores numéricos destes resultados encontram-se tabelados no Anexo I.

Após 288 horas de envelhecimento não se verifica variações significativas de mudança de cor nas amostras. Com Tinuvin 234 (figura 39c) as amostras PC e PCI (figuras 39a e 39b), são observadas variações de cor com valores aproximados de 2 unidades.

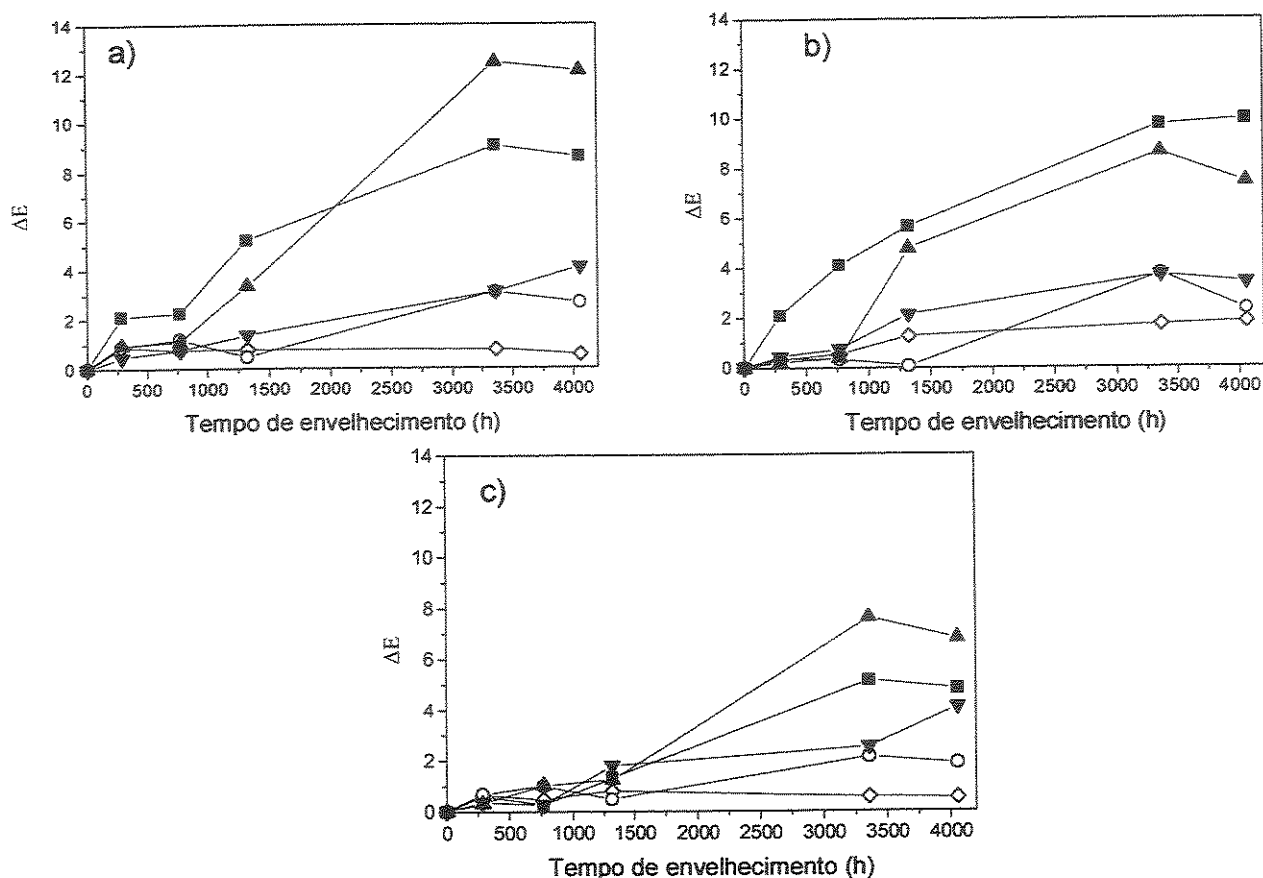


Figura 39: Parâmetro ΔE^* com o tempo de envelhecimento nas amostras: (■) sem colorantes, (▼) com pigmento vermelho, (▲) com pigmento amarelo, (◇) com corante azul e (○) com corante alaranjado: (a) amostras com colorantes; (b) amostras com colorantes e Irganox 1076; e (c) amostras com colorantes e Tinuvin 234.

Após 1000 horas de envelhecimento, as amostras sem estabilizantes (figura 39a) apresentaram variação de cor, com exceção daquelas contendo os colorantes alaranjado e azul. Já as amostras contendo o estabilizante Tinuvin 234 (figura 39c) somente apresentaram mudanças de cor após 3000 horas de exposição.

Com 4056 horas de irradiação nota-se uma certa tendência de estabilização da variação de cor com relação ao tempo de envelhecimento anterior. As amostras de policarbonato sem colorantes e contendo o pigmento amarelo são as que tiveram a maior variação de cor. Nota-se também que os estabilizantes Irganox B900 para a amostra contendo o pigmento amarelo (figura 39b) e o Tinuvin 234 para todas as amostras (figura 39c), com exceção daquela contendo o

pigmento vermelho, resultaram em uma maior estabilização da cor, quando comparada com as amostras sem estabilizantes (figura 39a) .

Um outro fato a ser observado é que mesmo em tempos elevados de envelhecimento não ocorreram variações significativas de cor para as amostras contendo o corante azul e o corante alaranjado, enquanto o polycarbonato contendo o pigmento amarelo sofre variação de cor extensa e progressiva. Já as amostras contendo o pigmento vermelho apresentam um comportamento intermediário.

1.6- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A utilização da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) teve como objetivo avaliar as mudanças ocorridas na superfície das amostras contendo os colorantes após 3360 horas de envelhecimento e analisar a morfologia da superfície formada com a fratura de corpos de prova submetidos aos ensaios de resistência ao impacto para obter indícios que pudessem relacionar a diminuição da resistência ao impacto com a presença dos colorantes nas amostras.

Na figura 40 encontram-se imagens obtidas com um ângulo de inclinação de 60°, referentes às amostras contendo os colorantes antes do envelhecimento.

Em todas as amostras a superfície não apresenta irregularidades ou relevo expressivo. Apenas na amostra contendo o pigmento amarelo (figura 40d) existem pontos distribuídos pela superfície com diferenciação de contraste que podem estar relacionados à distribuição de agregados ou aglomerados do pigmento no material.

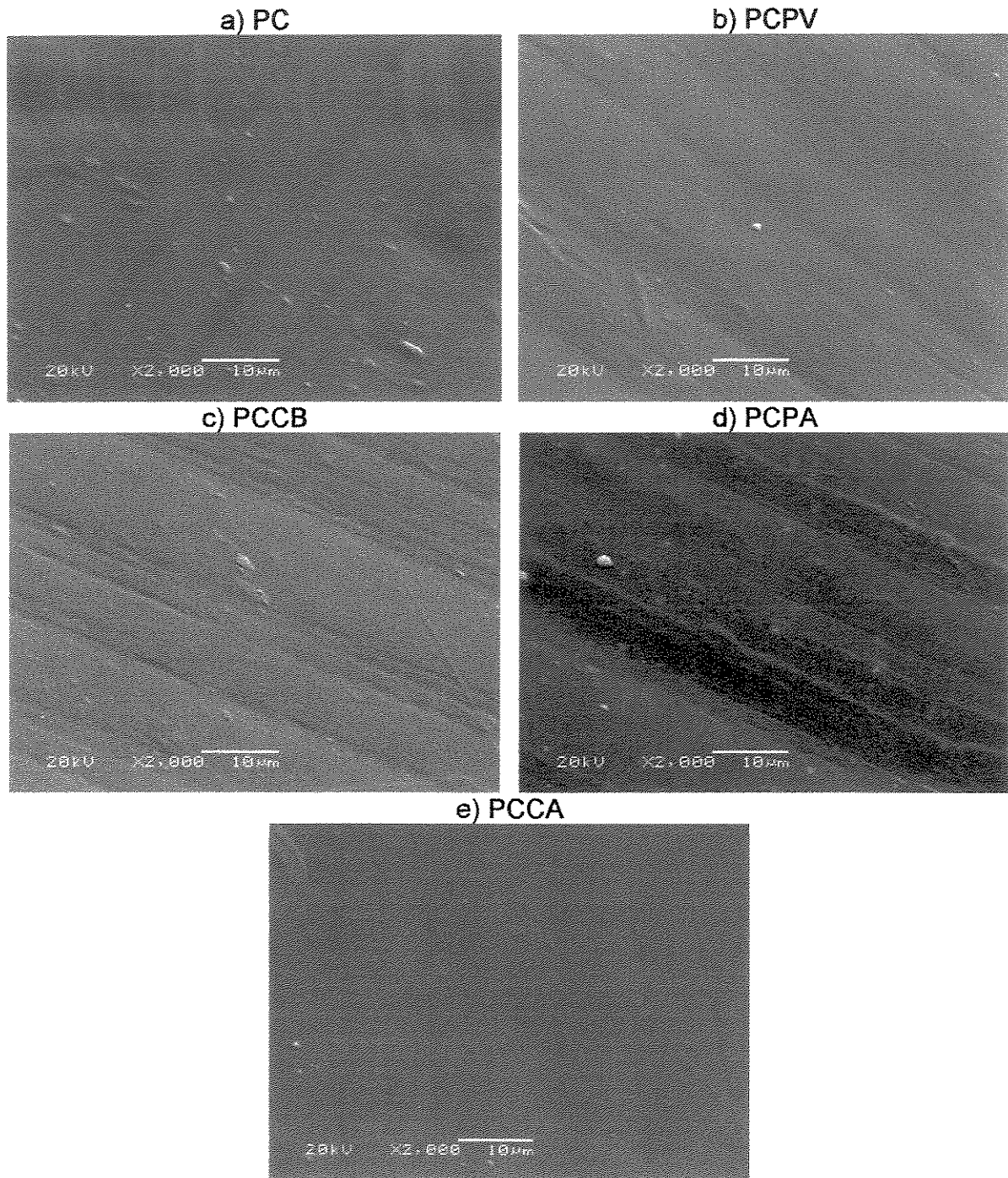
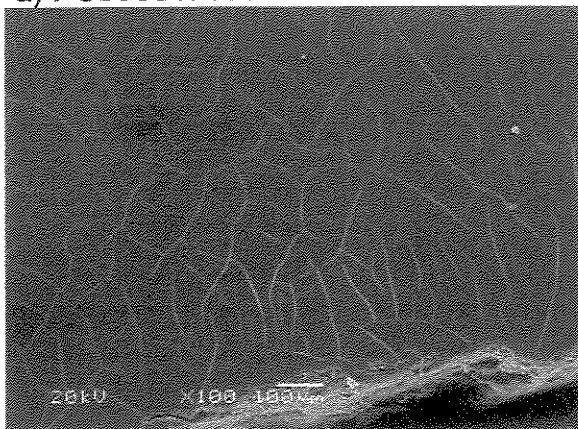


Figura 40: Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras não envelhecidas

Na figura 41 são apresentadas as imagens de SEM das superfícies de amostras submetidas a 3360 horas de envelhecimento com aumentos de 100 e 2000 vezes, sequencialmente para cada amostra.

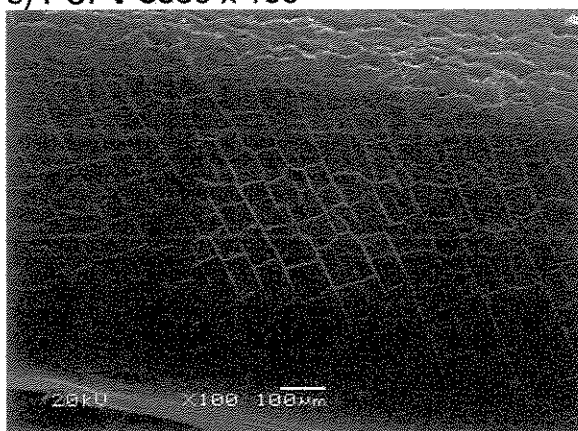
a) PC3360 x 100



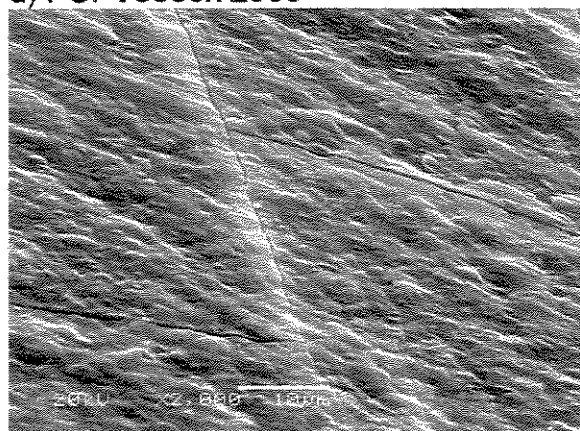
b) PC3360 x 2000



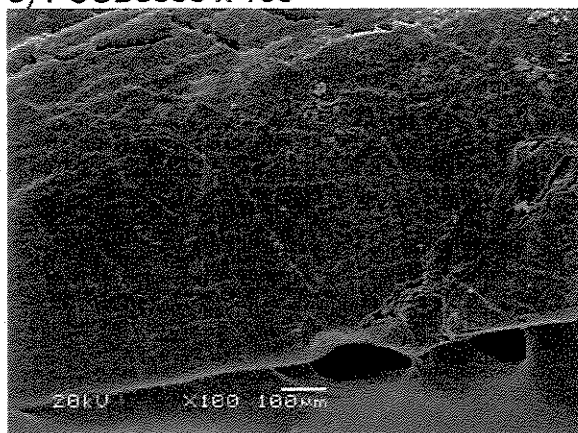
c) PCPV 3360 x 100



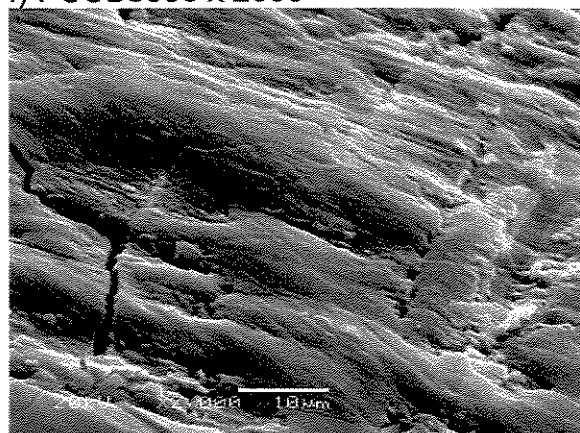
d) PCPV3360x 2000



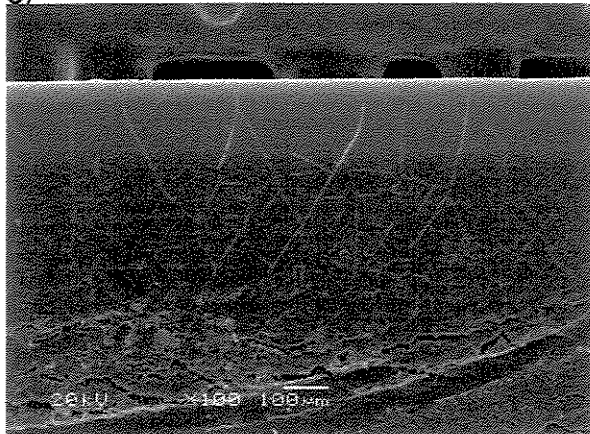
e) PCCB3660 x 100



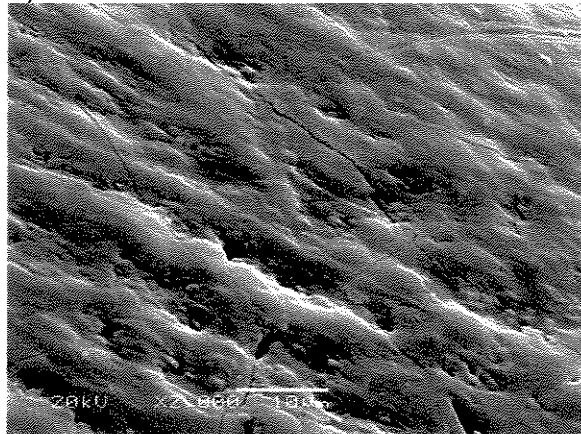
f) PCCB3360 x 2000



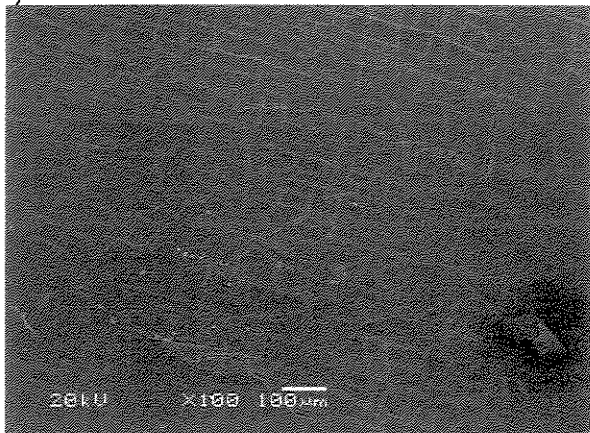
g) PCPA3360 x 100



h) PCPA3360 x 2000



i) PCCA3360 x 100



j) PCCA3360 x 2000

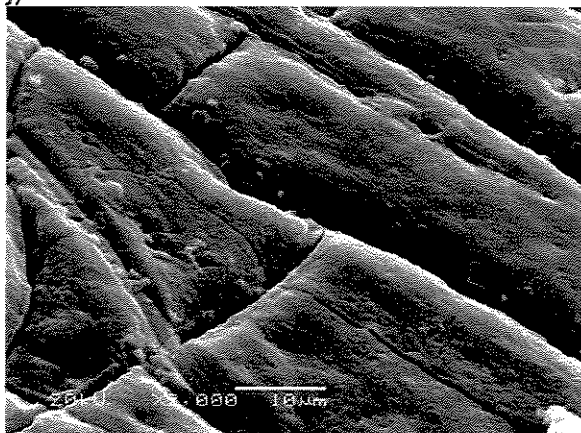


Figura 41: Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras envelhecidas em 3360 horas com aumento de 100, 800 e 2000 vezes e ângulo de 60° (T60).

Com um aumento de 100 vezes é possível verificar que em todas as amostras ocorreu a formação de trincas que se propagam por toda a superfície.

Para a amostra de policarbonato sem colorantes observa-se em um aumento maior que o envelhecimento produziu, além das trincas, uma erosão uniforme em toda a superfície (figura 41b).

Na amostra contendo o pigmento vermelho (figuras 41c e 41d) observa-se, além das trincas, uma erosão uniforme, resultando em uma superfície rugosa.

O efeito do envelhecimento na amostra com o corante azul (figuras 41e e 41f) mostrou ser mais drástico do que para as outras amostras. Neste caso, é verificado a formação de cavidades profundas e relevo irregular por toda a

superfície, sendo que as trincas formadas chegam a ser mascaradas pelas irregularidades formadas.

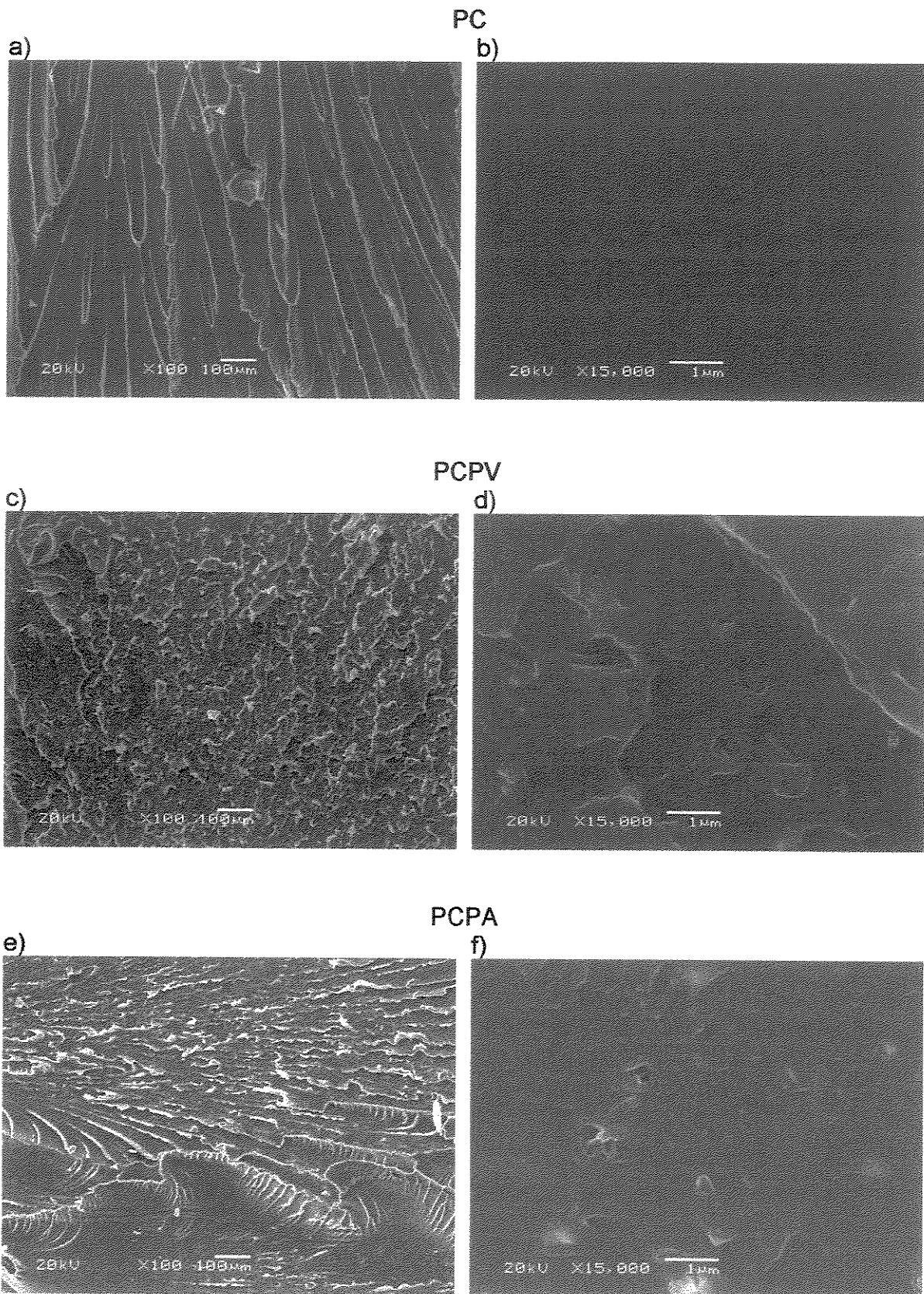
Na amostra contendo o pigmento amarelo, as diferenças são mais perceptíveis com o maior aumento (figura 41h). Nesta imagem verifica-se a formação de cavidades localizadas na forma de furos distribuídos pela superfície que podem estar associados a uma corrosão fotocatalítica promovida por agregados ou aglomerados do pigmento situados nos pontos onde ocorre a formação das cavidades.

Para a amostra contendo o corante alaranjado (figura 41j) verifica-se que a principal característica observada com o aumento de 2000 vezes foi a maior profundidade das trincas formadas com relação às demais amostras.

As mudanças na superfície das amostras, verificadas por microscopia eletrônica de varredura podem estar relacionadas com as variações de propriedades mecânicas observadas, uma vez que as trincas e outras deformações verificadas na superfície do polímero podem ser a origem da falha do material durante os ensaios mecânicos. Neste caso, é natural que as amostras que apresentaram menores danos na superfície como aquela contendo o pigmento vermelho (figura 41d), apresentem propriedades mecânicas superiores do que aquelas cujos danos na superfície foram mais intensas, como a amostra contendo o corante azul (figura 41f).

Para verificar se a diminuição de resistência ao impacto com a incorporação dos colorantes ocorreu devido à formação de defeitos no material como bolhas ou outras deformações que pudessem fragilizar a ruptura do material durante o ensaio, foram feitas imagens da região das fraturas de corpos de prova submetidos aos ensaios de resistência ao impacto. A superfície de fratura de um material polimérico também é sempre uma indicação de como o material fratura. A direção de propagação de trincas principais, a formação e propagação de trincas secundárias e o formato destas trincas podem esclarecer os mecanismos de fratura envolvidos que estão relacionados com certas propriedades do material¹⁰⁴.

A figura 42 refere-se a imagens das diferentes amostras de policarbonato com os colorantes em aumentos de 100 e 15000 mil vezes.



