

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENG. QUÍMICA

FOTODEGRADAÇÃO NATURAL E ARTIFICIAL DE
FILMES DE POLI(TEREFTALATO DE ETILENO) (PET)

Mestrando: Jadilson Pereira de Barros
Orientador: Prof. Dr. Marcelo Silveira Rabello

Campina Grande / PB

Maio / 2001

**FOTODEGRADAÇÃO NATURAL E ARTIFICIAL DE
FILMES DE POLI(TEREFTALATO DE ETILENO)
(PET)**

DISSERTAÇÃO APRESENTADA AO CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA, COMO REQUISITO PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE.

ÁREA DE CONHECIMENTO: TECNOLOGIA DE MATERIAIS NÃO-METÁLICOS

ORIENTADOR: PROF MARCELO SILVEIRA RABELLO

CAMPINA GRANDE / PB

MAIO / 2001

Barros, Jadilson Pereira

B277 Fotodegradação natural e artificial de filmes de poli(tereftalato de etileno)/ Jadilson Pereira de Barros – Campina Grande: UFPB, 2001
87p.:il.

Dissertação (Mestrado) UFPB/DEQ

Inclui bibliografia

1. Envelhecimento

2. Fotodegradação

3. PET

I. Título

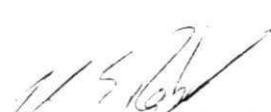
CDU: 678674

FOTODEGRADAÇÃO NATURAL E ARTIFICIAL DE
FILMES DE POLIETILENO TEREFALATO (PET)

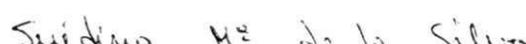
Jadilson Pereira de Barros

DISSERTAÇÃO APROVADA EM: 08/06/2001

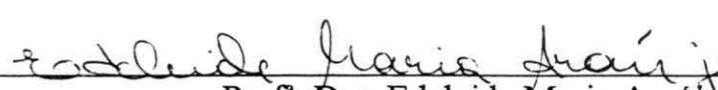
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Marcelo Silveira Rabello
Orientador



Prof.^a Dra. Suédina Maria Lima Silva
Examinadora



Prof.^a Dra. Edcleide Maria Araújo
Examinadora

DEDICATÓRIA

Ao DEUS que criou e deu vida às flores da catingueira e a todas as flores amarelas que enchiam os olhos e alegravam o coração da minha mãe em seus dias de luta sobre a terra.

AGRADECIMENTOS

A Deus que, como um amoroso Pai, carregou-me pelo seus braços todos dias de tristeza e de alegria. Que me abriu portas jamais imaginadas, que derrubou os devoradores e vorazes inimigos gigantes, que entortou grandes árvores para servir-me de ponte, que me fez pó e me refez, que aqueceu os lagos de gelo para banhar-me de misericórdia e congelou os lagos quentes para que por sobre eles pudesse passar e que me pôs vivo para ver este trabalho concretizado.

A minha esposa e meu filho por tornarem-se uma de minhas pernas nesta caminhada e uma sombra de árvore frondosa e refrescante sob o sol castigante da caminhada.

Aos meus pais e irmãos por compartilharem comigo de meus sonhos e tornarem-se parte da concretização destes. Ao meu sogro e sogra pelo apoio e amizade que tornaram-se em degraus nesta jornada.

As minhas professoras Roberta, Maristela, Edilane e a minha amiga Enaide por darem um impulso especial no primeiro passo desta caminhada.

Ao professor Marcelo Rabello por seu profissionalismo, severidade e paciência, seriedade e serenidade, compreensão e incentivo com os quais deu forma e orientação a este trabalho, tornando-se mais um referencial de bom profissional na minha vida acadêmica.

Aos amigos de academia: Elba, Fabiana, Flávio, Hebert, João Antônio, Joelma, Marcos, Múcio e Zora pela ajuda e incentivo dados durante todo o período de construção deste trabalho.

Ao laboratório de Eng. dos Materiais no campus II pelo uso de todos os equipamentos e ao laboratório de Termoquímica do Campus I – UFPB, por ter cedido o aparelho de Infravermelho para as análises de espectroscopia.

Aos funcionários que se dispuseram e tornaram-se solidários desta caminhada com ajuda e amizade.

A Thephane LTDA por ter cedido os filmes de PET, utilizados na etapa experimental desta dissertação.

A CAPES, pelo apoio financeiro.

A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para realização desta pesquisa.

SUMÁRIO

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	I
LISTA DE FIGURAS.....	II
LISTA DE TABELAS.....	VI
RESUMO.....	VII
ABSTRACT.....	IX

CAPÍTULO 1

1.0 – <u>INTRODUÇÃO</u>	01
-------------------------------	----

CAPÍTULO 2

2.0 – <u>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</u>	06
2.1 – Degradação de Polímeros.....	06
2.1.1 – Degradação Fotolítica.....	08
2.1.2 – Degradação Hidrolítica.....	09
2.1.3 – Degradação Térmica Durante o Intemperismo.....	10
2.2 – O Poli(tereftalato de etileno).....	11
2.2.1 – Fotodegradação do PET.....	12
2.2.2 – Mecanismos de Fotodegradação do PET.....	14
2.2.3 – Degradação Hidrolítica do PET.....	17
2.2.4 – Degradação Térmica do PET.....	19
2.2.5 – Aspectos Físicos e Superficiais do PET Irrradiado.....	19