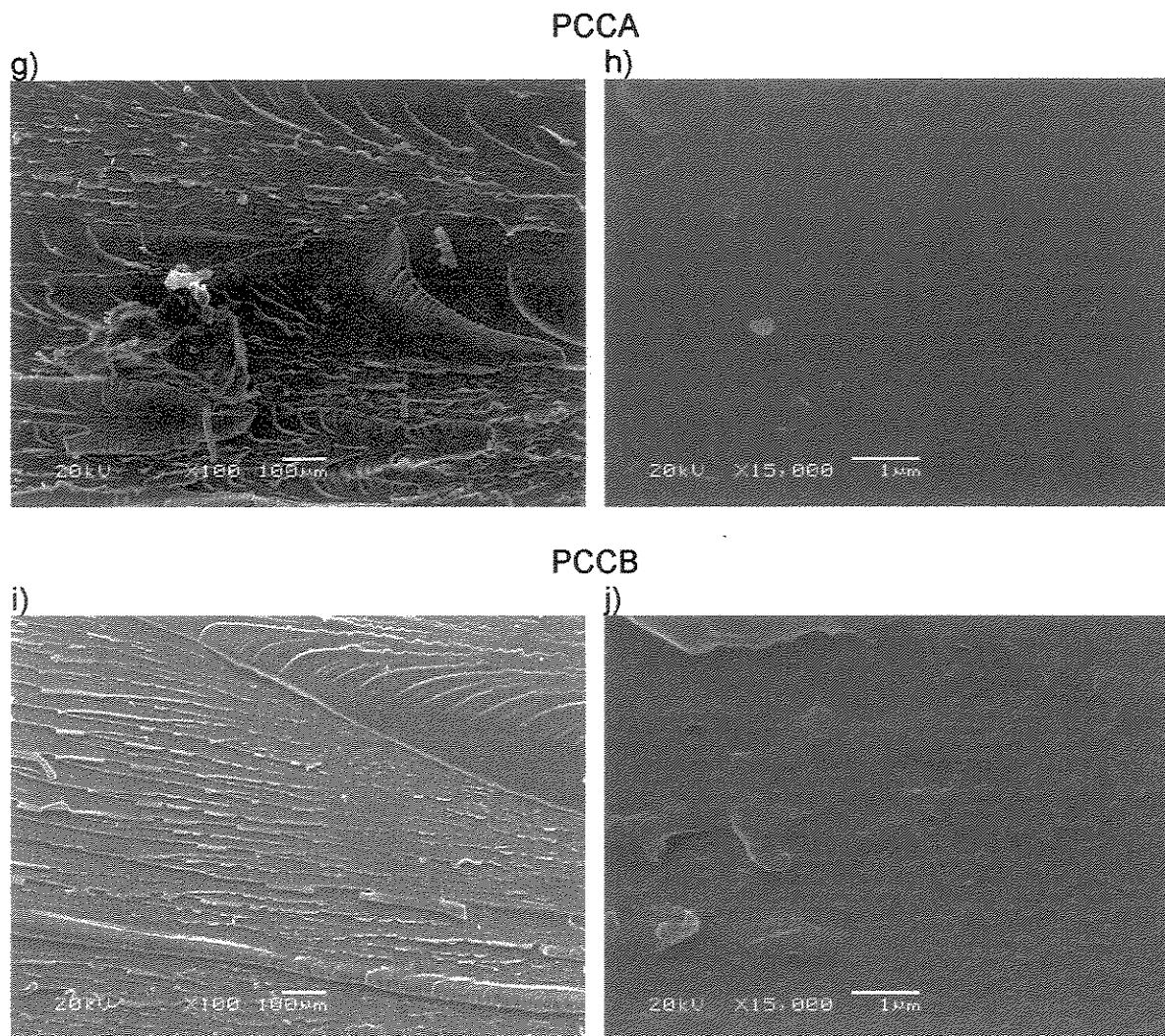


Figura 42: Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura em aumentos de 100 e 15000 vezes da região da fratura de corpos de prova de impacto do polycarbonato contendo colorantes.

A imagem obtida com um aumento de 100 vezes da amostra de polycarbonato sem colorantes mostra a formação de parábolas que são resultantes da interseção de trincas principais com trincas secundárias, propagando-se em planos diferentes¹¹³(figura 42a). A incorporação dos colorantes (figuras 42c,42e, 42g e 42i) provoca uma maior propagação de trincas secundárias que indicam uma maior rigidez e fragilidade do material.

A imagem feita da amostra de polycarbonato sem colorantes com um aumento de 15 mil vezes (figura 42b) revela que nestas dimensões a superfície não apresenta irregularidades ou deformações resultantes da fratura. Por um outro lado, nas amostras contendo os pigmentos vermelho e amarelo (figuras 42d e

42f), as imagens são caracterizadas por relevos e cavidades, e por toda a superfície surgem pontos com diferenças de contrastes que podem corresponder a aglomerados dos pigmentos. Apesar das diferenças entre as amostras do policarbonato puro e contendo pigmentos, nenhuma afirmação pode ser feita a respeito de que os aglomerados sejam iniciadores de trincas ou pontos de defeito que possam causar a diminuição da resistência ao impacto, uma vez que nenhuma modificação visível da superfície é verificada na região em torno dos aglomerados.

Nas amostras contendo os corantes (figuras 42h e 42j) a formação de relevos e cavidades é menos pronunciada e a presença de pontos de contraste que indicam aglomerados dos colorantes, não é tão evidente.

2- Técnicas Auxiliares

2.1- Análise Termogravimétrica (TGA)

Durante o processamento os polímeros são submetidos a temperaturas elevadas, capazes de degradar o material e gerar espécies oxidantes iniciadoras de processos degradativos a longo prazo.

Para avaliar a estabilidade térmica dos colorantes e do policarbonato durante o processamento e esclarecer se esta etapa teve responsabilidade nas alterações das propriedades mecânicas do policarbonato aditivado com colorantes, verificadas nos ensaios de resistência ao impacto, foram realizadas análises termogravimétricas dos colorantes e do policarbonato isoladamente em atmosfera oxidante (ar sintético).

Na figura 43 são mostradas as curvas termogravimétricas dos colorantes.

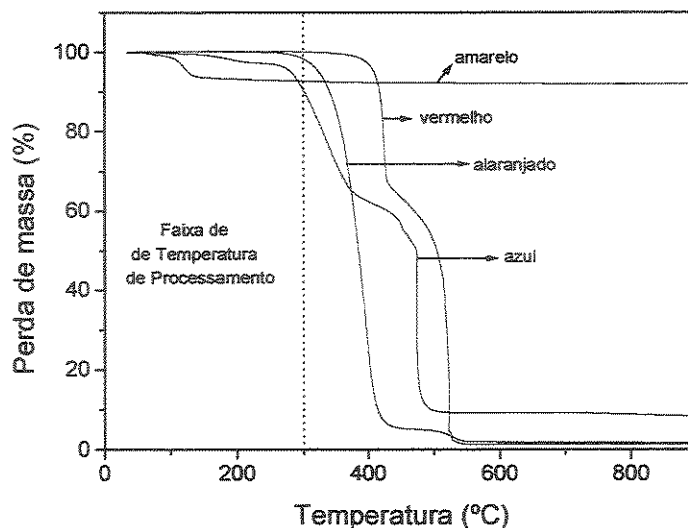


Figura 43: Curvas termogravimétricas dos colorantes em atmosfera oxidante à taxa de aquecimento de 10 °C/min

Pela figura 43 é possível observar que na faixa de temperaturas empregada no processamento (máximo 300 °C), não se verifica perda de massa para o pigmento vermelho e apenas um início de decomposição é verificado para o corante alaranjado próximo a 300 °C. Com o pigmento amarelo ocorre uma diminuição em torno de 10 % próximo a 100 °C, que pode estar associada à perda de água presente no material. Após a realização da análise, verificou-se a presença de grande parte da massa inicial do pigmento, mantendo ainda características de cor do material antes de ser submetido às condições do ensaio.

O corante azul apresentou pequena variação de massa na faixa de temperatura utilizada para o processamento do PC que pode também estar associada à perda de umidade ou de alguns grupos laterais, normalmente encontrados neste tipo de colorante com a finalidade de auxiliar a solubilidade do corante.

É importante ressaltar que em condições de processamento, a incorporação dos colorantes ao polímero e a formação da massa polimérica torna o contato dos colorantes com o oxigênio menor do que nas condições de ensaio realizadas por TGA e o tempo de exposição às temperaturas elevadas, principalmente durante a injeção, é bastante pequeno.

Antes do processamento do material, todas as formulações são submetidas a um aquecimento em estufa a 120 °C durante 4 horas, o que permite a eliminação de umidade ou de voláteis, formados abaixo desta temperatura, como no caso do pigmento amarelo. O processo de extrusão também pode auxiliar na liberação dos voláteis antes do processamento final por moldagem por injeção.

Desta forma, pode-se concluir que a diminuição da resistência ao impacto do polycarbonato com a incorporação dos colorantes não se deve a uma degradação dos colorantes durante o processamento com consequente liberação de voláteis que ocasionariam falhas no material.

Outras evidências de que a diminuição da resistência ao impacto do polycarbonato aditivado com colorantes não se deve à degradação dos colorantes durante o processamento é que este fenômeno ocorre para todos os colorantes, inclusive para o vermelho, cuja decomposição térmica ocorre em temperaturas acima de 400 °C (figura 43). Também, caso a diminuição da resistência ao impacto fosse causada por defeitos provocados pelos colorantes, seria natural que outras propriedades mecânicas sensíveis a estas modificações no material, como o alongamento na ruptura, sofressem alterações consideráveis, o que não ocorre. Reações degradativas dos colorantes durante o processamento são suficientes para provocar modificações intensas de coloração, e este fato também não é observado nos corpos de prova.

A faixa de temperatura utilizada no processamento também não é suficiente para provocar a degradação do polycarbonato, conforme pode ser observado pelas curvas termogravimétricas do polycarbonato, realizadas em três taxas de aquecimento diferentes e apresentadas na figura 44a. Nota-se que a degradação do polycarbonato ocorre somente em temperaturas acima de 400 °C, 100 °C acima da temperatura máxima de processamento.

A termogravimetria foi também utilizada para avaliar a influência dos colorantes na estabilidade térmica do polycarbonato. Apesar da maioria dos casos, o mecanismo de degradação térmica e os produtos de decomposição serem diferentes dos ocasionados por processos fotoquímicos, a ação de um

determinado composto presente no material pode sensibilizar a degradação em ambos os casos.

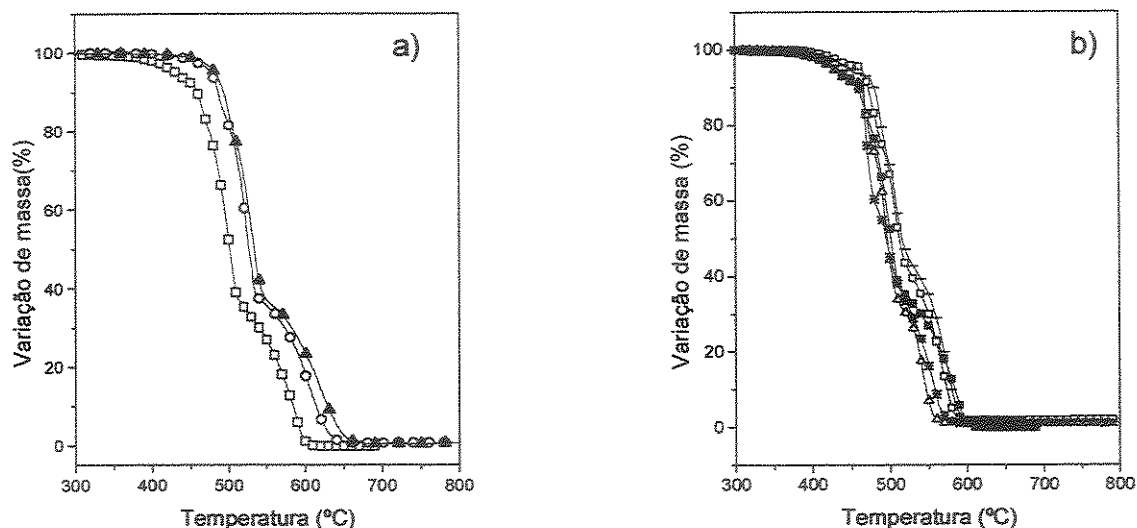


Figura 44: Curvas termogravimétricas: – a) policarbonato nas taxas de aquecimento de: 5 °C/min (□), 10 °C/min (○) e 15 °C/min (▲); – b) policarbonato com colorantes, nas taxas de aquecimento de 5 °C/min: PCCB (Δ), PCPV (*), PC (■), PCPA (□) e PCCA (†).

Quando o policarbonato é submetido à decomposição térmica, ocorre um rearranjo do grupo carbonato, originando um grupo éter na cadeia principal e um grupo carboxílico na posição orto do anel aromático do bisfenol A. Reações subsequentes, envolvendo o éter leva à reticulação com perda de CO_2 ¹¹⁴. Esta etapa de decomposição deve corresponder à primeira deflexão na curva de TGA que ocorre entre 400 e 550° C e resulta em um material reticulado com cerca de 40% da massa original do polímero (figura 44a). À medida que a taxa de aquecimento aumenta, a temperatura de decomposição das amostras desloca-se para valores maiores. A segunda deflexão observada nas curvas de TGA deve ser resultante de reações oxidativas do material reticulado formado, gerando compostos voláteis.

A presença de colorantes no policarbonato provoca um deslocamento da faixa de temperatura de decomposição para valores maiores ou menores, dependendo do tipo de colorante utilizado (figura 44b). Nas amostras PCPA e PCCA a faixa de temperatura deslocou-se para valores maiores em comparação ao PC sem aditivos. Já para as amostras PCPV e PCCB estes valores foram

menores. Uma pequena mudança no perfil das curvas de TGA também é observada nas amostras contendo os colorantes. Estas mudanças são melhor visualizadas através de curvas diferenciais de conversão em função da temperatura (figura 45).

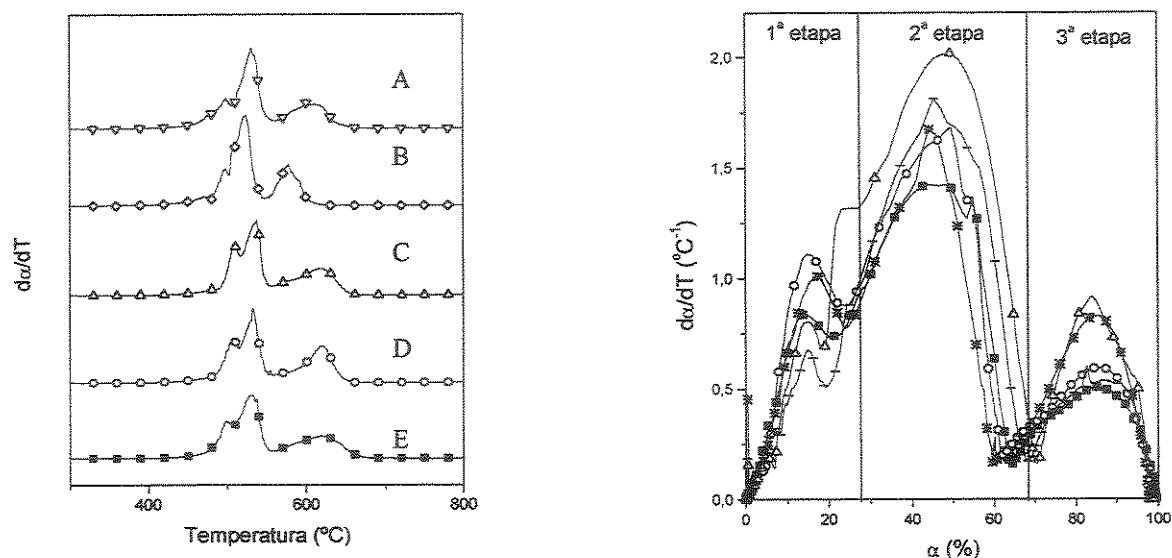


Figura 45: Análise diferencial de conversão por temperatura à taxas de 15 °C/min em função de: a) temperatura: PCPV (A), PCCB (B), PCCA (C), PCPA (D) e PC (E); b) conversão: PC (■), PCPV (†), PCCB (Δ), PCPA (*) e PCCA (o).

A figura 45a representa a taxa de perda de massa ou de conversão (α) em função da temperatura, na qual é possível verificar a existência de pelo menos três processos distintos de perda de massa em todas as amostras, o que não foi possível perceber nas curvas termogravimétricas mostradas na figura 44. A temperatura em que estes processos ocorrem depende do colorante utilizado. A figura 45b mostra a taxa de conversão em função da conversão. Cada etapa de decomposição apresenta taxa máxima de conversão em intervalos de temperatura (figura 45a) e conversão (figura 45b) praticamente independentes da presença do colorante. Este fato indica que não há alterações no mecanismo de decomposição térmica do PC. Entretanto, a taxa máxima de conversão, dado pelo máximo dos picos das curvas da figura 45b, é influenciada pelo colorante. Por exemplo, para a primeira etapa de decomposição, que ocorre na faixa de temperatura de 470 °C a 510 °C e de conversão de 0 a 25%, a ordem de taxa de decomposição oxidativa é: PCCA > PCPA > PC > PCCB > PCPV. Para a segunda etapa, ocorrendo entre

510 °C e 550 °C e conversão de 25 a 70%, a ordem de taxa de decomposição é: PCCB > PCPV > PCPA ~PCCA > PC. Finalmente, para a terceira etapa, ocorrendo entre 550 e 700 °C e conversões entre 70 e 100%, a ordem de taxa de decomposição oxidativa é: PCCB > PCPA > PCCA > PCPV ~ PC.

Apesar de haver algumas coincidências quanto à estabilidade fotoquímica das amostras analisadas à partir dos ensaios com corpos de prova envelhecidos e a térmica analisada por termogravimetria em algumas etapas de decomposição, nenhuma correlação direta pôde ser obtida entre estes dois processos de degradação do polycarbonato.

2.2- Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

A utilização da técnica de Análise Dinâmico-Mecânica (DMA) neste trabalho teve como objetivo avaliar se os colorantes influenciam as relaxações do polycarbonato, o que poderia ser a causa da diminuição da resistência ao impacto observada¹¹⁰.

Na figura 46 são apresentados os resultados referentes ao módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') e tangente delta das amostras de polycarbonato sem aditivos e contendo os colorantes.

Pela figura 46a é possível observar que todos os colorantes provocam uma diminuição do módulo de armazenamento do polycarbonato na região de comportamento vítreo ($T < T_g$), sendo que para os corantes esta diminuição é mais acentuada. Variações de propriedades também são observadas com a incorporação dos colorantes para o módulo de perda (figura 46b) principalmente em torno -75 °C e para a tangente delta (figura 46c) próximo à temperatura ambiente.

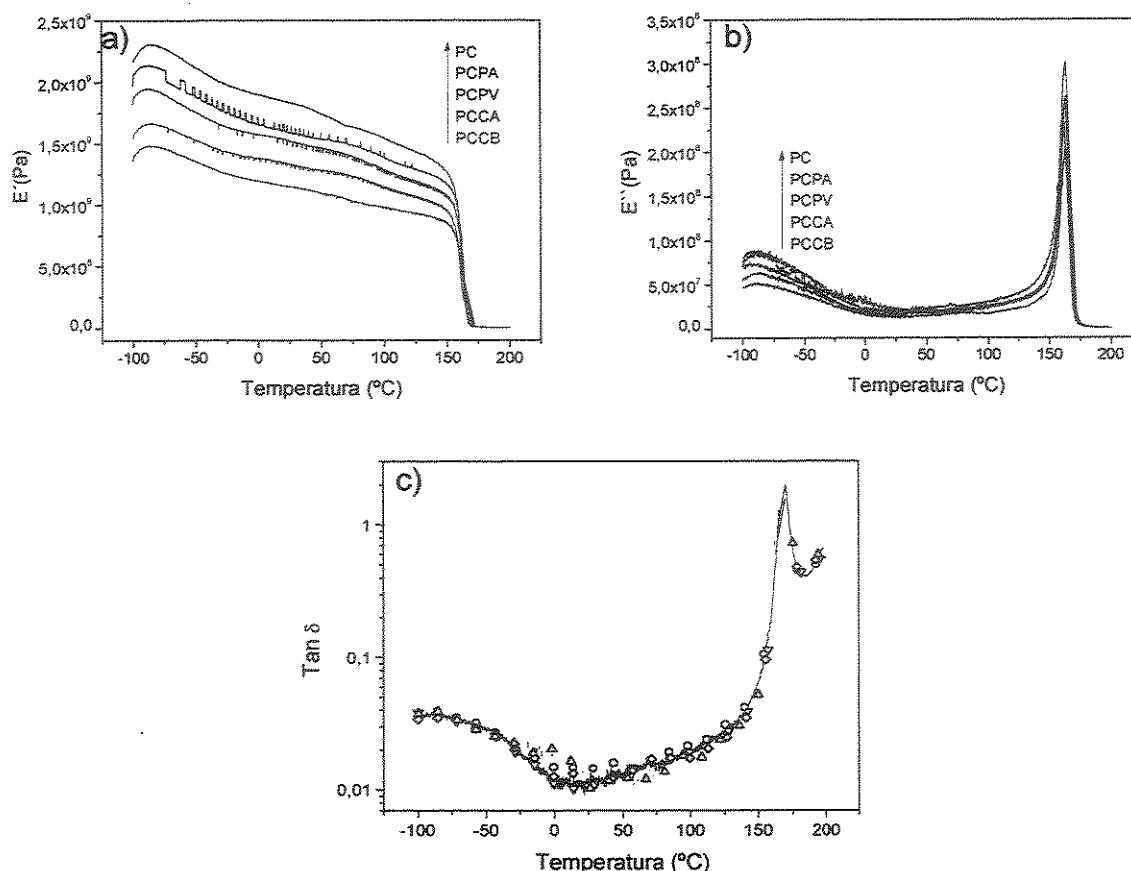


Figura 46: Análise Dinâmico-Mecânica – a) módulo de armazenamento, b) módulo de perda c) tangente de delta - (—) sem colorantes, (∇) pigmento vermelho, (Δ) pigmento amarelo, (\diamond) corante azul e (\circ) corante alaranjado.

Apesar de ter sido verificado que a incorporação dos colorantes altera as propriedades dinâmico-mecânicas do policarbonato, não foi possível obter conclusões a respeito da influência destes na diminuição da resistência ao impacto do policarbonato.

3- Determinação de Mecanismos de Degradação

3.1- Espectroscopia UV/visível e Espectroscopia de Fluorescência

Para a obtenção de espectros de absorção luminosa dos colorantes, estabilizantes e do policarbonato, o primeiro procedimento tomado foi a solubilização destes em solventes apropriados.

Nestes experimentos a unidade de concentração adotada foi a de mol/L, pelo fato de ser a mais coerente e também a mais adotada para estas medidas, uma vez que a atividade de um determinado composto é proporcional ao número de moléculas presentes no sistema e não a sua massa absoluta.

Uma comparação entre as massas molares aproximadas dos colorantes e a respectiva quantidade de moles por unidade de massa dos colorantes apresentada na tabela 8 permite verificar que para todos os colorantes estes valores estão na mesma ordem de grandeza. Portanto, a padronização de 1% em massa dos colorantes adotada para a incorporação nas diferentes formulações com o policarbonato também está na mesma ordem de grandeza em termos de concentração molar.

Tabela 8: Comparação entre massa molar dos colorantes.

COLORANTE	MASSA MOLAR APROXIMADA (g)	mol/g do COLORANTE
Vermelho	428	$2,34 \times 10^{-3}$
Alaranjado	408	$2,45 \times 10^{-3}$
Azul	523	$1,91 \times 10^{-3}$
Amarelo	324	$3,09 \times 10^{-3}$

O corante alaranjado antraquinona mostrou-se solúvel em hexano, metanol, clorofórmio e, em menor extensão, em água. O corante azul solubiliza-se em metanol, clorofórmio e parcialmente em água. Já o pigmento vermelho solubiliza-se apenas em clorofórmio, enquanto que o pigmento amarelo mostrou-se insolúvel em diversos solventes testados, apresentando apenas uma dispersão muito fina em água que foi utilizada para obter o espectro de absorção. A figura 47 apresenta os espectros de absorção dos diferentes colorantes e o espectro da lâmpada utilizada no envelhecimento das amostras.

Os espectros dos colorantes apresentados na figura 47a permite que se faça uma comparação entre as bandas de absorção na região do visível (400 a 700 nm) que caracterizam a coloração apresentada para cada colorante.

Embora em solução possa haver deslocamentos de bandas de absorção, como um efeito produzido pelo solvente, é possível fazer comparações entre os

espectros de absorção dos colorantes e de emissão da lâmpada utilizada no envelhecimento, e avaliar possíveis interações.

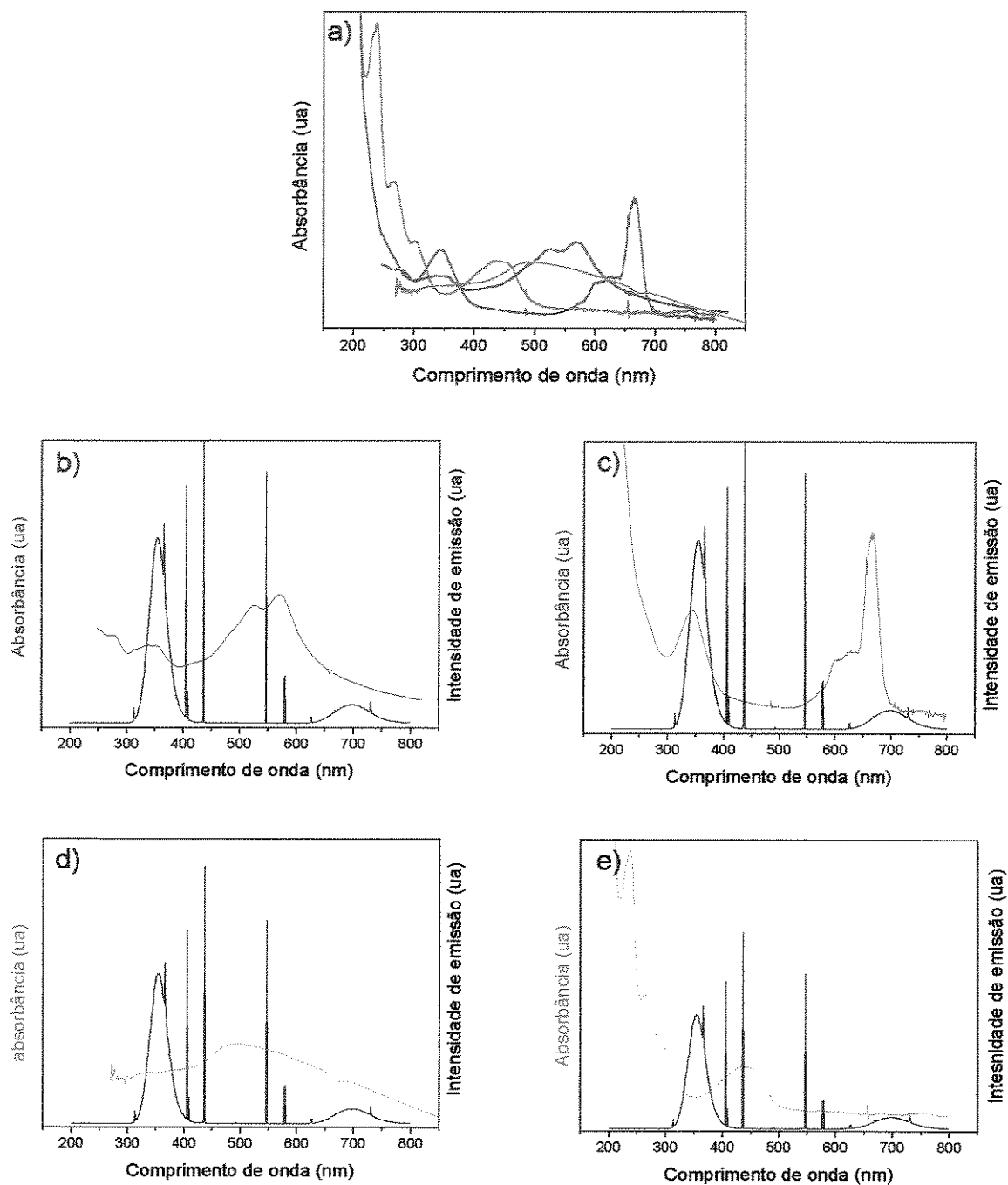


Figura 47: Espectros de absorção dos colorantes e de emissão da lâmpada usada no envelhecimento acelerado - a) colorantes, b) pigmento vermelho, c) corante azul, d) pigmento amarelo e e) corante alaranjado.

A análise dos espectros mostrados nas figuras 47b a 47e correspondentes à absorção dos colorantes e à emissão da lâmpada utilizada no envelhecimento acelerado, permite verificar que todos os colorantes possuem bandas de absorção na região do ultravioleta que encontram-se na mesma região de emissão da lâmpada e, desta forma, são passíveis de serem excitados, resultando em eventos fotoquímicos e fotofísicos no meio em que são incorporados, no caso a matriz polimérica. Atenção especial deve ser dada aos espectros apresentados nas figuras 47b e 47c, correspondentes aos colorantes vermelho e azul, respectivamente. Nestes casos, o espectro de emissão da lâmpada coincide exatamente com máximos de absorção de bandas dos colorantes e desta forma, a excitação pode ser mais efetiva.

Na figura 48 é mostrado o espectro de absorção na região UV-visível do estabilizante Tinuvin 234 em hexano.

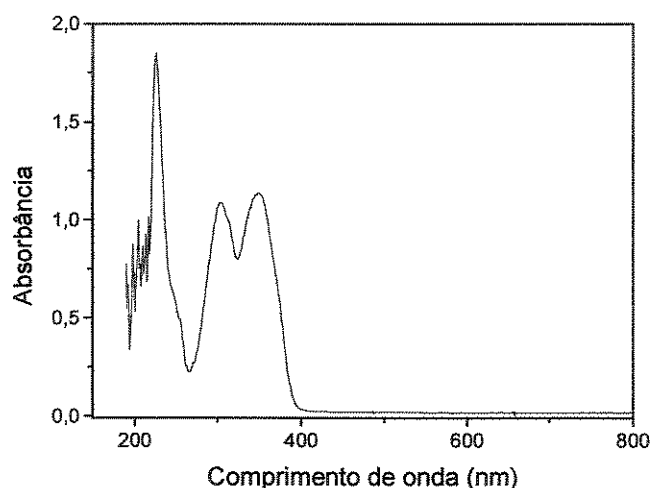


Figura 48: Espectro de absorção na região UV-Visível do estabilizante Tinuvin 234 em solução de hexano.

Percebe-se que a propriedade principal deste estabilizante é ter uma alta absorção luminosa na região do ultravioleta (abaixo de 400 nm) e não absorver ou absorver o mínimo possível na região do visível, para não conferir cor ao polímero em que é incorporado¹⁵. Uma outra propriedade importante que este tipo de estabilizante deve possuir é uma alta conversão interna de energia, capaz de

transformar a radiação ultravioleta absorvida em energia térmica, através de relaxações vibracionais, insuficientes para promover a degradação do polímero.

Os estabilizantes Irganox B900 e Irgafos 168 não possuem bandas de absorção nas regiões de interesse deste estudo (ultravioleta A/B e visível) e conforme discutido no capítulo I, o mecanismo de ação destes estabilizantes ocorre diretamente por reações químicas com espécies produzidas, após o processo degradativo ter sido iniciado^{23,26}.

Na figura 49a estão apresentados os espectros de absorção do policarbonato em solução de clorofórmio e a respectiva fluorescência deste na forma de filme quando excitado a 272 nm. A comprovação de que se trata realmente de fluorescência pode ser feita analisando a figura 49b, em que se observa que a banda não sofre deslocamento quando a excitação é feita em 282 e 292 nm. Nestes comprimentos de onda, a banda que surge e se sobrepõe à de fluorescência com deslocamento em função do comprimento de onda de excitação refere-se ao espalhamento Rayleigh de parte da radiação utilizada na excitação.

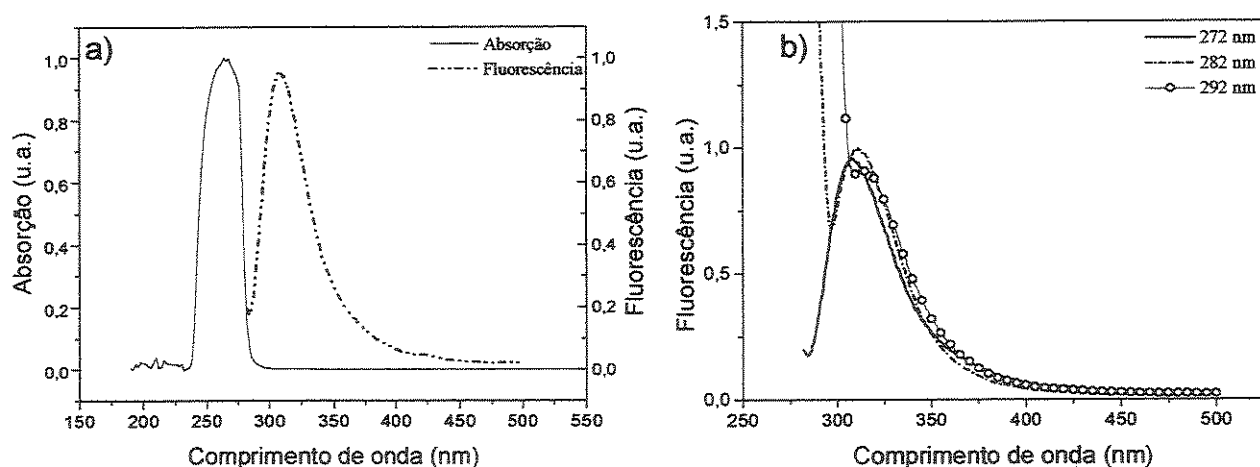


Figura 49: a) Espectros de absorção e fluorescência do policarbonato - b) Espectros de fluorescência do policarbonato excitado em 272, 282 e 292 nm.

O espectro de absorção do policarbonato foi obtido em solução de clorofórmio devido à dificuldade em confeccionar filmes apropriados para a análise sem que outros fatores como a espessura, opacidade ou produtos de degradação ocasionados no processo de confecção afetassem o espectro de absorção do

polímero. Os espectros em solução também são mais apropriados para os experimentos realizados em conjunto com os colorantes.

Pela análise da figura 49a poder-se-ia deduzir que a lâmpada utilizada na excitação, cuja distribuição espectral inicia-se próxima a 300 nm (figura 47b a 47e), não seria capaz de excitar diretamente o policarbonato e provocar sua degradação. Porém, os resultados das análises de amostras do policarbonato sem colorantes ou estabilizantes submetido ao envelhecimento acelerado comprovam que a radiação emitida pela lâmpada é suficiente para provocar a fotodegradação do policarbonato.

Na figura 50a encontram-se o espectro de absorção e espectros de fluorescência do pigmento vermelho obtidos à partir da excitação em diferentes comprimentos de onda.

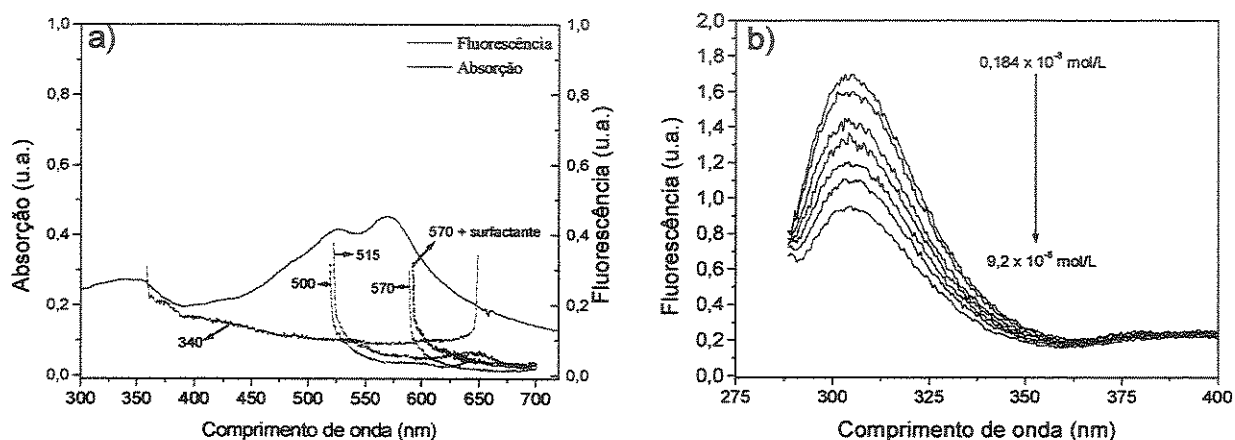


Figura 50: a) espectros de absorção e de fluorescência do pigmento vermelho em clorofórmio em diferentes comprimentos de onda de excitação (340, 500, 515 e 570 nm) sem surfactante e com a adição do surfactante Tween 20 - b) supressão da fluorescência do policarbonato com a adição em concentrações crescentes do pigmento vermelho (λ exc. = 270 nm).

Pode-se verificar que em nenhuma condição utilizada foi observada a emissão de fluorescência, mesmo quando é feito o uso do surfactante polioxietileno-sorbitan monolaurato (Tween 20) com o propósito de evitar a formação de possíveis agregados do colorante que causam a supressão de fluorescência.

A não verificação de fluorescência ou fosforescência de uma determinada substância quando excitada em uma de suas bandas de absorção luminosa indica

que outras vias fotoquímicas ou fotofísicas são predominantes no decaimento de estados excitados de alta energia na molécula, como a formação de espécies radicalares e subsequentes reações químicas ou conversão interna, similar ao apresentado pelo estabilizante Tinuvin 234.

As reações químicas, geralmente, conduzem a mudanças de propriedades das substâncias, enquanto que o mecanismo de conversão interna está relacionado apenas a processos de dissipação de energia da molécula. Levando em consideração que o pigmento vermelho produz estabilização do policarbonato e que este colorante é um dos que apresentam maior variação de cor, é de se supor que tanto o mecanismo de conversão interna como reações químicas ocorrem no pigmento vermelho.

Conforme discutido no capítulo II o mecanismo de conversão interna do pigmento vermelho mais provável é a uma conversão tautomérica da forma azo para a forma hidrazona típica desta classe de substâncias.

Na figura 50b são apresentados os espectros de fluorescência do policarbonato em solução de clorofórmio, em que progressivamente foi aumentada a concentração do pigmento vermelho na solução. Observa-se que à medida em que aumenta a concentração do pigmento vermelho na solução, ocorre supressão da fluorescência do policarbonato. Este mesmo efeito também é verificado quando o experimento é feito utilizando os corantes azul e alaranjado. Este ensaio não foi realizado com o pigmento amarelo, devido à insolubilidade deste nos solventes utilizados.

A supressão de fluorescência do policarbonato pode ser causada por diversos fatores como a desativação de estados excitados do policarbonato pelos colorantes, absorção da radiação que provocaria a excitação do policarbonato ou até mesmo por um efeito de filtro interno, em que emissão de fluorescência pode ser absorvida pelos colorantes antes de abandonar a solução. O efeito de filtro interno é bem provável que ocorra nos sistemas em estudo, uma vez que os colorantes utilizados apresentam bandas de absorção na região de emissão de fluorescência do policarbonato.

Para avaliar o efeito de filtro interno na supressão de fluorescência do policarbonato, na figura 51 é feita uma comparação entre a capacidade de supressão dos três colorantes analisados. Também é feita uma comparação da absorvância destes colorantes no comprimento de onda máximo de emissão de fluorescência do policarbonato (308 nm).

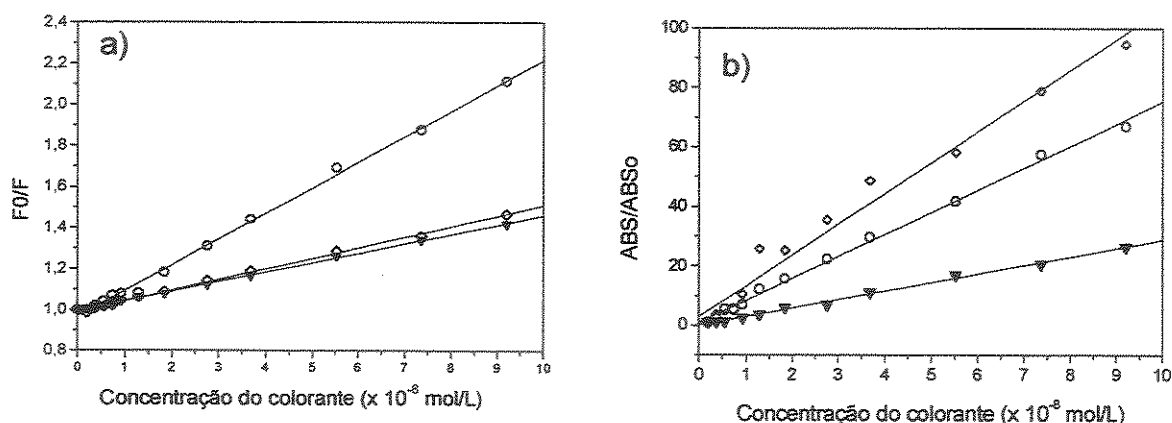


Figura 51: Avaliação do efeito do filtro interno na supressão de fluorescência do policarbonato pelos colorantes: (▼) pigmento vermelho, (◇) corante azul e (○) corante alaranjado – a) capacidade de supressão dos colorantes; b) absorvância dos colorantes no comprimento de onda máximo de emissão de fluorescência do policarbonato (308 nm)

Nota-se pela figura 51a que a maior supressão de fluorescência do policarbonato ocorre com a adição do corante alaranjado, enquanto que a supressão provocada pelo corante azul e pelo pigmento vermelho é praticamente igual.

À partir da análise da figura 51b percebe-se que a maior absorção molar no comprimento de onda máximo de emissão de fluorescência do policarbonato ocorre para o corante azul, seguida pelo corante alaranjado e pelo pigmento vermelho que apresenta a menor absorção luminosa nesta região.

Estes resultados indicam que a supressão de fluorescência provocada pelo corante alaranjado e pelo pigmento vermelho não deve ser causada apenas por um efeito de filtro interno, uma vez que a absorção destes colorantes é menor que do corante azul e a supressão é maior ou igual nas mesmas condições de análise.

Desta forma é possível concluir que a presença do corante alaranjado e do pigmento vermelho no policarbonato pode influenciar na formação de estados

excitados do policarbonato através da desativação direta destes estados excitados ou da absorção da radiação capaz de provocar a excitação.

3.1.1- Avaliação da Produção de Oxigênio Singlete pelos Colorantes

Neste experimento foi testada a capacidade dos corantes azul e alaranjado em produzir oxigênio singlete. Os pigmentos não foram avaliados pelo fato do pigmento vermelho não apresentar fluorescência e pela insolubilidade do pigmento amarelo.

Na figura 52 são mostrados os espectro de absorção e de fluorescência do corante azul em diversas condições.

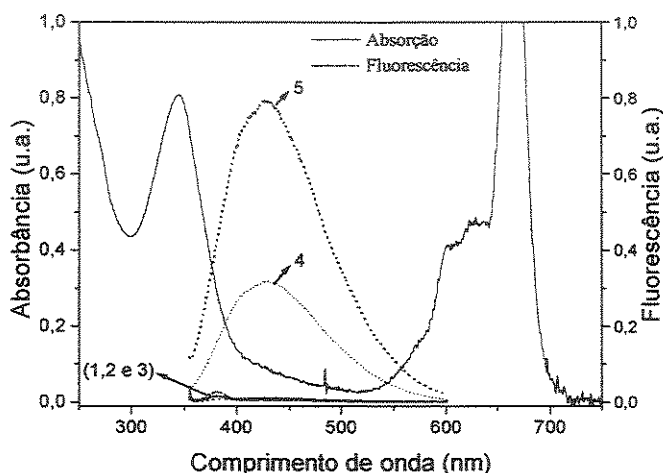


Figura 52: a) Espectros de absorção e fluorescência do corante azul, variando a concentração e acrescentando até 5% de surfactante (espectros 1, 2 e 3), na concentração de 10^{-6} mol/L e 10% de surfactante (espectro 4) e na concentração de 10^{-7} mol/L e 10% de surfactante (espectro 5).

Uma fluorescência de baixa intensidade é observada quando o corante azul é dissolvido em água, mesmo quando a concentração é variada ou quando é acrescentada uma quantidade de surfactante Tween 20 menor que 5% (figura 52-espectros 1,2 e 3). Quando adiciona-se Tween 20 na concentração de 10%, a fluorescência aumenta substancialmente (figura 52-espectro 4), mostrando que nesta concentração o Tween 20 consegue desfazer os agregados que provocam a supressão da fluorescência. O máximo de fluorescência é observado quando

utiliza-se o corante na concentração de $\approx 10^{-7}$ mol/L e 10% de Tween 20 (figura 52-espectro 5).

O estudo da produção de oxigênio singlete pelos corantes foi realizado através do acompanhamento da fluorescência do triptofano. Como o oxigênio singlete tem a propriedade de oxidar o triptofano, sua produção pode ser monitorada pela diminuição da fluorescência do triptofano em função do tempo de irradiação da solução contendo triptofano, corante, surfactante e oxigênio dissolvido⁸⁴. A luz utilizada na irradiação deve estar na faixa de excitação do corante, sendo que para atender os propósitos do estudo, foi utilizada a mesma lâmpada empregada no envelhecimento acelerado.

A figura 53a apresenta os espectros de fluorescência do corante azul excitado a 340 nm e a 281 nm (excitação do triptofano), e da solução em meio aquoso contendo triptofano e o corante azul, excitado a 281 nm. Nota-se que quando a solução contendo o triptofano e o corante azul é irradiada a 281 nm, obtém-se uma fluorescência intensa, característica do triptofano. A excitação do corante azul a 281 nm não produz fluorescência significativa.

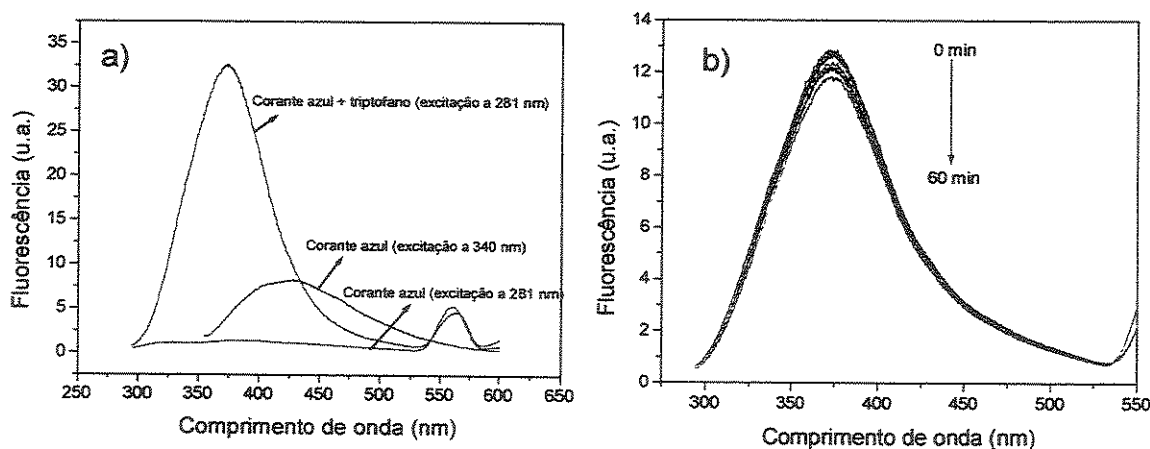


Figura 53: Análise da produção de oxigênio singlete: a) Espectros de fluorescência do corante azul, variando-se o comprimento de onda de excitação e presença de triptofano – b) Espectros de fluorescência do triptofano em solução contendo o corante azul em diferentes tempos de exposição (5 em 5 min) à radiação produzida pela lâmpada utilizada no envelhecimento acelerado.

Após serem definidos os parâmetros de concentração do corante ($\approx 10^{-7}$ mol/L), concentração do triptofano ($1,5 \times 10^{-4}$ mol/L), concentração do surfactante Tween 20 (10 %), comprimento de onda de excitação (281 nm) e tempo de

oxigenação da solução, feito por borbulhamento de oxigênio (20 min), foi realizado o ensaio de cinética de oxidação do triptofano por oxigênio singlete. Estes parâmetros foram definidos baseando-se em condições em que foi verificado o máximo de fluorescência para o corante azul, espectro de absorção de triptofano e dados obtidos da literatura, referentes à concentração do triptofano em solução e tempo de borbulhamento de oxigênio⁸⁴.

Na figura 53b são mostrados os espectros de fluorescência do triptofano coletados de cinco em cinco minutos imediatamente após a irradiação, perfazendo um tempo total de 60 minutos. Nenhuma correlação pôde ser verificada entre o tempo de irradiação da solução e a diminuição da intensidade de fluorescência, indicando que nestas condições o corante não é capaz de produzir oxigênio singlete.

Os mesmos procedimentos utilizados para o estudo da capacidade de produção de oxigênio singlete do corante azul foram feitos para o corante alaranjado. A figura 54 mostra os dados obtidos.

Da mesma forma que observado para o corante azul ocorre a formação de agregados que suprimem a fluorescência quando o corante alaranjado é dissolvido em metanol. Este problema é resolvido com a adição do surfactante Tween 20 a 10%.

A comprovação de se tratar realmente de fluorescência é feita quando se observa que a excitação em diferentes comprimentos de onda situados na região de absorção do corante não produz deslocamentos significativos na banda de emissão. Porém, a maior intensidade da banda ocorre quando a excitação é feita a 380 nm (figura 54a).

Nota-se também pela figura 54b que para a solução contendo o corante alaranjado ($\approx 10^{-6}$ mol/L), o Tween 20 (10%) e oxigênio dissolvido (20 min), preparada para a avaliação da produção de oxigênio singlete pelo corante, a existência de uma banda no espectro fluorescência do corante referente a uma reflexão de segunda ordem da lâmpada de excitação quando a excitação é feita a 281 nm. Porém, quando o triptofano ($1,5 \times 10^{-4}$ mol/L) é adicionado, verifica-se

uma banda de emissão característica do triptofano, mais intensa que a do corante e suficiente para a realização do experimento de produção de oxigênio singleto.

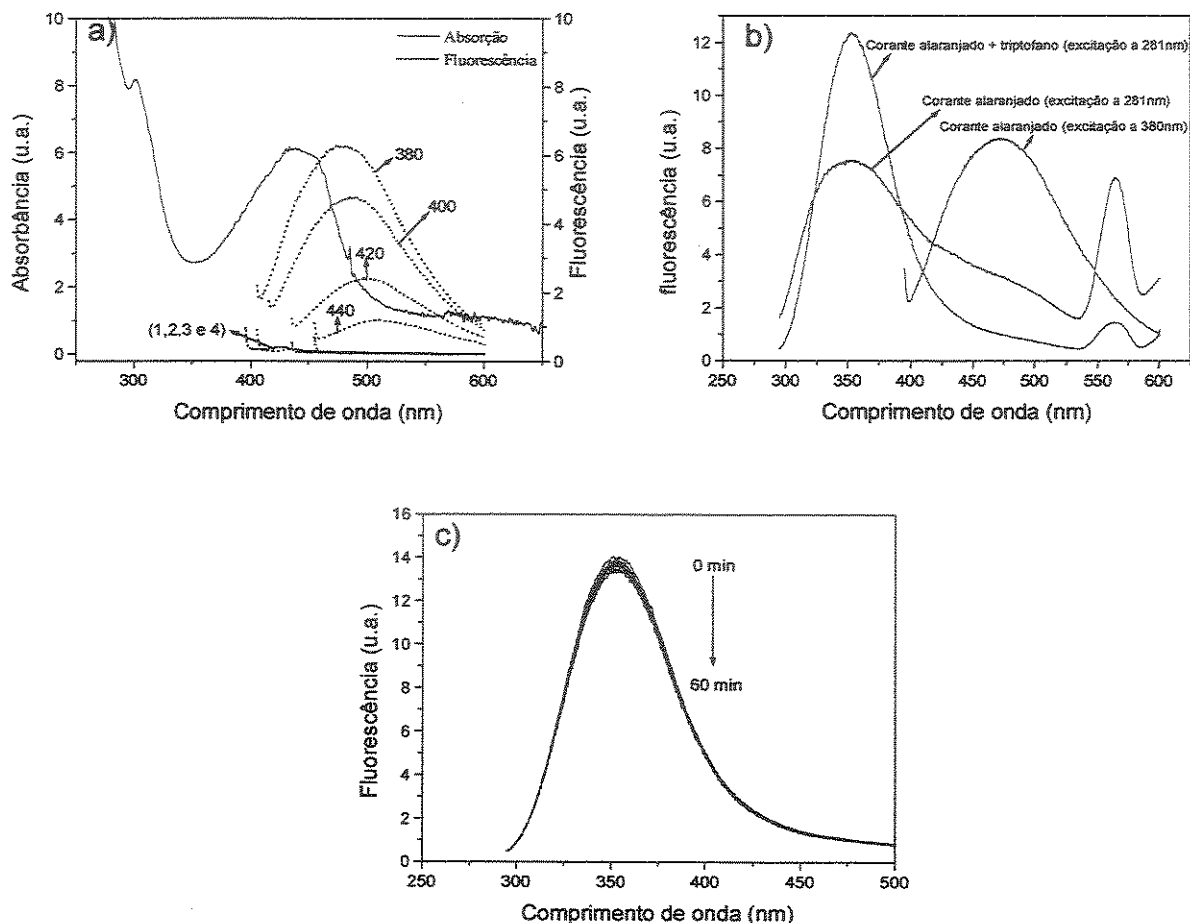


Figura 54: a) Espectros de absorção e fluorescência do corante alaranjado sem surfactante e excitação em diferentes comprimentos de onda (1,2,3 e 4) e com surfactante e excitado em comprimentos de onda de 380, 400, 420 e 440 nm – b) Espectros de fluorescência do corante alaranjado, variando o comprimento de onda de excitação e presença de triptofano. – c) Espectros do triptofano em solução contendo o corante alaranjado em diferentes tempos de exposição (5 em 5 min) à radiação produzida pela lâmpada utilizada no envelhecimento acelerado.

A exemplo do que ocorreu para o corante azul, não é possível afirmar que houve diminuição de intensidade de fluorescência do triptofano com o tempo de exposição à radiação ultravioleta produzida pela lâmpada utilizada no envelhecimento, o que leva a concluir que, nestas condições, o corante alaranjado não fotossensibiliza a produção de oxigênio singleto (figura 54c).

A realização do estudo das propriedades fotofísicas e fotoquímicas dos colorantes em um meio diferente ao do polímero pode resultar em alguns efeitos

distintos aos encontrados no polímero. Diferenças de viscosidade do meio, polaridade, composição química, etc podem ocasionar deslocamentos de bandas, formação de agregados e outros fenômenos que afetam a manifestação de determinadas propriedades dos colorantes. Porém, esta é a única forma de avaliar as características dos colorantes separadamente e prever se os efeitos na fotodegradação do policarbonato dependem unicamente dos colorantes ou de uma interação entre os colorantes e o polímero. Uma vez que os colorantes manifestem uma determinada propriedade intrínseca em um meio relativamente inerte, é provável que esta propriedade também seja manifestada no meio polimérico, mesmo que a escala de tempo seja diferente.

É importante ressaltar também que a produção de oxigênio singlete pelos corantes azul e alaranjado foi avaliada de modo a ser coerente com os resultados obtidos à partir do envelhecimento acelerado, limitando a análise apenas com a excitação produzida pela mesma lâmpada utilizada no envelhecimento. Deste modo, não é possível dizer se a excitação dos corantes em outros comprimentos de onda seria capaz de levar à produção de oxigênio singlete.

3.2- Análise de Hidroperóxidos

Como descrito na seção experimental, a quantificação de hidroperóxidos foi feita através da utilização de uma curva de calibração construída com o peróxido de hidrogênio. A utilização do peróxido de hidrogênio ocorreu devido à dificuldade na obtenção de hidroperóxido de cumeno (proposto pelo método original)¹⁰¹, pelo fato de ter havido restrições à sua importação.

O peróxido de hidrogênio mostra-se também adequado à estes propósitos, tendo estequiometria igual aos prováveis hidroperóxidos formados nas amostras e não apresentando formação de subprodutos que possam mascarar os resultados. Porém, é necessário determinar a concentração da solução de peróxido de hidrogênio empregada antes de proceder a análise, uma vez que sua concentração pode variar com o tempo de estocagem. A concentração da solução

original de peróxido de hidrogênio utilizada foi determinada em 5,92 mol/L ou 20,12 %.

Na figura 55 são apresentados os espectros de absorção das soluções empregadas para a análise de hidroperóxidos relativas à curva de calibração com peróxido de hidrogênio e a respectiva regressão linear obtida para a determinação da concentração de hidroperóxido nas amostras.

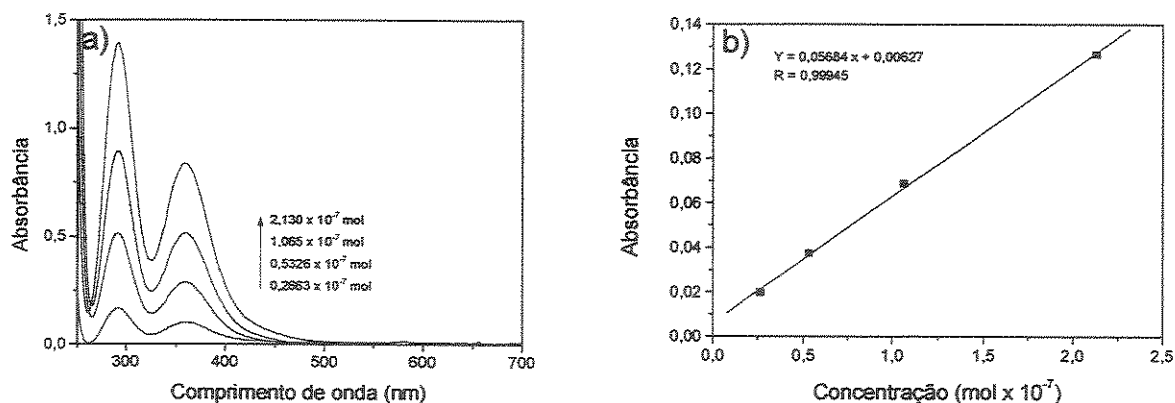


Figura 55: a) – Espectros de absorção das soluções utilizadas para a confecção da curva de calibração com quantidades de peróxido de hidrogênio variando de $0,2663 \times 10^{-7}$ a $2,1303 \times 10^{-7}$ mol, b) – Curva de calibração obtida à partir das absorbâncias a 420 nm das soluções de peróxido de hidrogênio.

Como sugerido no método original¹⁰¹, a curva de calibração e a determinação da concentração de hidroperóxidos nas amostras foram realizadas à partir da absorbância das soluções a 420 nm. Este procedimento foi realizado para evitar a interferência de outros compostos presentes na solução ou produzidos durante o envelhecimento que absorvem em comprimentos de onda menores. A figura 56 apresenta exemplos, em que se observa mudanças significativas do perfil do espectro, principalmente abaixo de 350 nm.

Utilizando a curva de calibração com peróxido de hidrogênio foi calculado o teor de hidroperóxidos nas amostras em função do tempo de envelhecimento. Na figura 57 são apresentados de forma gráfica os resultados obtidos. No anexo J estes resultados são apresentados na forma de tabela.

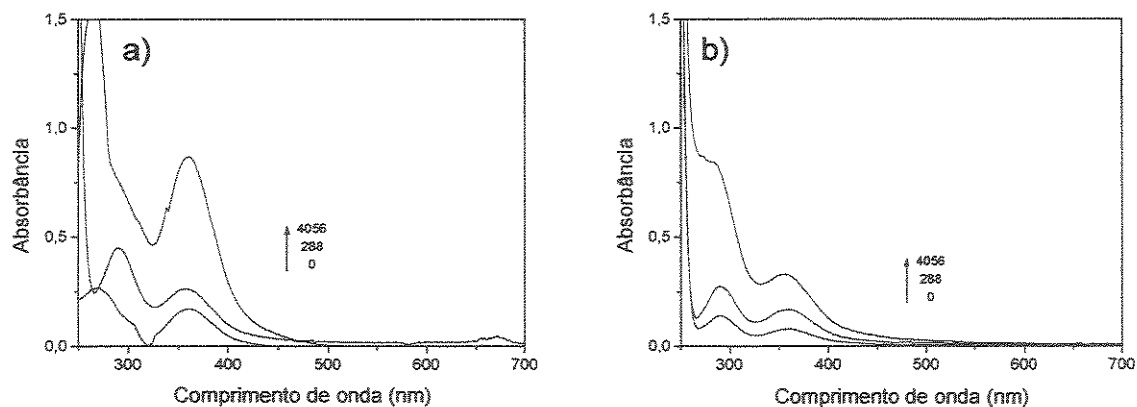


Figura 56: Espectros de absorção de amostras nos tempos de envelhecimento de 0, 288 e 4056 horas, a) – policarbonato com o corante azul e b) – policarbonato com o pigmento vermelho.

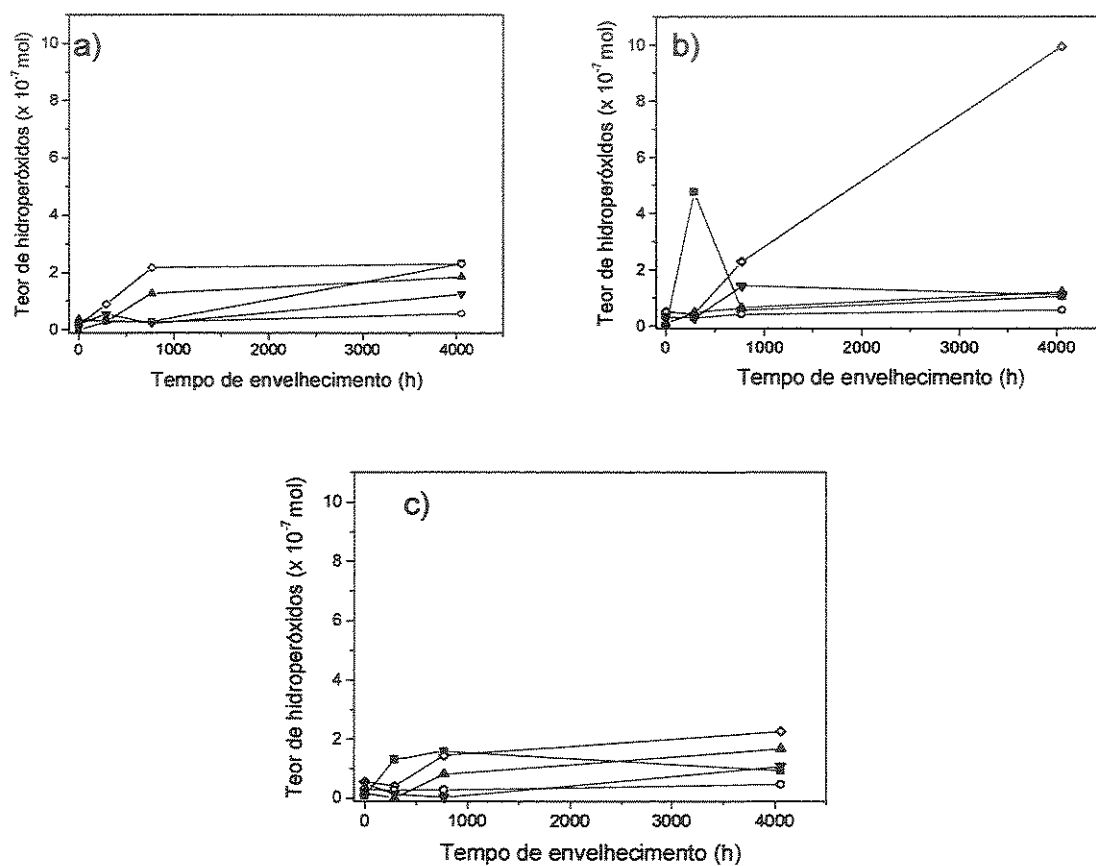


Figura 57: Teor de hidroperóxidos: (a) amostras com colorantes: (■) PC, (▼) PCPV, (▲) PCPA, (◇) PCCB e (○) PCCA; (b) amostras com colorantes e Irganox B900: (■) PCI, (▼) PCPVI, (▲) PCPAI, (◇) PCCBI e (○) PCCAI e amostras com colorantes e Tinuvin 234: (■) PCT, (▼) PCPVT, (▲) PCPAT, (◇) PCCBT e (○) PCCAT.

No conjunto de amostras sem estabilizantes (figura 57a) observa-se que nas primeiras horas de envelhecimento a produção de hidroperóxidos é verificada apenas na amostra contendo o corante azul (PCCB) e em menor intensidade na amostra contendo o pigmento amarelo (PCPA). Estes dois colorantes são justamente os que aceleraram a fotodegradação do polycarbonato. Como os efeitos de sensibilização da fotodegradação verificados pelas técnicas de análise anteriormente discutidas e o aumento da concentração de hidroperóxidos provocados por estes colorantes coincidem logo nas primeiras horas de envelhecimento, pode-se concluir que a decomposição dos hidroperóxidos e as consequentes reações oxidativas geradas a seguir não correspondem à etapa determinante da degradação do polycarbonato, podendo ser apenas mais uma etapa do processo.

Acima de 730 horas de envelhecimento (figura 57a) nota-se uma constância na concentração de hidroperóxidos nas amostras contendo os colorantes azul e amarelo, que pode indicar um equilíbrio entre a produção e a decomposição de hidroperóxidos. Observa-se também que neste tempo de envelhecimento o polycarbonato sem colorantes apresenta uma concentração de hidroperóxidos similar à amostra contendo o corante azul, enquanto que na amostra contendo o pigmento vermelho (PCPV) a concentração aumenta, porém é ainda menor que na maioria das amostras. Na amostra contendo o corante alaranjado (PCCA) nenhuma produção significativa de hidroperóxidos é verificada ao longo do envelhecimento acelerado.

No conjunto de amostras contendo o estabilizantes Irganox B 900 (figura 57b), observa-se uma alta concentração de hidroperóxidos na amostra de polycarbonato sem colorantes (PCI) quando exposta a 288 horas de envelhecimento. Este fato pode indicar uma rápida oxidação do estabilizante Irganox B900 que acaba produzindo uma ligeira estabilização na amostra PCI em torno deste tempo de envelhecimento como pode ser verificado nos ensaios tração, através da propriedade de alongamento na ruptura (figura 31). Após 288 horas de envelhecimento percebe-se que a concentração de hidroperóxidos na amostra PCI diminui, enquanto que de forma análoga ao conjunto sem

estabilizantes ocorre um aumento na concentração de hidroperóxidos nas amostras contendo o corante azul (PCCBI) e o pigmento amarelo (PCPAI).

Com 4056 horas de envelhecimento nota-se um aumento expressivo da concentração de hidroperóxidos na amostra contendo o corante azul, que pode indicar um efeito deste corante também na fotodegradação do estabilizante Irganox B 900. Para as outras amostras a concentração de hidroperóxidos após 4056 de envelhecimento é similar entre si, não diferindo substancialmente dos valores verificados em tempos de envelhecimento menores.

No conjunto de amostras contendo o estabilizante Tinuvin 234 (figura 57c) verifica-se que nos tempos iniciais do processo de envelhecimento acelerado, a maior produção de hidroperóxidos ocorre na amostra de polycarbonato sem colorantes (PCT), que diminui com 4056 horas de envelhecimento, mostrando que no polycarbonato sem colorantes o início do envelhecimento é marcado por uma produção intensa de hidroperóxidos, que podem ser identificados nesta etapa devido à estabilização do polycarbonato produzida pelo estabilizante Tinuvin 234. Nas amostras sem estabilizantes e contendo o estabilizante Irganox B900 o tempo de envelhecimento de 768 horas, por exemplo, já pode ter sido suficiente para ocorrer a decomposição de grande parte do hidroperóxido formado em tempos menores, uma vez que a amostra PC não possui estabilizantes e na amostra PCI a eficiência do estabilizante Irganox B900 é baixa.

Nas demais amostras o comportamento é similar ao verificado nas amostras sem estabilizantes, mostrando que o Tinuvin 234 não produz nenhum efeito nas amostras contendo os colorantes.

O fato de que nas amostras de polycarbonato sem colorantes a formação de hidroperóxidos ocorrer mais intensamente nas primeiras horas de envelhecimento, enquanto que nas amostras contendo colorantes ocorre de forma mais progressiva ao longo do processo, pode indicar diferenciações no mecanismo de fotodegradação do polycarbonato sem colorantes e contendo colorantes.

3.3- Ressonância de Spin Eletrônico

3.3.1- Análises dos Colorantes na Forma de Pó

A exemplo do que ocorre com outras técnicas analíticas, o primeiro procedimento a ser realizado antes da obtenção dos espectros ESR das amostras é fazer a aquisição de um branco, que corresponde à execução de todos os procedimentos da análise, sem que haja a inserção da amostra. No caso da técnica ESR, isto é feito obtendo-se um espectro da cavidade vazia. Este espectro é mostrado na figura 58.

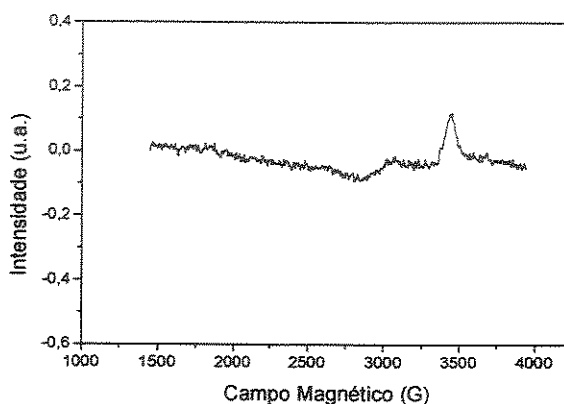


Figura 58: Espectro da cavidade ressonante vazia

Pode-se observar pela figura 58 que a única característica relevante deste espectro é um sinal em torno de 3500 G, típica da cavidade ressonante.

Após a obtenção do espectro da cavidade vazia, foram analisadas amostras dos colorantes na forma de pó. Na figura 59 são mostrados os espectros de ESR do corante azul e do pigmento vermelho. As figuras 59a e 59c referem-se a um detalhamento da região em torno de 1600 G, cujas análises foram feitas utilizando-se aproximadamente 30 mg dos colorantes.

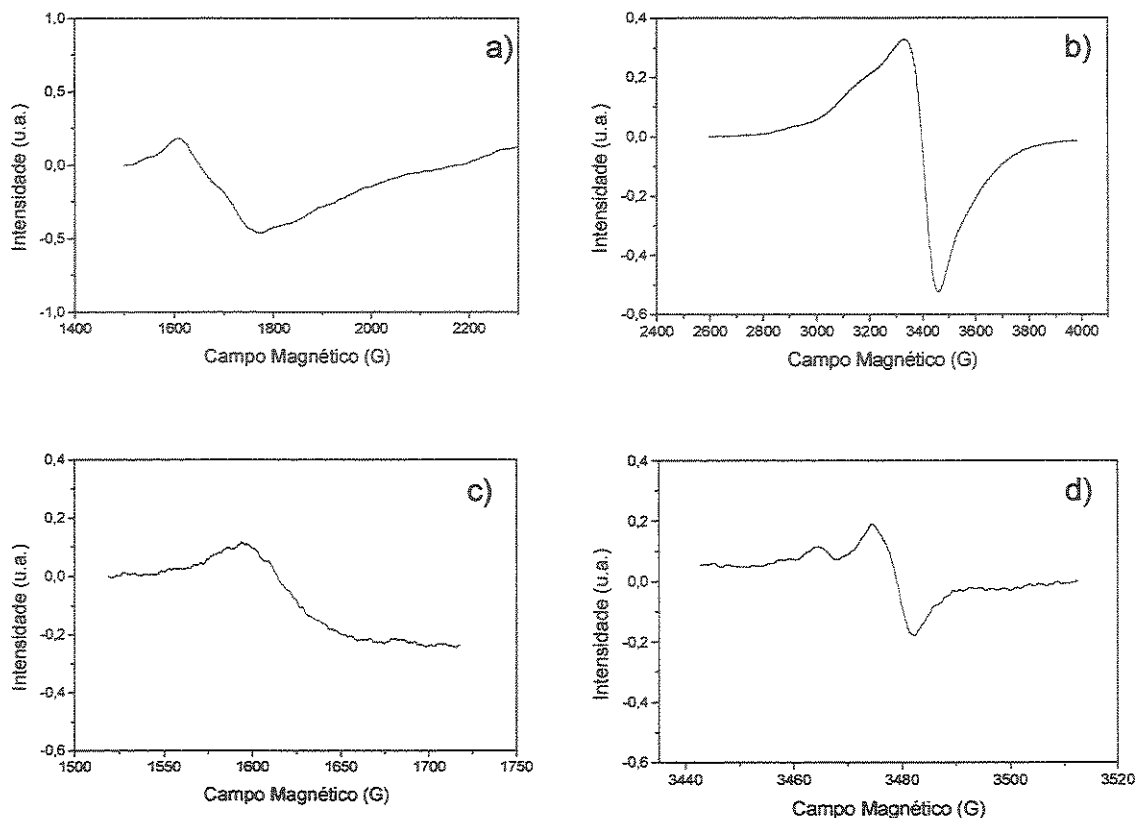


Figura 59: Espectros ESR dos colorantes azul e vermelho: (a) corante azul (campo baixo); (b) corante azul (campo alto); (c) pigmento vermelho (campo baixo) e (d) pigmento vermelho (campo alto).

Nas figuras 59a e 59c observa-se um sinal, o qual é característico do íon Fe^{3+} . Uma possível contaminação de ferro nos colorantes não é descartada, uma vez que no processo de fabricação, os colorantes são submetidos a processos de moagem coloidal que imprimem um altíssimo atrito entre agregados dos colorantes e placas metálicas. A ação do Fe^{3+} presente nos colorantes em alguns mecanismos degradativos do policarbonato pode ser questionada, porém análises de fluorescência de Raio X não detectaram a presença de ferro, mostrando que a concentração deste metal deve ser bastante reduzida. Além disto, a concentração deste metal é aparentemente igual em todos os colorantes e nenhuma diferenciação significativa na atividade fotoquímica ou fotofísica dos colorantes ocasionada pela presença deste metal deverá ocorrer. O espectro do corante azul também apresenta um outro sinal de alta intensidade a um campo magnético mais

alto (figura 59b). Este sinal é característico do íon Cu^{2+} presente na estrutura da ftalocianina representada na seção experimental (tabela 4).

O pigmento vermelho por sua vez, também apresenta um sinal de relativa intensidade em torno de 3480 G. A origem deste sinal pode ser discutida em termos de sua provável estrutura química (tabela 4). Rompimentos de ligações entre o carbono e o nitrogênio com posterior recombinação podem originar radicais temporários provocando o sinal ESR. Uma outra possibilidade seria a perda de hidrogênios lábeis dos grupos -OH e NH, resultando também na formação de radicais¹¹⁵.

Para obter maiores informações a respeito da origem deste sinal na molécula e de sua estabilidade após ser submetido a altas temperaturas durante o processamento para a sua incorporação ao polímero, foram feitas análises do pigmento em diversas temperaturas em uma escala crescente. Na figura 60 são mostrados os espectros da amostra do pigmento vermelho em diferentes temperaturas.

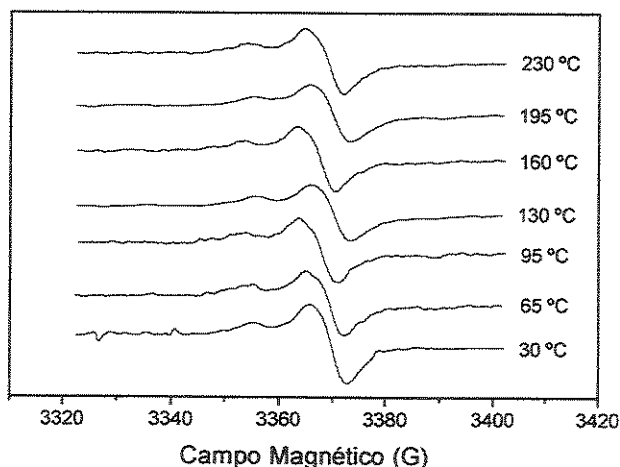


Figura 60: Espectros ESR do pigmento vermelho na forma de pó em temperaturas crescentes de 30 a 230 °C

Em temperaturas mais elevadas é esperado que fenômenos ligados à menor estabilidade da molécula, como rompimentos temporários de ligações, caminhem para a formação de estruturas mais estáveis, o que provocaria mudanças sobretudo de intensidade no sinal verificado no espectro. A

permanência do sinal, mesmo em temperaturas mais elevadas, indica que o radical ou o grupo químico que o gera é bastante estável termicamente na molécula do pigmento.

A figura 61 mostra os espectros ESR dos dois outros colorantes, o pigmento amarelo e o corante alaranjado.

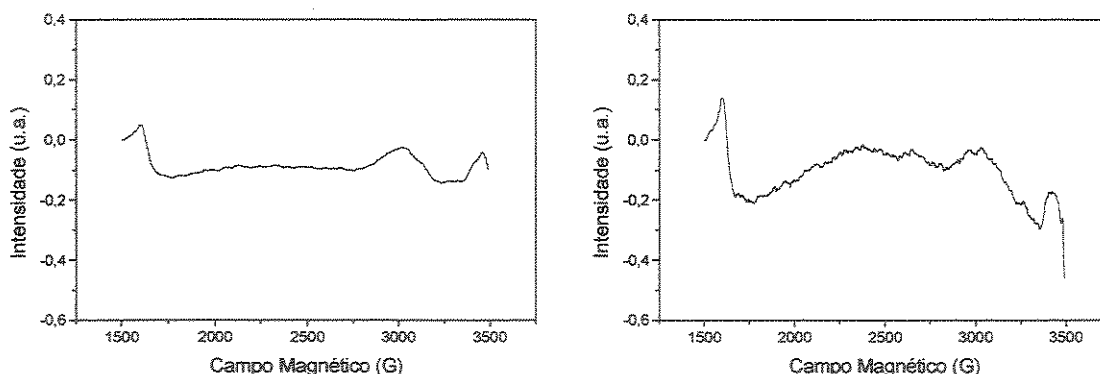


Figura 61: Espectros ESR – (a) Pigmento amarelo; (b) corante alaranjado

A exemplo do que ocorre para os outros colorantes, são verificados nos espectros, sinais relativos à presença de Fe^{3+} no corante alaranjado e no pigmento amarelo. Porém, estes sinais e os verificados em torno de 3500 G, característicos da cavidade vazia, são os únicos presentes nos espectros, mostrando que estes colorantes não possuem em suas moléculas grupos químicos com elétrons desemparelhados.

3.3.2- Análises dos Colorantes em Solução

A figura 62 mostra os espectros dos colorantes em solução de clorofórmio. A diluição dos colorantes em clorofórmio provoca uma diminuição da intensidade de sinal em todas as amostras. O sinal mais expressivo é ainda observado no espectro da solução contendo o corante azul, relativo ao íon Cu^{2+} (figura 62a). No caso da amostra do pigmento vermelho, a presença do solvente provoca o desaparecimento do sinal em torno de 3480 G (figura 62b). Sinais relativos ao Fe^{3+} podem ainda ser verificados nos espectros, porém com menor intensidade.

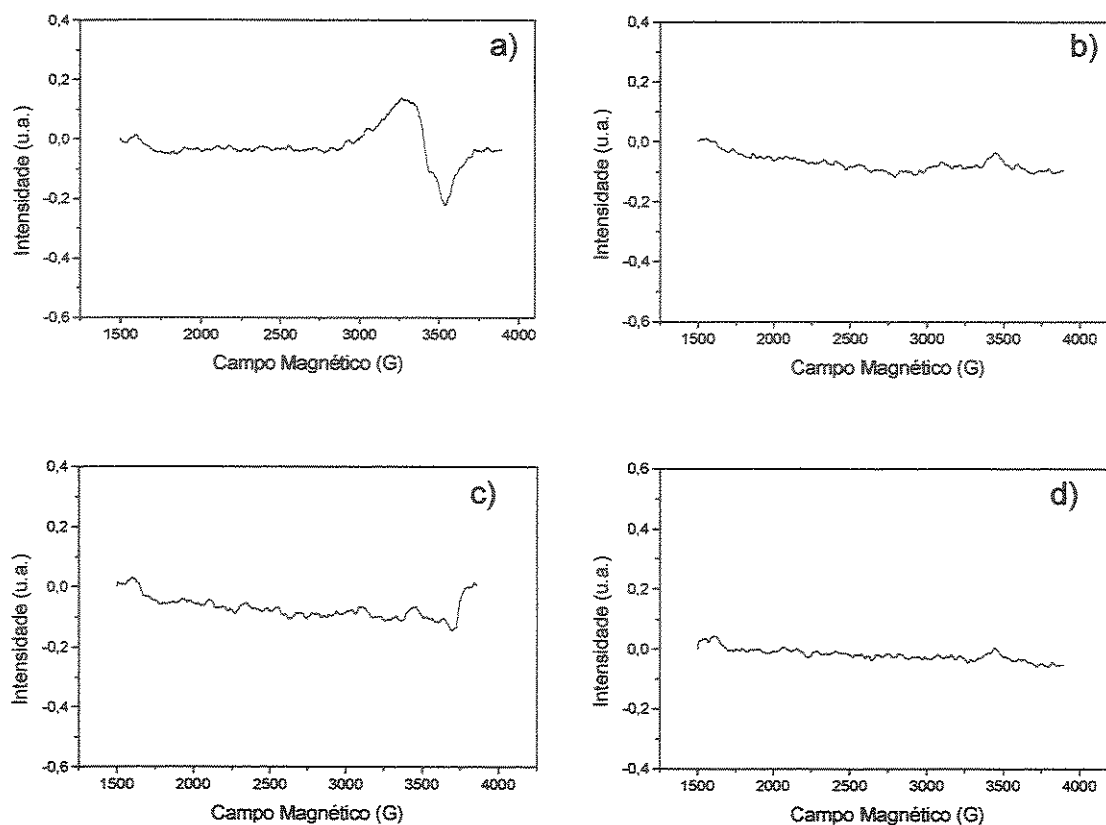


Figura 62: Espectros ESR dos colorantes em solução de clorofórmio: (a) corante azul; (b) pigmento vermelho; (c) pigmento amarelo; (d) corante alaranjado

3.3.3- Mecanismos de Oxidação Acompanhados pela Produção de Radicais Nitroxila

Como descrito no capítulo III, a técnica ESR é uma ferramenta importante para o estudo de mecanismos oxidativos de moléculas que envolvem a produção de espécies radicalares ou de intermediários como o oxigênio singlete.

Devido ao tempo de vida das espécies radicalares ser muito pequeno, muitos estudos são realizados utilizando-se substâncias capazes de reagir rapidamente com estas espécies, gerando radicais livres estáveis que podem ser facilmente detectados por ESR.

O 2,2,6,6-tetrametil-4-piperidona (TEMP) é um exemplo de substância rotineiramente empregada com o propósito de reagir com radicais livres (capturar) gerados *in situ* e formar uma espécie radicalar estável (radical nitroxila)^{116,117}. Sua

estrutura química e a reação que conduz à formação do 2,2,6,6-tetrametil-4-piperidona-1-oxil (TEMPO), que apresenta sinal característico no espectro ESR, são representados na figura 63.

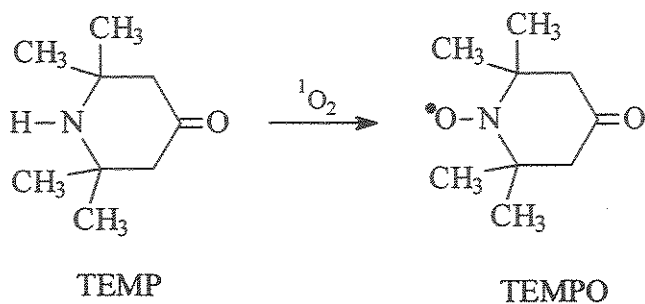


Figura 63: Reação de formação de radical nitroxila no 2,2,6,6-tetrametil-4-piperidona (TEMP)

Algumas substâncias contendo um ou mais grupos TEMP são usados como estabilizantes eficientes na proteção de polímeros contra a fotodegradação, formando os estabilizantes à luz do tipo aminas estericamente impedidas (HALS)¹¹⁸, cujos mecanismos de atuação são descritos no capítulo I.

As modificações químicas inseridas nos grupos TEMP, transformando-os em HALS, têm o propósito de auxiliar na solubilidade da substância no meio polimérico empregado e aumentar a eficiência do processo de estabilização. Um exemplo de HALS bastante empregado comercialmente é o sebacato de Bis (2,2,6,6,-tetrametil-4-piperidil) (TINUVIN 770)¹¹⁹. Sua estrutura química é representada na figura 64.

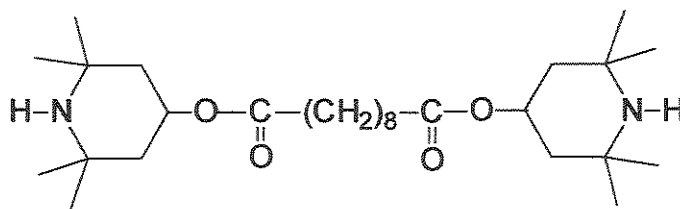


Figura 64: Estrutura química do sebacato de Bis (2,2,6,6,-tetrametil-4-piperidil) (TINUVIN 770)

O TINUVIN 770 foi incorporado nas soluções em clorofórmio dos colorantes e do policarbonato (com e sem colorantes) com o objetivo de avaliar a capacidade destas soluções em convertê-lo, por meio de irradiação ultravioleta, na sua estrutura radicalar correspondente, o sebacato de Bis (2,2,6,6,-tetrametil-4-

piperidil-1-oxil) e, desta forma, obter indícios dos mecanismos de interação entre os colorantes e o policarbonato que conduzem a diferentes efeitos fotodegradativos no material.

A figura 65 apresenta uma sequência de espectros ESR da solução em clorofórmio de TINUVIN 770 em diferentes tempos de exposição à radiação ultravioleta. Os espectros foram deslocados no eixo das ordenadas, objetivando a melhor visualização dos resultados.

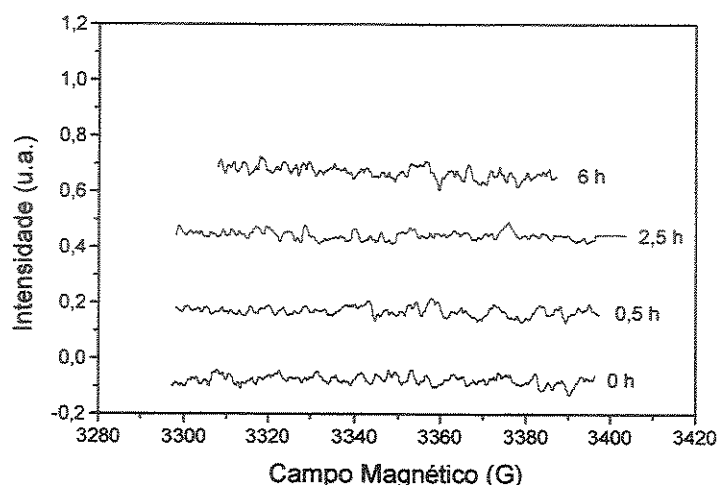


Figura 65: Espectros ESR da solução de TINUVIN 770 em diferentes tempos (h) de irradiação com luz UV

Nenhuma mudança significativa com o aparecimento de sinais característicos pode ser observada nos espectros durante o tempo de irradiação com luz ultravioleta a que a solução foi submetida. Isto significa que neste intervalo de tempo de exposição à irradiação, nenhuma conversão significativa a ponto de ser detectada, ocorre do TINUVIN 770 em sua espécie radicalar corresponde (radical nitroxila).

A figura 66 ilustra sequências de espectros ESR das soluções em clorofórmio dos colorantes contendo o TINUVIN 770 (0,13 mL da solução 10^{-2} mol/L) em diferentes tempos de exposição à radiação ultravioleta.

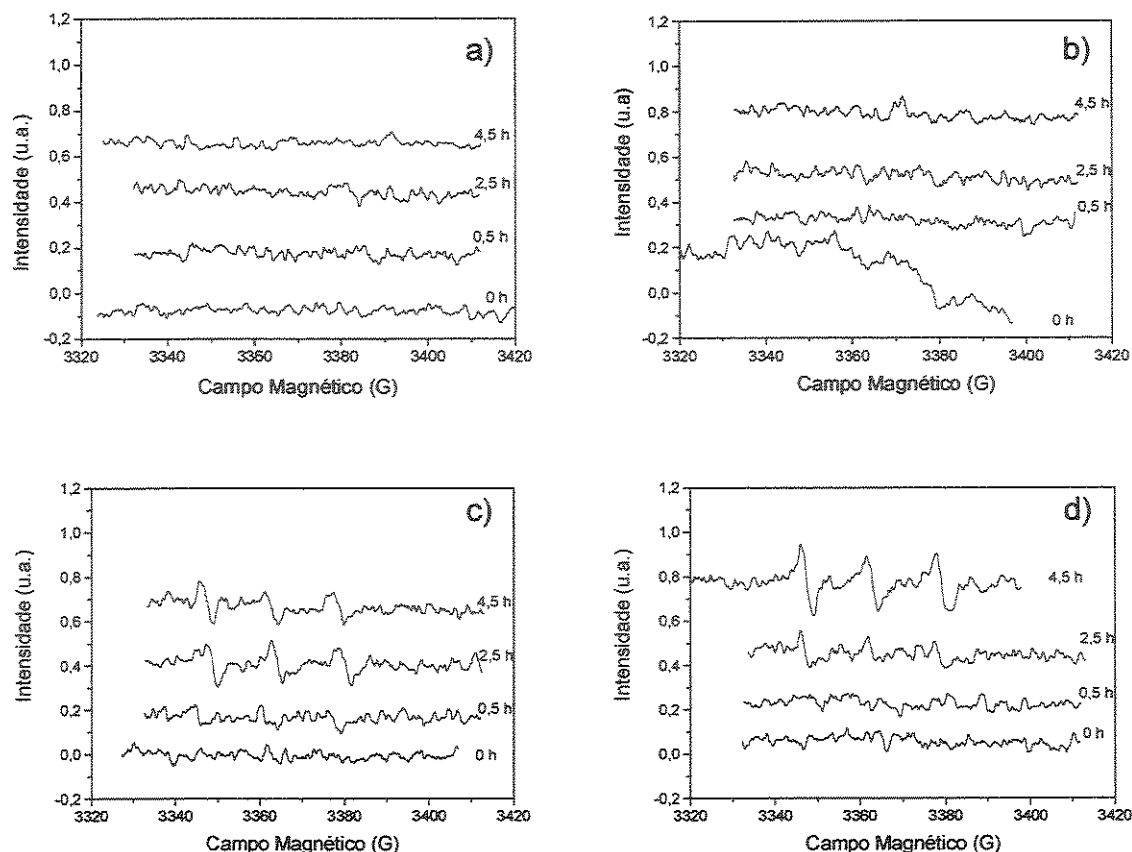


Figura 66: Espectros ESR das soluções dos colorantes contendo TINUVIN 770 em 0, 0,5, 2,5 e 4,5 horas de exposição à radiação UV – (a) corante alaranjado; (b) corante azul; (c) pigmento amarelo e (d) pigmento vermelho

Nenhuma mudança é observada nos espectros das soluções dos colorantes azul e alaranjado (figuras 66a e 66b) em função do tempo de irradiação, indicando que sob às condições de estudo estes colorantes não geram espécies radicalares ou nem ao menos participam de qualquer outro tipo de reação capaz de converter o TINUVIN 770.

Por outro lado, é observado o aparecimento de sinais na forma de triplete correspondentes a radicais do tipo nitroxila nos espectros das soluções dos colorantes vermelho e amarelo, após 2,5 horas de irradiação (figuras 66c e 66d). Este resultado mostra que os colorantes amarelo e vermelho são capazes de sensibilizar a reação de formação de radicais nitroxila no TINUVIN 770. Como discutido anteriormente, um possível mecanismo envolvido nesta conversão seria

a formação de oxigênio singlete mediada pelos colorantes e posterior reação com o TINUVIN 770.

Para esclarecer esta hipótese, o experimento com os colorantes amarelo e vermelho foi repetido, adicionando-se azida de sódio (NaN_3) diretamente nas soluções. A azida de sódio tem a propriedade de reduzir significativamente o tempo de vida do oxigênio singlete, de modo a alterar de forma expressiva a cinética de reação envolvendo oxigênio singlete. A figura 67 ilustra a sequência de espectros ESR das soluções dos colorantes amarelo e vermelho contendo o TINUVIN 770 e azida de sódio em diferentes tempos de exposição à radiação ultravioleta.

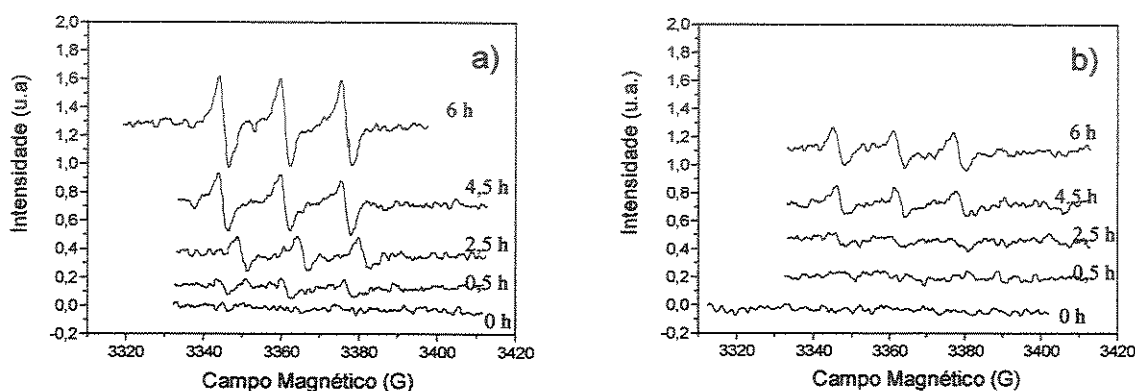


Figura 67: Espectros ESR das soluções dos pigmentos contendo azida de sódio em 0, 0,5, 2,5, 4,5 e 6 horas de exposição à radiação UV – (a) pigmento amarelo; (b) pigmento vermelho

Observando as figuras 67a e 67b é possível notar que a presença da azida de sódio na solução não inibe a formação de radicais nitroxilas no TINUVIN 770, indicando que a reação de conversão do TINUVIN 770 possivelmente não se deve à produção de oxigênio singlete pelos colorantes.

Neste caso duas outras hipóteses podem ser levantadas: 1) A incidência de radiação ultravioleta ocasionaria diretamente a formação de um radical livre na molécula do colorante que posteriormente teria a possibilidade de reagir com o TINUVIN 770; 2) Reação direta de óxido-redução entre o colorante e o TINUVIN 770, favorecida pela radiação ultravioleta incidente, resultando na formação do radical nitroxila.

Conforme verificado nos resultados de análises realizadas à partir de amostras submetidas ao envelhecimento acelerado, o pigmento vermelho estabiliza o policarbonato contra a fotodegradação e acaba por sofrer mudanças de suas propriedades no processo, evidenciadas pelo descoloramento dos corpos de prova. Por sua vez, o pigmento amarelo sensibiliza a degradação do policarbonato e também sofre alterações de suas propriedades.

Desta forma é possível supor que durante o processo de envelhecimento dos corpos de prova contendo o pigmento vermelho, parte da radiação ultravioleta absorvida pelas moléculas do colorante é capaz de gerar radicais livres na própria molécula do pigmento. Estes radicais livres formados constituíram-se em uma fase inicial de um processo de degradação do pigmento. Como os processos de absorção de grande parte da radiação incidente e mecanismos degradativos ocorreriam principalmente no pigmento, a matriz de policarbonato estaria mais protegida dos efeitos degradativos.

Já para o pigmento amarelo pode-se supor que em presença de luz ultravioleta, o pigmento poderia fotodegradar diretamente o policarbonato através de uma reação de óxido-redução, fazendo com que o vanádio do grupo vanadato com número de oxidação +5, sofresse redução para o número de oxidação +3. Neste caso tanto o pigmento amarelo como o policarbonato seriam afetados no processo.

Assim, pode-se supor que a primeira hipótese é mais aplicada ao pigmento vermelho, enquanto a segunda seria mais apropriada ao pigmento amarelo.

Seguindo a mesma estratégia do estudo da capacidade dos colorantes na conversão do TINUVIN 770 em radicais nitroxilas, foram preparadas misturas das soluções em clorofórmio de policarbonato com os colorantes. O objetivo deste experimento foi avaliar possíveis interações entre o policarbonato e os colorantes que possam estar relacionadas com a fotodegradação do policarbonato.

Na figura 68 é mostrada uma sequência de espectros ESR da solução de policarbonato em clorofórmio contendo o TINUVIN 770 em diferentes tempos de exposição à radiação ultravioleta.

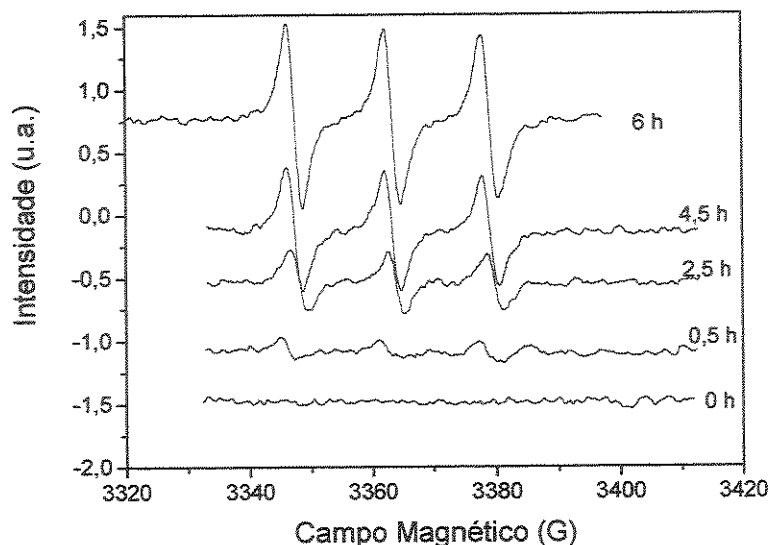


Figura 68: Espectros ESR da solução de polycarbonato contendo TINUVIN 770 em 0, 0,5, 2,5, 4,5 e 6 horas de exposição à radiação UV

Pode-se notar que a presença do polycarbonato na solução provoca uma intensa formação de radicais nitroxilas na molécula do TINUVIN 770. A explicação mais coerente para este fato é que a incidência da radiação ultravioleta é suficiente para causar quebras homolíticas de ligações na cadeia polimérica do polycarbonato, originando radicais livres que reagem com o TINUVIN 770. O radical livre formado mais provável seria resultante da abstração de um hidrogênio de um grupo metila, uma vez que a radiação ultravioleta utilizada possui comprimentos de onda acima de 315 nm⁴⁴. Uma ilustração da formação deste radical é feita na figura 69.

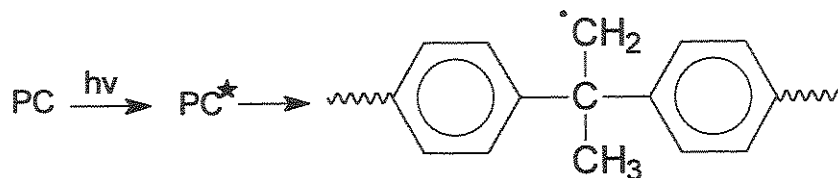


Figura 69: Reação de formação de radical livre no polycarbonato em comprimentos de onda acima de 280 nm.

Na figura 70 são apresentados os espectros das soluções contendo o policarbonato, colorantes e TINUVIN 770.

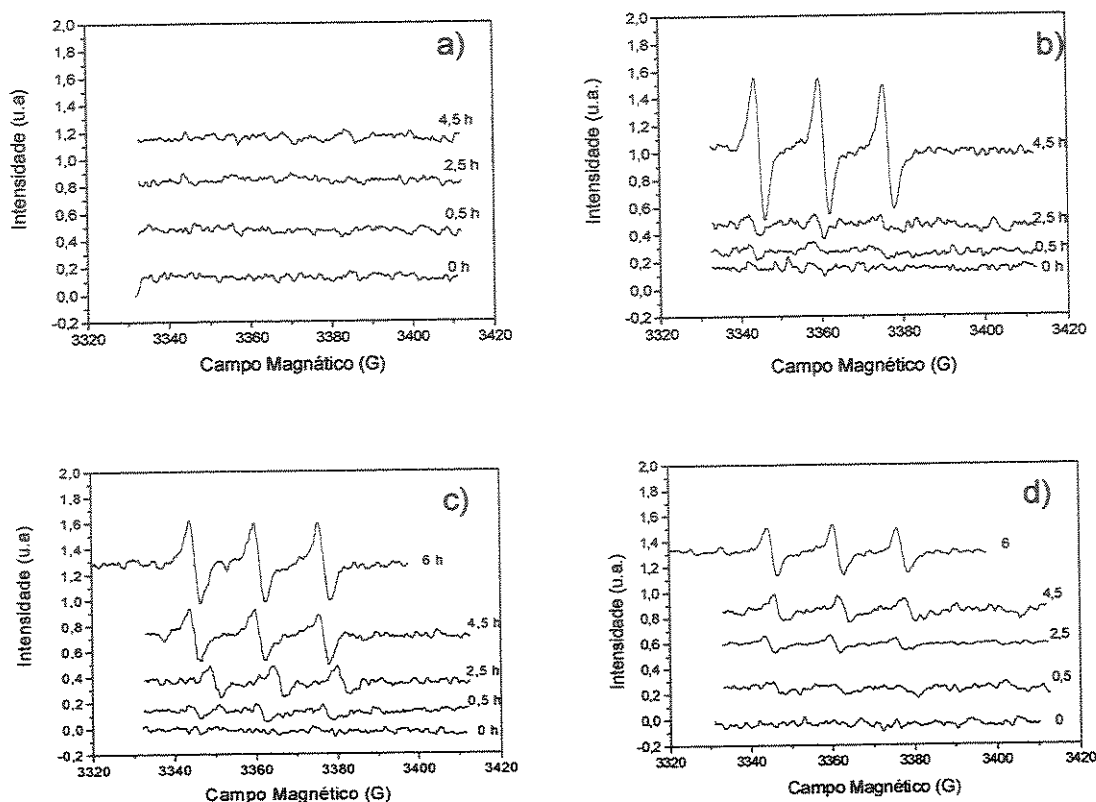


Figura 70: Espectros ESR das soluções dos colorantes e policarbonato contendo TINUVIN 770 em 0, 0,5, 2,5, 4,5 e 6 horas de exposição à radiação UV – (a) corante alaranjado; (b) corante azul; (c) pigmento amarelo e (d) pigmento vermelho

Observa-se que nenhuma mudança ocorre nos espectros da mistura de policarbonato com o colorante alaranjado em função do tempo de exposição à luz ultravioleta (figura 70a). Este fato indica que o mecanismo de formação de radicais livres diretamente na cadeia polimérica é afetado pela presença deste corante, possivelmente devido a participação do corante na absorção da radiação incidente ou a interações entre o corante e o polímero.

No caso da mistura do colorante azul com o policarbonato (figura 70b), observa-se sinais similares aos do policarbonato (figura 68), porém a alteração da intensidade dos mesmos com o tempo de irradiação é diferente. Isto pode ser uma evidência de que o processo de formação de radicais nitroxila no TINUVIN 770 na presença do corante azul e do policarbonato ocorre por um mecanismo diferente

do que no policarbonato isolado. Estas informações e o fato do corante azul isolado não produzir mudanças no TINUVIN 770, levam a crer que o fenômeno de sensibilização da degradação do policarbonato ocasionado pelo corante azul seja resultante de uma interação direta de moléculas do corante azul com a cadeia polimérica do policarbonato, após parte da radiação ultravioleta incidente ser absorvida pelo corante.

Para as misturas do policarbonato com os colorantes amarelo e vermelho (figuras 70c e 70d), a similaridade destes espectros com os espectros dos colorantes isolados (figuras 66c e 66d) reforça as evidências de que os fenômenos de estabilização verificados no pigmento vermelho e de sensibilização no pigmento amarelo sejam resultantes principalmente de propriedades intrínsecas a estes colorantes e não de interações fotofísicas entre os colorantes e o policarbonato.

3.3.4- Análise ESR de Corpos de Prova Envelhecidos

As análises de Ressonância de Spin Eletrônico das diversas composições de policarbonato com os colorantes e os estabilizantes Irganox B900 e Tinuvin 234 foram realizadas com o propósito de verificar a formação de espécies radicalares nestes materiais durante o envelhecimento fotoquímico que pudessem fornecer maiores informações sobre os intermediários reacionais formados durante o processo degradativo e diferenças ocasionadas com o uso dos estabilizantes.

Como discutido anteriormente, o espectro de um composto pode sofrer mudanças de acordo com o meio em que se encontra. No meio polimérico, os colorantes apresentam-se dispersos e os movimentos rotacionais e translacionais são bastante restringidos. O efeito de diluição e a orientação das moléculas dos colorantes devido à alta viscosidade do polímero permite revelar detalhes espectrais que não são observados em outros meios. Dentre os colorantes incorporados ao policarbonato, o azul é o único que apresentou sinal característico. Um detalhamento da região do espectro corresponde ao sinal do Cu^{2+} do corante azul é ilustrado na figura 71.

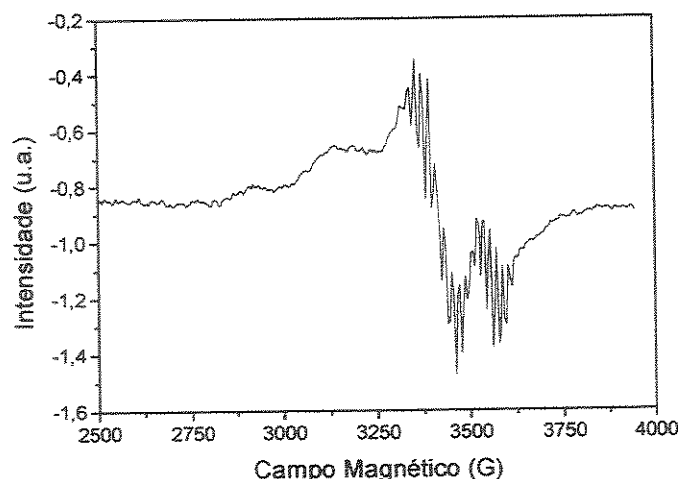


Figura 71: Espectro ESR do policarbonato processado com o corante azul

Um efeito que chama a atenção neste espectro é o aparecimento de inúmeras linhas de absorção por todo o sinal correspondente ao Cu^{2+} . Estas linhas revelam uma estrutura hiperfina que resulta de um acoplamento do Cu^{2+} com átomos de nitrogênio (N) em uma estrutura característica de um complexo^{114,115}. Na figura 72 são mostrados os espectros ESR de diferentes formulações do policarbonato com colorantes em vários tempos de envelhecimento.

Nenhuma mudança pode ser observada em função do envelhecimento nos espectros referentes ao policarbonato sem aditivos (figura 72a) e para o policarbonato contendo os corantes alaranjado e azul (figuras 72b e 72c). Já para os pigmentos amarelo e vermelho (figuras 72d e 72e), nota-se mudanças significativas no espectro das amostras submetidas a 288 horas de envelhecimento. Uma possível explicação para este fato pode ser a formação de espécies radiculares ou íons com elétrons desemparelhados com relativa estabilidade nas moléculas destes colorantes durante as primeiras horas de envelhecimento acelerado. Em tempos maiores de envelhecimento estas espécies poderiam reagir e gerar produtos que não apresentariam mais sinal ESR.

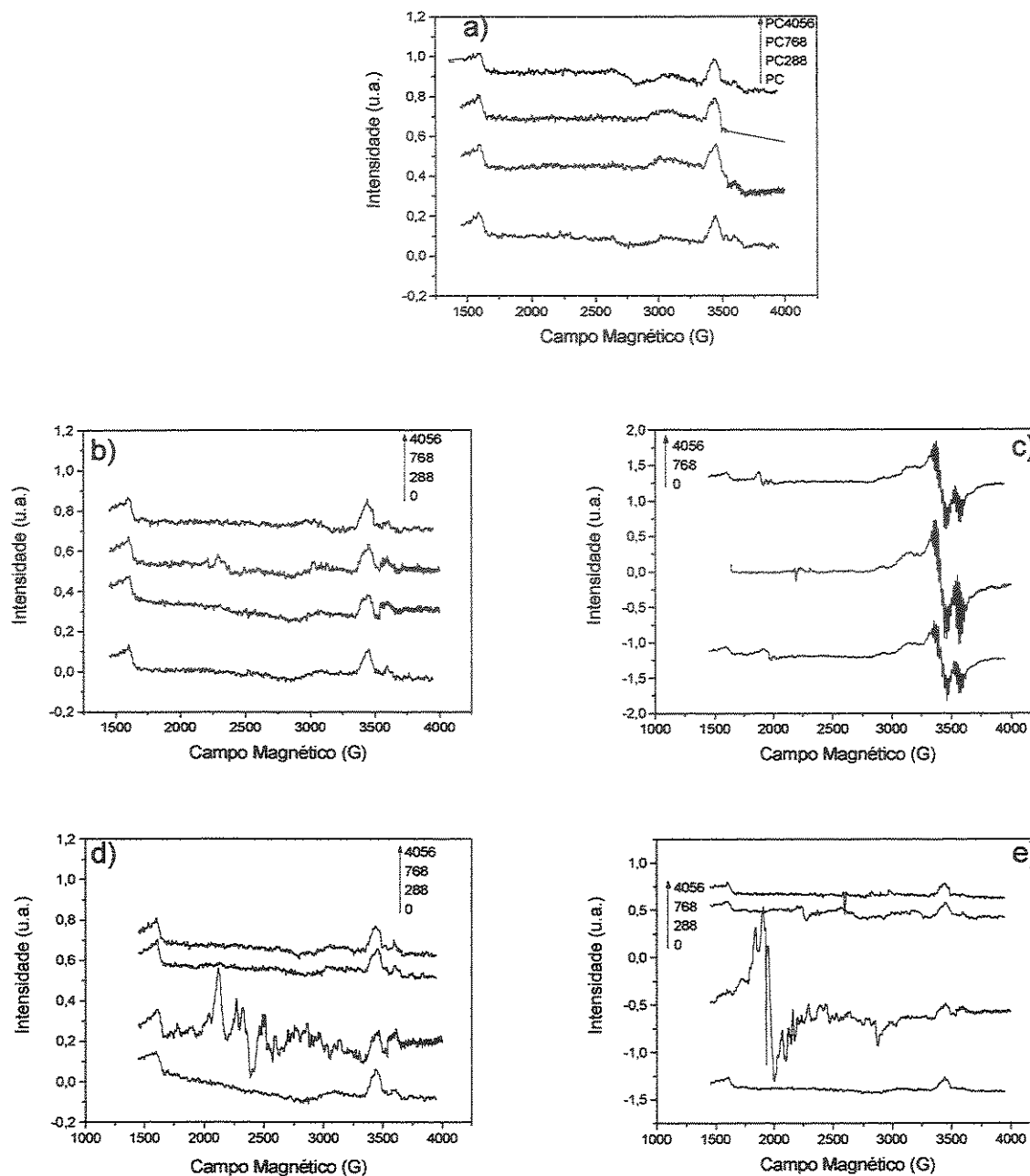


Figura 72: Espectros ESR do Policarbonato processado com colorantes em tempos de envelhecimento de 0, 288, 768 e 4056 horas: a) sem colorantes, b) corante alaranjado, c) corante azul, d) pigmento amarelo e e) pigmento vermelho

Na figura 73 são ilustrados os espectros do policarbonato contendo o estabilizante Irganox B900 e diferentes formulações dos colorantes.

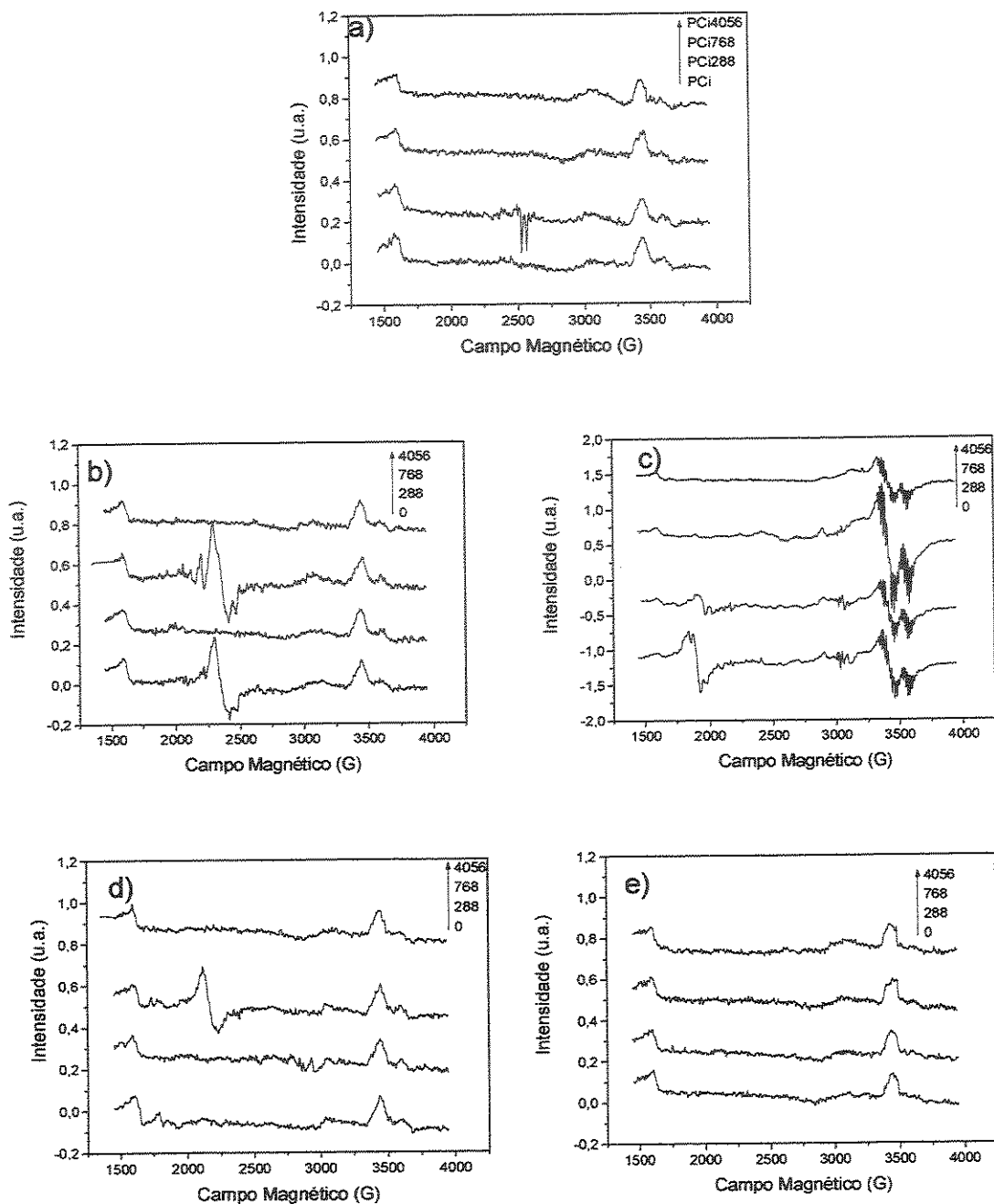


Figura 73: Espectros ESR do Policarbonato processado com colorantes e o estabilizante Irganox 1076 em tempos de envelhecimento de 0, 288, 768 e 4056 horas: a) sem colorantes, b) corante alaranjado, c) corante azul, d) pigmento amarelo e e) pigmento vermelho

O mecanismo de atuação do estabilizante Irganox B900 ocorre através de uma reação direta do estabilizante com espécies radiculares geradas no sistema polimérico que são capazes de iniciar e propagar a degradação no material. Uma ilustração desta reação é feita na figura 74.

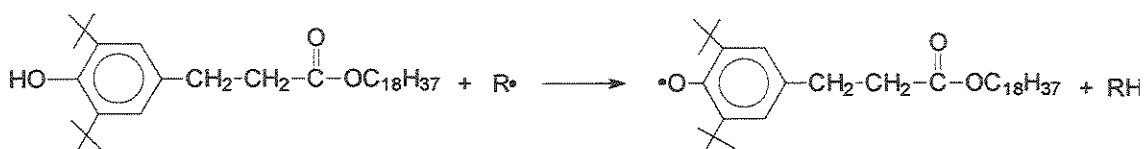


Figura 74: Mecanismo de desativação de radicais livres do estabilizante Irganox 1076.

Nesta reação, um hidrogênio lábil da molécula do estabilizante é transferido para neutralizar a ação de uma espécie radicalar formada. Com isto um radical livre estável é gerado na molécula do estabilizante. A formação deste radical livre deve resultar em sinal no espectro ESR.

De fato, são verificados sinais em torno de 2200 G nos espectros correspondentes a 0 e 768 horas de envelhecimento acelerado da amostra contendo o corante alaranjado (figura 73b) e de 768 horas da amostra com o pigmento amarelo (figura 73d). O surgimento destes sinais nas amostras contendo o corante alaranjado e o pigmento amarelo pode ser a comprovação da sinergia existente entre estes colorantes e o Irganox B900, já que o policarbonato contendo somente estes colorantes (figuras 72b e 72d) exposto à radiação UVA não apresenta sinais no espectro ESR e a presença destes colorantes com o Irganox B900 provoca uma maior estabilização do material frente a degradação, cujos efeitos são verificados nos ensaios de tração e resistência ao impacto (figuras 29 e 31).

Um outro sinal também é verificado nos espectros correspondentes a 0 e 288 horas de envelhecimento da amostra contendo o corante azul. Porém este encontra-se em torno e 1800 G e nenhuma conclusão pode ser tirada a respeito de sua origem.

Seguindo o mesmo padrão de comparação, na figura 75 são mostrados os espectros do policarbonato contendo o estabilizante Tinuvin 234 e diferentes formulações dos colorantes.

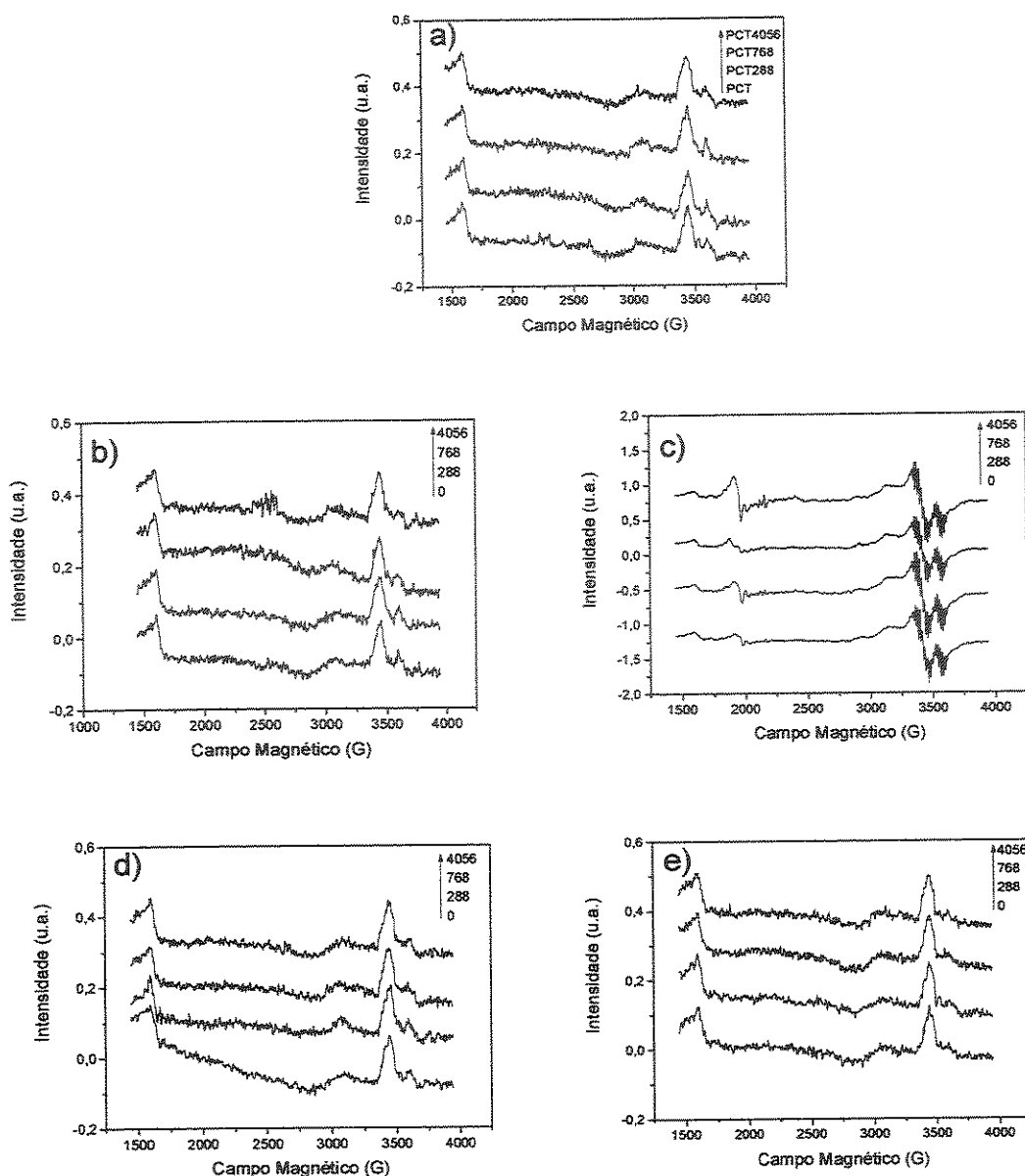


Figura 75: Espectros ESR do Policarbonato processado com colorantes e o estabilizante Tinuvin234 em tempos de envelhecimento de 0, 288, 768 e 4056 horas: a) sem colorantes, b) corante alaranjado, c) corante azul, d) pigmento amarelo e e) pigmento vermelho

A única diferença observada nos espectros, além dos sinais referentes ao Cu^{2+} , encontra-se também nas amostras contendo o corante azul. Nestas amostras observa-se o aparecimento de sinais em torno de 1800 G, a exemplo do que ocorre nos espectros das amostras contendo o estabilizante Irganox B900 (figura 75 c).

4- Possíveis Mecanismos de Atuação de Colorantes/Estabilizantes na Fotodegradação do Policarbonato.

As informações obtidas através das técnicas utilizadas para avaliar os efeitos da degradação ao longo do processo de envelhecimento do policarbonato e das técnicas destinadas ao estudo dos mecanismos de degradação envolvidos, permitem a proposição de mecanismos de atuação dos colorantes e estabilizantes no ciclo de eventos fotofísicos e de reações químicas que conduzem à degradação do polímero, discutido no capítulo II e representado na figura 19.

De acordo com as análises realizadas, o corante azul (ftalocianina de cobre) sensibiliza a degradação do policarbonato. Esta afirmação tem como base a diminuição das propriedades mecânicas de resistência ao impacto e alongamento na ruptura do policarbonato na presença deste colorante ao longo do processo de envelhecimento e da maior oxidação e de danos mais intensos na superfície das amostras envelhecidas, verificados nas técnicas de espectroscopia infravermelho e microscopia eletrônica de varredura.

Os resultados obtidos à partir das técnicas espectroscópicas de absorção e fluorescência luminosas mostraram que o corante azul não é produtor de espécies oxidantes como o oxigênio singlete. Porém a técnica de ressonância de spin eletrônico indica a existência de interações entre o corante e o policarbonato que podem afetar a degradação do material.

Estas informações indicam que a atuação do corante azul na degradação do policarbonato deva ocorrer de acordo com o mecanismo representado na figura 76.

O corante azul sensibilizaria a degradação do policarbonato através de uma transferência de energia na forma de estados excitados do corante para o polímero, após parte da energia luminosa incidente no material ser absorvida pelo corante.

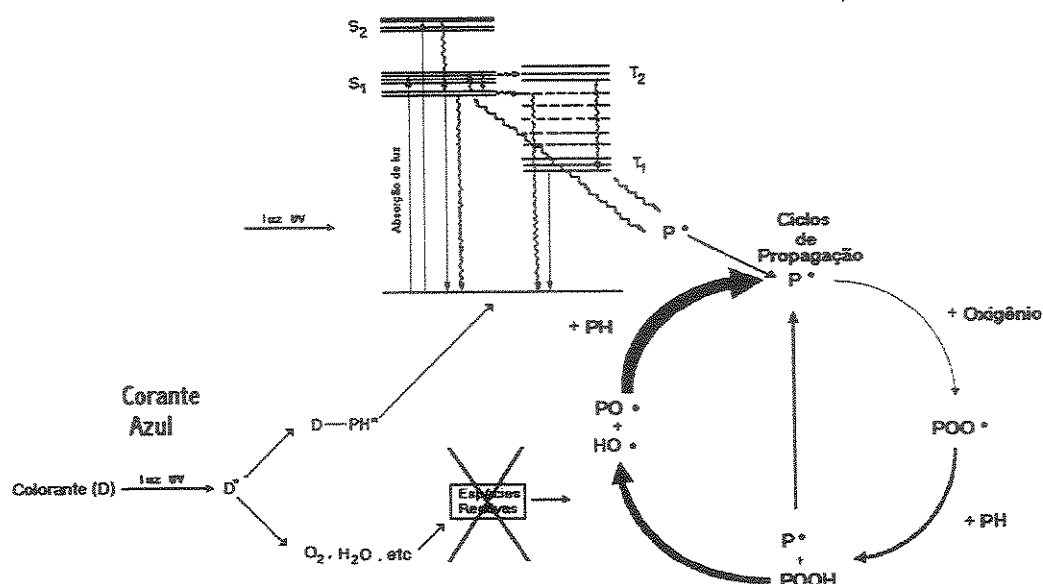


Figura 76: Mecanismo de atuação do corante azul na degradação do policarbonato.

Os ensaios mecânicos e a microscopia eletrônica de varredura mostram que o pigmento amarelo (vanadato de bismuto) também sensibiliza a degradação do policarbonato. Porém as variações de cor observadas para este colorante ao longo do processo de envelhecimento, através da técnica de colorimetria e os resultados obtidos pela ressonância de spin eletrônico indicam que o mecanismo de atuação mais provável para o pigmento amarelo seja o representado na figura 77.

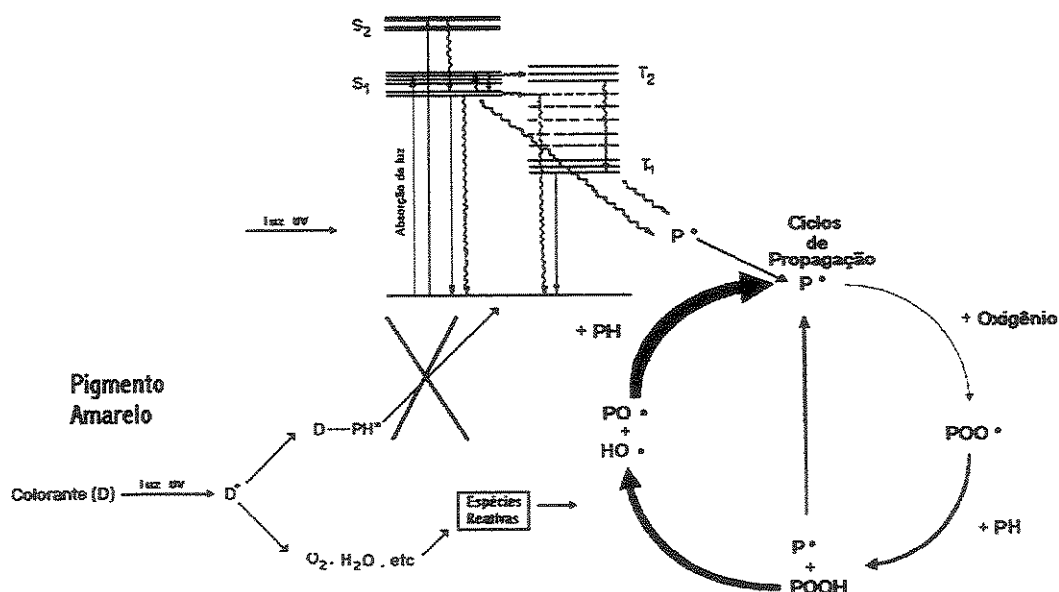


Figura 77: Mecanismo de atuação do pigmento amarelo na degradação do policarbonato.

O pigmento amarelo sensibiliza a degradação do policarbonato através de interações diretas com o policarbonato, possivelmente por reações de óxido-redução.

Já o pigmento vermelho (azo) produz uma significativa estabilização da degradação do policarbonato, enquanto que alguns efeitos de degradação do pigmento são verificados pela alteração de sua coloração ao longo do envelhecimento fotoquímico.

As técnicas espectroscópicas de absorção e emissão luminosa mostraram que o pigmento vermelho é capaz de absorver parte da radiação que provoca a degradação do policarbonato e de convertê-la através de um mecanismo de conversão interna de energia em radiação térmica. Os resultados de ressonância de spin eletrônica sugerem que no processo de absorção da radiação ocorra a formação de radicais livres que seriam responsáveis pela degradação do pigmento. Estes resultados sugerem que o mecanismo de atuação do pigmento vermelho na degradação do policarbonato seja conforme o representado na figura 78.

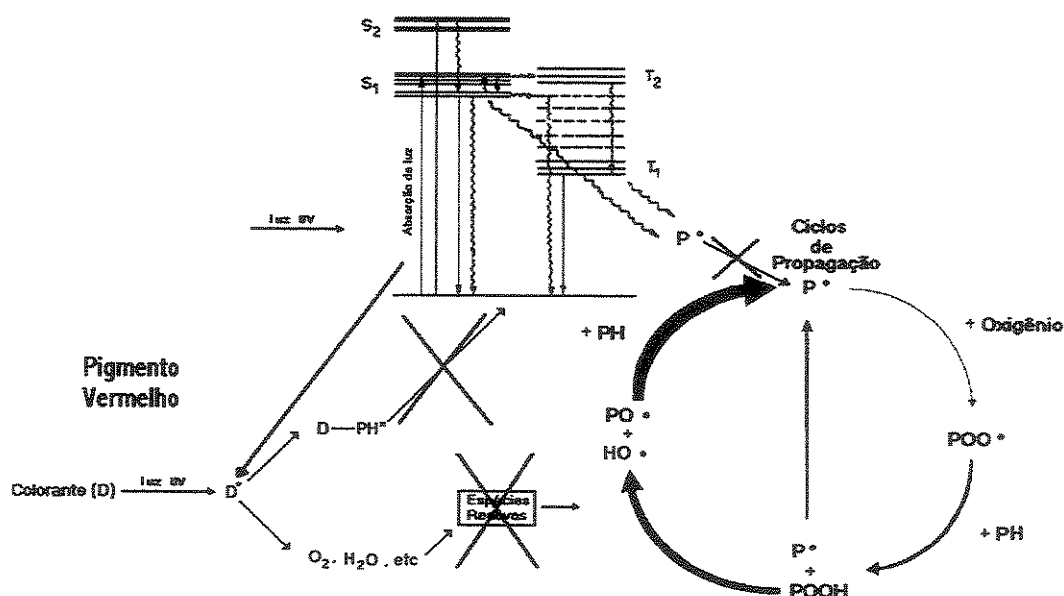


Figura 78: Mecanismo de atuação do pigmento vermelho na degradação do policarbonato.

O pigmento vermelho estabiliza o policarbonato devido a absorção de parte da radiação ultravioleta incidente no material e da conversão desta radiação em formas de energia incapazes de provocar a degradação.

Por sua vez, o corante alaranjado (antraquinona) não é um produtor inerente de espécies oxidantes como o oxigênio singlete e os efeitos causados na degradação do policarbonato contendo este colorante pouco diferem das amostras sem aditivos. Porém, as análises de ressonância de spin eletrônico trazem evidências de que a presença do corante alaranjado pode causar mudanças no mecanismo de degradação do policarbonato, possivelmente por alguma interação do colorante com o policarbonato. O mecanismo provável para este colorante é representado na figura 79.

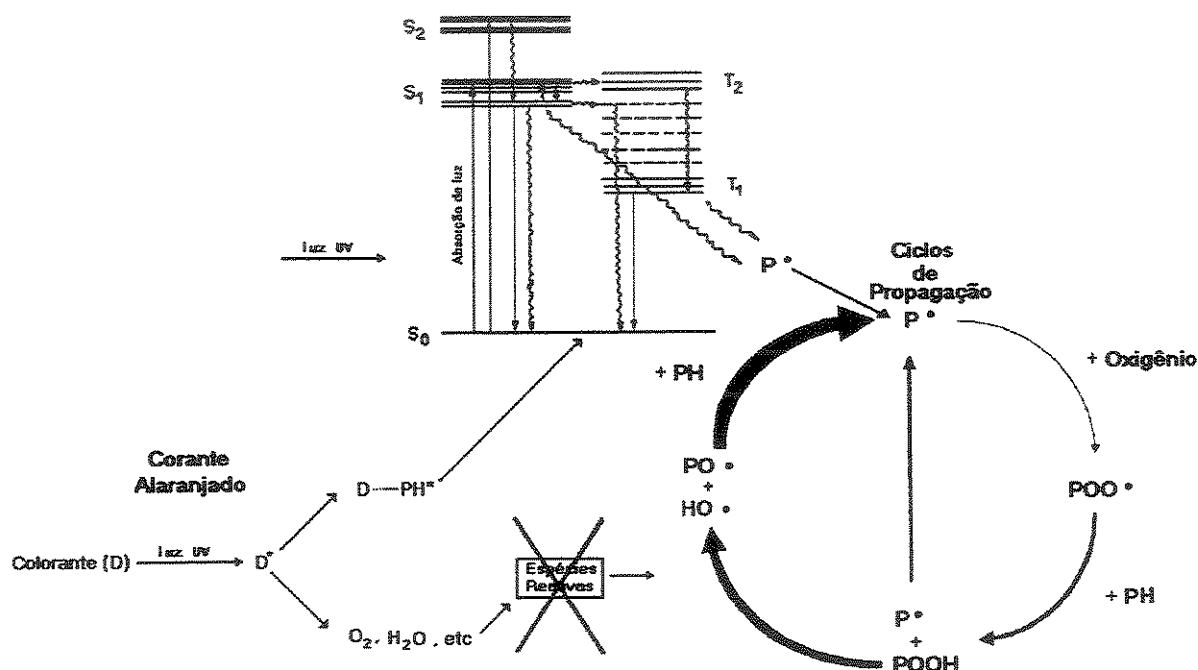


Figura 79: Mecanismo de atuação do corante alaranjado na degradação do policarbonato.

O corante alaranjado não produz espécies oxidantes capazes de provocar a degradação do policarbonato. Porém devem existir interações entre o corante e o polímero que resultam em mudanças no mecanismo de degradação do policarbonato.

A estabilização provocada pelo estabilizante Tinuvin 234 (absorvedor de luz UV) é causada pelo mecanismo de dissipação de energia luminosa típica desta

classe de estabilizante, descrito no capítulo I e representado na figura 6. Nenhuma sinergia ou antagonismo deste estabilizante é verificado entre este estabilizante e os colorantes no processo de degradação do policarbonato.

O estabilizante Irganox B900 não produz efeitos significativos de estabilização do policarbonato durante o envelhecimento fotoquímico. Porém, efeitos de sinergia são verificados entre este estabilizante e os colorantes amarelo e alaranjado.

CONCLUSÕES

Os ensaios realizados para avaliar os efeitos da degradação no policarbonato promovida pelo envelhecimento fotoquímico revelaram que a presença dos colorantes e estabilizantes pode afetar significativamente a degradação deste polímero.

O pigmento vermelho do tipo azo mostrou-se capaz de estabilizar o policarbonato frente à degradação, enquanto que o corante azul (ftalocianina de cobre) e o pigmento amarelo (vanadato de bismuto) aceleram a degradação do policarbonato. O corante alaranjado não produz efeitos significativos na degradação do policarbonato.

A estabilização provocada pelo pigmento vermelho se deve provavelmente a um mecanismo de conversão interna de energia deste colorante, em que parte da radiação luminosa incidente no material capaz de provocar a degradação do polímero é absorvida pelo pigmento e convertida em formas de energia incapazes de provocar a degradação do polímero. Neste processo o pigmento sofre reações de degradação que resultam na alteração de sua coloração.

Efeitos de sinergia, provocando estabilização do polímero, foram verificados entre o estabilizante Irganox B900 do tipo fenol impedido estericamente e os colorantes amarelo e alaranjado (antraquinona).

O estabilizante Tinuvin 234 (absorvedor de luz UV), com exceção da amostra contendo o corante azul, é capaz de estabilizar todas as amostra contra os efeitos fotodegradativos.

A sensibilização da degradação do policarbonato pelo corante azul se deve a mecanismos de transferência de energia na forma de estados excitados do corante para o policarbonato, após o corante ser excitado pela radiação incidente. Já a sensibilização provocada pelo pigmento amarelo deve ser causada por propriedades intrínsecas do pigmento, provavelmente por mudanças de estados de oxidação do pigmento que levam à oxidação do policarbonato.

Os corantes azul e alaranjado não são produtores inerentes de espécies oxidantes, como o oxigênio singlete.

Os efeitos da degradação do policarbonato em presença do corante alaranjado não diferem substancialmente da degradação do policarbonato puro. Porém, as análises ESR sugerem que os mecanismos envolvidos são distintos.

A sinergia entre os colorantes amarelo e alaranjado com o estabilizante Irganox B900 pode estar relacionada com a recuperação do estabilizante ao longo do processo degradativo promovida pelos colorantes.

Pode-se concluir que o efeito dos colorantes na fotodegradação do policarbonato depende de características tanto do polímero como dos colorantes. Em alguns casos estes efeitos são resultantes de propriedades intrínsecas dos colorantes, enquanto que em outras situações a interação entre o colorante e o polímero é a principal responsável pelo processo. Para os colorantes que possuem propriedades intrínsecas tanto de sensibilização como de estabilização do policarbonato (pigmentos amarelo e vermelho), é provável que este efeito também possa ser manifestado em outras matrizes poliméricas. Já os corantes azul e alaranjado, em que são verificadas interações com a matriz polimérica, resultando em alterações no mecanismo de degradação e de sensibilização do processo degradativo, a incorporação destes corantes em outras matrizes poliméricas pode resultar tanto na sensibilização como na estabilização do polímero.

A utilização dos colorantes que produzem estabilização do polímero, como o pigmento vermelho, é capaz de dispensar a utilização de estabilizantes. Assim como a sinergia existente entre alguns colorantes e estabilizantes pode ser também uma vantagem tecnológica.

Os mecanismos propostos neste trabalho referentes a ação dos colorantes na degradação do policarbonato podem servir de base para o desenvolvimento de outros trabalhos científicos nesta área, assim como serem utilizados para a compreensão de efeitos de degradação envolvendo a incorporação de colorantes e estabilizantes em diversas situações práticas.

REFERÊNCIAS

1. Unal H., *Materials and Design* – 25 (2004) 483-487.
2. Liu Y., Wang Q., Chen Y., *Plast. Rubber Composit.* - 33 (2004) 212-216.
3. Monte S. J., *Polym. & Polym. Composit.* – 10 (2002) 121-172.
4. Broda J., *J. Appl. Polym. Sci.* – 90 (2003) 3957-3964.
5. Camacho F. D., Morales S. L., Lima E. V., Guerra E. S., Graziano R. V., Alexandrova L., *Polym. Bulletin* – 52 (2004) 339-347.
6. Allen N. S., *Polym. Degrad. Stab.* - 44 (1994) 357-374.
7. Agnelli J. A. M., *Degradação, Estabilização e Envelhecimento de Polímeros*, Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais-CCDM-UFSCar/UNESP, São Carlos, 2000.
8. Rivaton A., *Angew. Mackromol. Chemie* – 216 (1994) 147-153.
9. Völs G. H., *Industrial Color Testing: Fundamentals and Techniques*, CVH Weinheim, Germany, 1995.
10. Kuehni R. G., *Color: An Introduction to Practice and Principle*, John Wiley & Sons, New York, 1997.
11. Herbst W., Hunger K., *Industrial Organic Pigments: Production, Properties, Applications*, 2^a ed., Verlagsgesellschaft mbh, Germany, 1997.
12. Allen N. S., Edge M., Corrales T., Childs A., Liauw C. M., Catalina F., Peinado C., Minihan A., Aldcroft D., *Polym. Degrad. Stab.* – 61 (1998) 183-199.
13. Allen N. S., Pena J. M., Edge M., Liauw C. M., *Polym. Degrad. Stab.* – 67 (2000) 563 – 566.
14. Krotko D.G., Fedotov K.V., Kachkovski A.D., Tolmachev A.I., *Dyes and Pigments* – 64 (2005) 79-84.
15. Peña J. M., Allen N. S., Edge M., Liauw C. M., Valange B., *Polym. Degrad. Stab.* - 72 (2001) 259-270.
16. Miley J., *Pure Appl. Chem.* – 68 (1996) 1423-1428.

17. Hatada K., Maréchal E., *Pure Appl. Chem.* – 68 (1996) 2313 – 2323.
18. Rabello M., *Aditivação de Polímeros*, Artliber Editora, São Paulo, 2000.
19. Ferradino A. G., *Rubber Chem. Technol.* 76 (2003) 694-718.
20. Edenbaum J., *Plastics Additives and Modifiers Handbook*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1992.
21. Bulletin Técnico Ciba Specialty Chemicals-Polymer Additives, *Ciba® Tinuvin®234* (1997).
22. Smith C. A., Gerlock J. L., Carter R. O., *Polym. Degrad. Stab.* – 72 (2001) 89 – 97.
23. Parrondo A., Allen N. S., Edge M., Liauw C. L., Fonta E., *J. Vinyl Additive Technol.* – 8 (2002) 90-102.
24. Verdu J., Rychly J., Audouin L., *Polym. Degrad. Stab.* – 79 (2003) 503 –509.
25. Ferrara G., Bertoldo M., Scoponi M., Ciardelli F., *Polym. Degrad. Stab.* – 73 (2001) 411 – 416.
26. Costanzi S., Farris R., Girelli D., *Polym. Degrad. Stab.* – 73 (2001) 425 – 430.
27. Hendrickson L., Connole K. B., *Polym. Eng. Sci.* – 35(1995) 211-217.
28. Ogilby P. R., Dillon M. P., Kristiansen M., *Macromolecules* – 25 (1992) 3399-3405.
29. Sassoont R. E., Hug G. L., *J. Phys. Chem.* – 97 (1993) 1823-1832.
30. Oda H., *Dyes and Pigments* – 48 (2001) 151-157.
31. Oda H., *Dyes and Pigments* – 48 (2001) 233-238.
32. Haider N., Sigbritt K., *Polym. Degrad. Stab.* – 74 (2001) 103 – 112.
33. Scoponi M., Cimmino S., Kaci M., *Polymer* – 41(2000) 7969-7980.
34. Pospíšil J., Horák Z., Kruliš Z., Nešpůrek S., Kuroda S., *Polym. Degrad. Stab.* 65 (1999) 405-414.
35. Kruse T. M., Woo O. S., Broadbelt L. J., *Chem. Eng. Sci.* - 56 (2001) 971-979.

36. Mailhot B., Gardete J. L., *Macromolecules* - 25 (1992) 4127-4133.
37. Standard Practice ASTM G53, American Society for Testing and Materials, 1995.
38. Pospíšil J., Nešpůrek S., *Prog. Polym. Sci.* - 25 (2000) 1261-1335.
39. Rendell D., *Fluorescence and Phosphorescence Spectroscopy*, John Wiley & Sons Ltda., London, 1987.
40. Murov S. L., Carmichael I., Hug G. L., *Handbook of Photochemistry*, 2^a ed, Marcel Dekker, New York, 1993.
41. Rincon A., McNeill, I. C., *Polym. Degrad. Stab.* - 40 (1993) 125-135.
42. Kelen T., *Polymer Degradation*; Van Nostrand Reinhold; New York, 1983.
43. Nichols M. E., Peters C. A., *Polym. Degrad. Stab.* - 75 (2002) 439 – 446.
44. Rivaton A., Mailhot B., Soulestin J., Varghese H., Gardette J. L., *Polym. Degrad. Stab.* - 75 (2002) 17 – 33.
45. www.geoplastics.com.br.
46. Factor A., Tomaja, D. L., Chu, M. L., *Angew. Makromol. Chemie* – 261/262 (1998) 55-64.
47. Egerton G. S., *J. Soc. Dyers Col.* - 63 (1947) 161-171.
48. Bamford C. H., Dewar M. J. S., *Nature* - 163 (1949) 214-215.
49. Moran J. J., Stonehill H. I., *J. Chem. Soc.* - (1957) 765-778.
50. Vaillant D., Lacoste J., Lemaire J., *J. Appl. Polym. Sci.* – 65 (1997) 609 – 615
51. Voeltz H. G., Kaempf, G., Klaern A., *Farbe Lack.* – 82 (1976) 805 - 810
52. Voeltz H. G., Kaempf, G., Fitsky H. G., *Prog. Org. Coat.* - 14 (1972) 1941-1947.
53. Kaempf H. G., Papenroth W., Holm R., *J. Paint Technol.* - 46 (1974) 56-63.
54. Criado S., Bertolotti S. G., García N. A., *J. Photochem. Photobiol. B* – 34 (1996) 79-86.

55. Hihara T., Okada Y., Morita Z., *Dyes and Pigments* – 50 (2001) 185-201.
56. Bourdelande J. L., Karzazi M., Dicelio L. E., Litter M. I., Tura G. M., Román E. S., Vinent V., *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* – 108 (1997) 273-282.
57. Shang J., Chai M., Zhu Y. F., *Environment Sci. Technol.* – 37 (2003) 4494-4499.
58. Niimi, T., Umeda M., *J. Phys Chem. B* - 106 (2002) 3657-3661.
59. Hihara T., Okada Y., Morita Z., *Dyes and Pigments* – 60 (2004) 23-48.
60. Karpicz R., Gulbinas V., Stanishauskaite A., Undzenas A., *Chem. Phys.* – 269 (2001) 357-366.
61. Yang L., Wang G., Wang J., Wang G., Xu Z., *Int. J. Light Electron Optics* - 113 (2002) 189-191.
62. Itoh T., Yamaji M., Shizuka H., *Spectrochim. Acta A* – 58 (2002) 397-402.
63. Borst H. U., Kelemen J., Fabian J., Nepras M., Kramer H. E. A., *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* – 69 (1992) 97-107.
64. Wood P., Glasser F. P., *Ceramics Inter.* – 30 (2004) 875-882.
65. Liu J., Wang H., Wang S., Yan H., *Mater. Sci. Eng. B* – 104 (2003) 36-39.
66. Neves M.C., Lehocky M., Soares R., Lapick L., Trindade T., *Dyes and Pigments* - 59 (2003) 181-184.
67. Kudo A., Omori K., Kato H., *J. Am. Chem. Soc.* – 121 (1999) 11459 – 11467.
68. Shantha K., Varma K.B.R., *Mater. Sci. Eng. B* – 56 (1999) 66-75.
69. Kockott D., *Polym. Degrad. Stab.* - 25 (1989) 181-208.
70. White, J. R., Turnbull, A., *J. Mat. Sci.* - 29 (1994) 584-613.
71. Madronich S., McKenzie R. L., Björn L. O., Caldwell M. M., *J. Photochem. Photobiol. B.* - 46 (1998) 5-19.
72. Standard Practice ASTM G24, American Society for Testing and Materials, 1995.
73. Standard Practice ASTM G26, American Society for Testing and Materials, 1995.

74. Standard Practice ASTM 638, American Society for Testing and Materials, 1995.
75. Standard Practice ASTM D 256, American Society for Testing and Materials, 1995.
76. Curbishley I., *Mechanical Testing*, The Institute de Metals, Londres, 1988, p. 315-330.
77. Wilson E. B., Decius J. C., Cross P. C., *Molecular Vibrations. The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra*, Dover Publications, New York, 1980, p.1-4.
78. Standard Practice ASTM D1925, American Society for Testing and Materials, 1995.
79. Cho S., Choi W., *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* – 143 (2001) 221-228.
80. Allen N.S., Edge M., Sandoval G., Ortega A., Liauw C. M., Stratton J., McIntyre R. B., *Polym. Degrad. Stab.* – 76 (2002) 305-319.
81. Melchiades F. G., Boschi A. O., *Cerâmica Industrial* - 4(1999) 11-18.
82. Machado P. P., Hotza D., Petter C., Bergmann C., *Cerâmica Industrial* - 2 (1997) 51-55.
83. Shah H., Rufus I. B., Hoyle C. E., *Macromolecules* – 27 (1994) 553-561.
84. Silva A. R., *Análise das Propriedades Fotossensibilizantes do In(III)-mesotetrafenilporfirina para uso em Terapia Fotodinâmica*, Dissertação de Mestrado, Unicamp, Campinas, 2003.
85. Ranby B., Rabek J. F., *ESR Spectroscopy in Polymer Research*, Springer-Verlag, Berlin, 1977.
86. Krowles P.F., Marsh D., Rattle H. W. E., *Magnetic Resonance of Biomolecules: An Introduction to the Theory and Practice of NMR and ESR in Biological System*, John Wiley & Sons Ltda., New York, 1976.
87. Khulbe K. C., Matsuura T., *Polymer* – 41 (2000) 1917 – 1935.
88. Veksli Z., Andreis M., Rakvin B., *Prog. Polym. Sci.* – 25 (2000) 949 –986.
89. Kajiwarra A., Maeda K., Kubo N., *Macromolecules* – 36 (2003) 526 – 528.
90. Alberti A., Benaglia M., Laus M., Macciantelli D., Sparnacci K., *Macromolecules* – 36 (2003) 736 – 740.

91. Drockenmuller E., Catala J. M., *Macromolecules* – 35 (2002) 2461 – 2466.
92. Misin V. M., Liubchenko L.S., Cherepanova E. S., *Doklady Akademii Nauk SSSR* – 254 (1980) 1429-1431.
93. Johnson B. W., McIntyre R., *Progress in Organic Coatings* – 27 (1996) 95-106.
94. Lopezmunhoz M. J., Soria J., Conesa J.C., *Studies in Surface Science and Catalysis* – 82 (1994) 693-701.
95. Giordano M., Leporini D., *J. Chem. Phys.* - 109 (1998) 10523.
96. Andreozzi L., Faetti M., Giordano M., Leporini D., *J. Phys Chem. B* - 103 (1999) 4097-4103.
97. Andreozzi L., Giordano M., Leporini D., *J. Non-Cryst. Solids* – 235-237 (1998) 219-224.
98. Andreozzi L., Giordano M., Leporini D., *J. Phys. Condens. Matter* - 6 (1994) A323-A237.
99. Faetti M., Giordano M., Leporini D., Pardi. L., *Macromolecules* - 32 (1999) 1876-1882.
100. Andreozzi L., Faetti M., Giordano M., Palazzuoli D., Galli, G., *Macromolecules* - 34 (2001) 1876-1882.
101. Thomas J. L., Allen N. S., *Dyes and Pigments* – 53 (2002) 195-217.
102. Shychuk A. V., White J. R., *J. Appl. Polym. Sci.* - 77 (2000) 3015-3023.
103. Fraga F., Núñez E. R., *J. Appl. Polym. Sci.* - 80 (2001) 776-782.
104. Fraga F., Núñez E. R., *J. Appl. Polym. Sci.* - 83 (2002) 1692-1696.
105. Flynn J. H., Wall L. A., *J. Polym. Sci. Pol. Lett.* - 4(1966), 323-330
106. Saron C., *Estudo da Degradação Térmica e Fotoquímica das Blendas PPO/HIPS*, Dissertação de Mestrado, UNICAMP, Campinas, 2001.
107. Saron C., Felisberti M. I. Sanchez, E. M. S., *Simulador Ambiental para Envelhecimento Acelerado de Polímeros*, 2002 Patente INPI PI 200.366-0.
108. Standard Practice ASTM D1435, American Society for Testing and Materials, 1995

109. Baccan N., Andrade J. C., Godinho O. E. S., Barone J. S., *Química Analítica Quantitativa Elementar*, 3ª ed, Editora Edgard Blücher Ltda, São Paulo, 2001.
110. Blackwod K. M., Pethrick R. A., Simpson F. I., Day R. E., Watson C. L., *J. Mater. Sci.* - 30 (1995) 4435-4445.
111. Pospíšil J., Horák Z., Habicher, W. D., Pilar J., Nešpůrek S., Kuthan J., Piringier G. O., Zweifel H., *Polym. Degrad. Stab.* 77 (2000) 531-538.
112. Gearing B. P., Anand L., *Inter J. Solids Struct.* - 41(2004) 3125 –3150.
113. Yu Z. Z., Ke Y.C., Ou Y. C., Hu G. H., *J. Appl. Polym. Sci.*- 76 (2000) 1285-1295.
114. Tagle L. H., Diaz F. R., Margozzini C., *J. Therm. Analysis* - 36 (1990) 2521-2527.
115. Stasko A., Erentova K., Rapta P., Nuyken O., Voit B., *Mag. Res. Chem.* - 36 (1998) 13-34.
116. Chen Y., Xu S., Li L., Zhang M., Shen J., Shen T., *Dyes and Pigments* – 51 (2001) 63-69.
117. Rajendran M., Ramasamy S., Rajamanickam C., Gandhidasan R., Murugesan R., *Biochim. Biophys. Acta Gener. Subj.* – 1622 (2003) 65-72.
118. Haider N., Sigbritt K., *Polym. Degrad. Stab.* – 74 (2001) 103 – 112.
119. Boletim Técnico Ciba Speciality Chemicals-Polymer Additives, *Ciba® Tinuvin® 770* – Nov-99.
120. Gédéon A., Fraissard J., *Colloids Surf. A* – 158 (1999) 201-206.
121. Gédéon A., Valeux M., Gruia M., Minghua G., Fraissard J., *Solid State N.M.R.*– 9 (1997) 269-276.

ANEXO A: Resistência ao impacto do policarbonato na presença de colorantes e estabilizantes.

Presença de colorantes

AMOSTRA	RESISTÊNCIA AO IMPACTO (J/m)
PC	709 ± 19
PCCA (laranja)	101 ± 7
PCPA (amarelo)	125 ± 10
PCCB (azul)	108 ± 3
PCPV (vermelho)	161 ± 26

Presença de colorantes e Irganox B900

AMOSTRA	RESISTÊNCIA AO IMPACTO (J/m)
PCI	708 ± 40
PCCAI (laranja)	114 ± 12
PCPAI (amarelo)	150 ± 23
PCCBI (azul)	138 ± 21
PCPVI (vermelho)	154 ± 16

Presença de colorantes e Tinuvin 234

AMOSTRA	RESISTÊNCIA AO IMPACTO (J/m)
PCT	679 ± 58
PCCAT (laranja)	107 ± 3
PCPAT (amarelo)	72 ± 5
PCCBT (azul)	105 ± 9
PCPVT (vermelho)	147 ± 19

ANEXO B: Resistência ao impacto (J/m) do policarbonato na presença de colorantes e estabilizantes em função do tempo de envelhecimento.

Presença de colorantes

TEMPO (h)	PC	PCCA	PCPA	PCCB	PCPV
0	709 ± 19	101 ± 7	125 ± 10	108 ± 3	161 ± 26
288	601 ± 20	104 ± 5	113 ± 13	108 ± 5	129 ± 13
768	655 ± 65	95 ± 5	73 ± 5	36 ± 11	131 ± 12
1320	76 ± 14	29 ± 5	94 ± 14	28 ± 5	157 ± 22
3360	8 ± 1	25 ± 8	15 ± 6	8 ± 1	124 ± 13
4056	6 ± 1	27 ± 5	16 ± 6	19 ± 6	108 ± 16

Presença de colorantes e Irganox B900

TEMPO (h)	PCI	PCCAI	PCPAI	PCCBI	PCPVI
0	708 ± 40	114 ± 12	150 ± 23	138 ± 21	154 ± 16
288	673 ± 40	111 ± 9	125 ± 12	98 ± 21	131 ± 7
768	392 ± 40	100 ± 5	114 ± 19	22 ± 11	119
1320	11 ± 4	45 ± 15	102 ± 32	10 ± 1	137 ± 15
3360	10 ± 2	99 ± 8	21 ± 6	11 ± 1	124 ± 8
4056	10 ± 1	70 ± 6	21 ± 5	20 ± 5	71 ± 4

Presença de colorantes e Tinuvin 234

TEMPO (h)	PCT	PCCAT	PCPAT	PCCBT	PCPVT
0	679 ± 58	107 ± 3	72 ± 5	105 ± 9	147 ± 19
288	663 ± 40	97 ± 4	53 ± 8	110 ± 4	129 ± 7
768	352 ± 40	88 ± 6	52 ± 7	26 ± 20	120 ± 8
1320	128 ± 45	103 ± 5	58 ± 5	10 ± 1	136 ± 12
3360	115 ± 45	93 ± 3	52 ± 13	16 ± 8	129 ± 8
4056	75 ± 5	63 ± 5	50 ± 8	23 ± 6	120 ± 3

ANEXO C: Alongamento na ruptura do policarbonato na presença de colorantes e estabilizantes.

Presença de colorantes

AMOSTRA	ALONGAMENTO NA RUPTURA (%)
PC	$44,4 \pm 11,3$
PCCA (laranja)	$29,77 \pm 13,38$
PCPA (amarelo)	$47,14 \pm 12,42$
PCCB (azul)	$51,46 \pm 10,31$
PCPV (vermelho)	$40,42 \pm 13,96$

Presença de colorantes e Irganox B900

AMOSTRA	ALONGAMENTO NA RUPTURA (%)
PCI	$49,72 \pm 7,21$
PCCAI (laranja)	$55,59 \pm 4,42$
PCPAI (amarelo)	$38,5 \pm 6,2$
PCCBI (azul)	$44,73 \pm 7,61$
PCPVI (vermelho)	$55,27 \pm 13,82$

Presença de colorantes e Tinuvin 234

AMOSTRA	ALONGAMENTO NA RUPTURA (%)
PCT	$37,21 \pm 4,73$
PCCAT (laranja)	$37,67 \pm 10,54$
PCPAT (amarelo)	$14,02 \pm 2,28$
PCCBT (azul)	$49,2 \pm 14,2$
PCPVT (vermelho)	$53,13 \pm 7,76$

ANEXO D: Alongamento na ruptura (%) do polycarbonato na presença de colorantes e estabilizantes em função do tempo de envelhecimento.

Presença de colorantes

TEMPO (h)	PC	PCCA	PCPA	PCPV	PCCB
0	44,4 ± 11,27	29,77 ± 3,38	47,14 ± 2,42	40,42 ± 3,96	51,46 ± 10,31
288	47,67 ± 3,40	44,02 ± 10,29	12,81 ± 1,36	47 ± 17	17,23 ± 4,35
768	31,68 ± 5,71	43,38 ± 1,43	12,27 ± 1,22	59,25 ± 15,21	9,61 ± 2,30
1320	3,22 ± 0,22	12,03 ± 0,81	6,16 ± 0,39	47,37 ± 1,22	9,55 ± 2,47
3360	3,05 ± 0,07	9,69 ± 1,79	10,01 ± 0,28	16,19 ± 3,47	10,48 ± 0,72
4056	3,17 ± 0,10	9,98 ± 2,65	9,99 ± 0,57	14,61 ± 2,72	11,73 ± 0,76

Presença de colorantes e Irganox B900

TEMPO (h)	PCI	PCCAI	PCPAI	PCPVI	PCCBI
0	49,72 ± 7,21	55,59 ± 4,42	38,5 ± 6,2	55,27 ± 13,82	44,73 ± 7,61
288	43,2 ± 18,0	68,88 ± 14,07	59,17 ± 9,34	56,33 ± 17,29	13,56 ± 1,91
768	49,78 ± 7,75	32 ± 15	59,22 ± 9,45	65,12 ± 4,48	8,67 ± 2,79
1320	3,04 ± 0,28	12,07 ± 0,22	5,519 ± 0,46	32,55 ± 11,38	10,82 ± 1,77
3360	3,25 ± 0,13	10,06 ± 0,50	10,34 ± 0,38	24,48 ± 5,76	10,56 ± 0,44
4056	2,89 ± 0,10	12,64 ± 1,51	9,64 ± 0,61	19,5 ± 3,5	9,77 ± 0,37

Presença de colorantes e Tinuvin 234

TEMPO (h)	PCT	PCCAT	PCPAT	PCPVT	PCCBT
0	37,21 ± 4,73	37,67 ± 10,54	14,02 ± 2,28	53,13 ± 7,76	49,20 ± 14,22
288	40,25 ± 12,05	49,53 ± 13,29	10,00 ± 0,28	50,57 ± 5,23	17,19 ± 3,93
768	53,52 ± 9,09	40,77 ± 16,43	10,48 ± 0,62	59,43 ± 7,36	11,19 ± 3,18
1320	21,14 ± 8,14	24,82 ± 3,88	10,43 ± 1,02	24,22 ± 6,61	9,91 ± 3,01
3360	11,77 ± 0,93	14,72 ± 3,00	9,91 ± 0,52	19,32 ± 7,62	11,55 ± 1,12
4056	11,59 ± 0,81	13,75 ± 1,95	9,99 ± 0,14	25,34 ± 13,31	10,96 ± 1,13

ANEXO E: Módulo de elasticidade do polycarbonato na presença de colorantes e estabilizantes em função do tempo de envelhecimento.

Presença de colorantes

TEMPO (h)	PC	PCCA	PCPA	PCPV	PCCB
0	1037 ± 21	1075 ± 21	1078 ± 25	1064 ± 24	1063 ± 20
288	1105 ± 26	1133 ± 16	1114 ± 4	1073 ± 30	1112 ± 9
768	1145 ± 10	1169 ± 16	1128 ± 27	1139 ± 28	1110 ± 33
1320	1097 ± 46	1135 ± 18	1117 ± 8	1105 ± 8	1096 ± 20
3360	929 ± 17	1119 ± 21	1107 ± 18	1104 ± 20	1108 ± 10
4056	1076 ± 27	1190 ± 14	1165 ± 11	1145 ± 2	1156 ± 17

Presença de colorantes e Irganox B900

TEMPO (h)	PCI	PCCAI	PCPAI	PCPVI	PCCBI
0	1051 ± 29	1068 ± 14	1067 ± 8	1047 ± 16	1076 ± 8
288	1110 ± 13	1142 ± 11	1108 ± 6	1109 ± 16	1127 ± 10
768	1080 ± 32	1164 ± 15	1087 ± 17	1109 ± 21	1114 ± 13
1320	1073 ± 19	1112 ± 35	1134 ± 12	1106 ± 24	1093 ± 20
3360	1021 ± 13	1130 ± 24	1122 ± 6	1113 ± 18	1102 ± 20
4056	1010 ± 27	1198 ± 10	1118 ± 9	1143 ± 27	1143 ± 24

Presença de colorantes e Tinuvin 234

TEMPO (h)	PCT	PCCAT	PCPAT	PCPVT	PCCBT
0	1081 ± 22	1098 ± 20	1085 ± 16	1070 ± 23	1056 ± 21
288	1104 ± 25	1141 ± 20	1125 ± 23	1122 ± 18	1122 ± 35
768	1112 ± 33	1141 ± 20	1111 ± 27	1108 ± 18	1117 ± 14
1320	1109 ± 17	1126 ± 19	1122 ± 57	1135 ± 16	1121 ± 15
3360	1117 ± 16	1143 ± 27	1154 ± 11	1139 ± 7	1126 ± 16
4056	1172 ± 23	1175 ± 5	1158 ± 8	1159 ± 16	1155 ± 17

ANEXO F: Tensão máxima do policarbonato na presença de colorantes e estabilizantes em função do tempo de envelhecimento.

Presença de colorantes

TEMPO (h)	PC	PCCA	PCPA	PCPV	PCCB
0	57,15 ± 0,56	59,82 ± 0,38	58,29 ± 0,39	58,11 ± 0,24	58,16 ± 0,46
288	58,29 ± 0,23	61,08 ± 0,45	59,34 ± 0,14	59,35 ± 0,10	59,75 ± 0,42
768	58,77 ± 0,31	61,14 ± 0,58	58,78 ± 0,63	59,30 ± 0,73	56,03 ± 5,49
1320	20,68 ± 2,98	60,13 ± 0,66	45,85 ± 2,65	58,33 ± 0,32	55,6 ± 3,65
3360	14,39 ± 0,52	58,15 ± 4,65	57,73 ± 0,16	58,64 ± 0,28	58,22 ± 0,18
4056	19,35 ± 1,56	54,26 ± 8,79	58,19 ± 0,27	58,73 ± 0,39	59,2 ± 0,69

Presença de colorantes e Irganox B900

TEMPO (h)	PCI	PCCAI	PCPAI	PCPVI	PCCBI
0	57,65 ± 0,34	59,59 ± 0,51	58,13 ± 0,31	57,83 ± 0,38	58,38 ± 0,63
288	59,17 ± 0,31	53,25 ± 1,85	59,9 ± 0,49	59,25 ± 0,75	59,86 ± 0,44
768	58,38 ± 0,20	61,95 ± 0,46	58,9 ± 0,40	58,71 ± 0,44	53,81 ± 5,85
1320	17,45 ± 2,18	59,66 ± 0,43	45,08 ± 4,73	57,88 ± 0,17	57,58 ± 1,93
3360	18,94 ± 1,37	60,08 ± 0,33	57,92 ± 0,24	58,48 ± 0,43	57,92 ± 0,30
4056	17,25 ± 1,34	62,86 ± 0,45	58,43 ± 0,50	59,45 ± 0,32	58,93 ± 1,14

Presença de colorantes e Tinuvin 234

TEMPO (h)	PCT	PCCAT	PCPAT	PCPVT	PCCBT
0	58,43 ± 0,30	60,47 ± 0,54	58,75 ± 0,49	58,31 ± 0,35	58,45 ± 0,24
288	59,16 ± 0,53	61,74 ± 0,09	59,14 ± 0,42	60,12 ± 0,56	60,20 ± 0,29
768	58,95 ± 0,57	60,89 ± 0,51	59,25 ± 0,31	59,41 ± 0,25	58,72 ± 2,33
1320	58,74 ± 0,31	59,92 ± 0,18	58,66 ± 0,29	58,95 ± 0,39	55,25 ± 2,00
3360	58,79 ± 0,79	60,43 ± 0,38	58,58 ± 0,25	59,10 ± 0,14	59,13 ± 0,29
4056	59,55 ± 0,60	61,89 ± 0,44	59,97 ± 0,16	60,62 ± 0,24	59,56 ± 0,37

ANEXO G: Variação das coordenadas de cor do policarbonato em função da presença de colorantes e do tempo de envelhecimento.

Presença de colorantes

COORDENADAS DE COR/COLORANTES	PC	PCCA	PCPA	PCPV	PCCB
L	41,97	81,52	32,56	40,96	27,3
a*	0	-7,47	12,56	31,52	-0,01
b*	0,51	72,74	8,7	17,11	-0,92

Envelhecimento

COORDENADAS DE COR/TEMPO (h)	0	288	768	1320	3360	4056
L	41,97	41,92	41,8	41,18	39,51	40,29
a*	0	-0,49	-1,13	-0,94	0,3	-0,38
b*	0,51	2,66	4,13	5,58	9,21	9,01

ANEXO H: Coordenadas de cor do polycarbonato na presença de colorantes e estabilizantes em função do tempo de envelhecimento.

Sem colorantes

	PC			PCT (Tinuvin 234)			PCI (Irganox B900)		
COORDENADAS DE COR/TEMPO (h)	0	1320	4056	0	1320	4056	0	1320	4056
L	41,97	41,18	40,29	42,71	41,53	41,78	42,26	40,72	39,92
a*	0	-0,94	-0,38	-0,31	-0,44	-0,77	-0,12	-0,87	0,09
b*	0,51	5,58	9,01	0,62	1,19	5,35	0,17	5,58	9,57

Corante alaranjado

	PCCA			PCCAT (Tinuvin 234)			PCCAI (Irganox B900)		
COORDENADAS DE COR/TEMPO (h)	0	1320	4056	0	1320	4056	0	1320	4056
L	32,27	31,85	32,4	31,52	31,12	32,32	32,1	32,04	32,05
a*	12,96	12,86	11,43	10,06	10,17	9,27	12,28	12,31	11,15
b*	8,71	8,51	6,62	7,21	6,98	5,58	8,73	8,69	6,82

Pigmento amarelo

	PCPA			PCPAT (Tinuvin 234)			PCPAI (Irganox B900)		
COORDENADAS DE COR/TEMPO (h)	0	1320	4056	0	1320	4056	0	1320	4056
L	81,73	80,39	75,93	80,2	79,64	77,26	78,17	73,39	74,67
a*	-7,6	-4,55	2,03	-3,78	-3	0,95	0,79	0,65	5,86
b*	72,99	72,52	68,14	71,28	72,07	67,71	68,84	69,02	64,73

Pigmento vermelho

	PCPV			PCPVT (Tinuvin 234)			PCPVI (Irganox B900)		
COORDENADAS DE COR/TEMPO (h)	0	1320	4056	0	1320	4056	0	1320	4056
L	40,96	40,18	40,32	41,03	40,27	40,45	41,08	40,5	39,95
a*	31,52	31,29	30,41	31,82	31,43	30,6	37,71	30,33	29,99
b*	17,11	16,01	13,47	17,45	15,87	13,84	17,33	13,92	14,63

Corante azul

	PCCB			PCCBT (Tinuvin 234)			PCCBI (Irganox B900)		
COORDENADAS DE COR/TEMPO (h)	0	1320	4056	0	1320	4056	0	1320	4056
L	27,3	27,81	27,8	27,81	28,26	28,24	26,64	27,81	29,23
a*	-0,01	0,35	0,43	-0,06	0,58	0,64	0,42	0,89	0,59
b*	-0,92	-0,46	-0,76	-0,69	-0,49	-0,9	-0,37	-0,6	-1,18

ANEXO I: Parâmetro ΔE^* na presença de colorantes e estabilizantes em função do tempo de envelhecimento.

Presença de colorantes

TEMPO (h)	PC	PCCA	PCPA	PCPV	PCCB
288	2,10912	0,88983	0,94493	0,46701	0,87778
768	2,24434	1,20524	1,09083	0,74243	0,75007
1320	5,21657	0,47582	3,36437	1,36795	0,77544
3360	9,04608	3,09874	12,42554	3,10089	0,76105
4056	8,5923	2,65121	12,07885	4,10498	0,55615

Presença de colorantes e Irganox B900

TEMPO (h)	PCI	PCCAI	PCPAI	PCPVI	PCCBI
288	2,09366	0,38131	0,22716	0,46239	0,33853
768	4,11671	0,3438	0,39862	0,74606	0,53935
1320	5,6747	0,0781	4,78544	2,15039	1,28168
3360	9,73136	3,75943	8,62775	3,69126	1,71875
4056	9,93886	2,3239	7,42092	3,40366	1,83502

Presença de colorantes e Tinuvin 234

TEMPO (h)	PCT	PCCAT	PCPAT	PCPVT	PCCBT
288	0,614	0,6825	0,30757	0,34598	0,65521
768	0,2571	1,00372	1,03175	0,27368	0,47212
1320	1,31689	0,47434	1,24342	1,79613	0,80753
3360	5,13101	2,12812	7,59122	2,53633	0,56391
4056	4,80119	1,86564	6,77458	4,09577	0,53009

ANEXO J: Teor de hidroperóxidos ($\times 10^{-7}$ mol/0,5g) na presença de colorantes e estabilizantes em função do tempo de envelhecimento.

Presença de colorantes

TEMPO (h)	PC	PCCA	PCPA	PCPV	PCCB
0	0	0,31165	0,37579	0,18526	0,15412
288	0,283	0,33231	0,29662	0,54451	0,89937
768	0,2727	0,26181	1,26355	0,21481	2,16186
4056	2,31457	0,56293	1,84483	1,25721	2,30366

Presença de colorantes e Irganox B900

TEMPO (h)	PCI	PCCAI	PCPAI	PCPVI	PCCBI
0	0	0,30208	0,07899	0,32776	0,5037
288	4,75088	0,28463	0,46657	0,27815	0,42312
768	0,55788	0,4108	0,63652	1,42435	2,27727
4056	1,04697	0,55889	1,19405	1,10398	9,94018

Presença de colorantes e Tinuvin 234

TEMPO (h)	PCT	PCCAT	PCPAT	PCPVT	PCCBT
0	0,08374	0,30037	0,18438	0,50264	0,56457
288	1,31832	0,28521	0	0,14849	0,4196
768	1,59324	0,28521	0,80999	0,02948	1,44968
4056	0,93561	0,47803	1,6798	1,09289	2,27305