2.3 – Características da Degradação Natural e Artificial.....	22
2.3.1 – Envelhecimento Natural.....	23
2.3.2 – Envelhecimento Artificial.....	24
2.3.3 – Fator de Aceleração.....	27

CAPÍTULO 3

3.0 – <u>MATERIAIS E MÉTODOS</u>	29
--	----

CAPÍTULO 4

4.0 – <u>RESULTADOS E DISCUSSÃO</u>	34
4.1 – Propriedades Mecânicas.....	34
4.1.1 – Alongamento Máximo na Ruptura para a Exposição Natural.....	34
4.1.2 – Alongamento Máximo na Ruptura para a Exposição Artificial.....	35
4.1.3 – Comparação do Alongamento Máximo na Ruptura para os Dois Tipos de Exposição.....	36
4.1.4 – Resistência à Tração na Exposição Natural.....	39
4.1.5 – Resistência à Tração na Exposição Artificial.....	40
4.1.6 – Comparação da resistência à Tração para os Dois Tipos de Exposição.....	41
4.2 – Modificações Químicas.....	44
4.3 – Discussões gerais.....	48

CAPÍTULO 5

5.0 – <u>CONCLUSÕES</u>	53
-------------------------------	----

CAPÍTULO 6

6.0 – <u>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</u>	54
---	----

<u>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</u>	55
---	----

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

Along – Alongamento Máximo na Ruptura

DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial

FTIR – Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

FTIR– ATR – Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
Com Reflexão Total Atenuada

PET – Poli(tereftalato de etileno)

RT – Resistência à Tração

T_m – Temperatura de Fusão

T_c – Temperatura de Cristalização

T_g – Temperatura de Transição Vitrea

UV – Ultravioleta

X_c – Grau de Cristalinidade

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 1

Figura 1:	Mecanismo geral de fotodegradação.....	03
-----------	--	----

CAPÍTULO 2

Figura 2:	Espectro de absorção de UV do poli(tereftalato de etileno).....	13
Figura 3:	Mecanismo de Norrish do tipo I.....	15
Figura 4:	Mecanismo de Norrish do tipo II.....	15
Figura 5:	Mecanismo de formação de grupos CO e CO ₂	16
Figura 6:	Mecanismo de formação de grupos hidroxilas e grupos carboxílicos.....	17
Figura 7:	Mecanismo de hidrólise do PET.....	18
Figura 8:	Diagrama esquemático do comportamento do filme de PET exposto unilateralmente à radiação quando é flexionado.....	21

CAPÍTULO 3

Figura 9a:	Nível de radiação global.....	30
Figura 9b:	Temperaturas máxima, mínima e média.....	30
Figura 9c:	Umidade relativa do ar.....	31

Figura 9d:	Precipitação pluviométrica.....	31
Figura 10:	Esquema de exposição e orientação de corte dos corpos de prova para ambos exposição natural e artificial.....	32

CAPÍTULO 4

Figura 11:	Efeito do tempo de exposição à radiação UV no alongamento máximo dos filmes de PET de várias espessuras expostos naturalmente.....	35
Figura 12:	Efeito do tempo de exposição à radiação UV no alongamento máximo dos filmes de PET de várias espessuras expostos artificialmente.....	36
Figura 13:	Comparação do efeito do tipo de exposição no alongamento máximo de filmes de PET com 100 μ m de espessura.....	37
Figura 14:	Comparação do efeito do tipo de exposição no alongamento máximo de filmes de PET com 36 μ m de espessura.....	38
Figura 15:	Comparação do efeito do tipo de exposição no alongamento máximo de filmes de PET com 12 μ m de espessura.....	38
Figura 16:	Efeito do tempo de exposição à radiação UV na resistência à tração dos filmes de PET de várias espessuras expostos naturalmente.....	39

Figura 17:	Efeito do tempo de exposição à radiação UV na resistência à tração dos filmes de PET de várias espessuras expostos artificialmente.....	40
Figura 18:	Comparação do efeito do tipo de exposição na resistência à tração de filmes de PET com 100 μ m de espessura.....	41
Figura 19:	Comparação do efeito do tipo de exposição na resistência à tração de filmes de PET com 36 μ m de espessura.....	42
Figura 20:	Comparação do efeito do tipo de exposição na resistência à tração de filmes de PET com 12 μ m de espessura.....	42
Figura 21:	Efeito do tempo de exposição à radiação UV na taxa de grupos -COOH dos filmes de PET de várias espessuras expostos naturalmente.....	45
Figura 22:	Efeito do tempo de exposição à radiação UV na taxa de grupos -COOH dos filmes de PET de várias espessuras expostos artificialmente.....	45
Figura 23:	Comparação do efeito do tipo de exposição na taxa de grupos -COOH de filmes de PET com 100 μ m.....	46
Figura 24:	Comparação do efeito do tipo de exposição na taxa de grupos -COOH de filmes de PET com 36 μ m.....	47

Figura 25:	Espectros de absorção no IV do filmes de PET de 100 μ m não exposto e exposto naturalmente por 3096h.....	Anexo h
Figura 26:	Espectros de absorção no IV do filmes de PET de 36 μ m não exposto e exposto naturalmente por 1356h.....	Anexo h
Figura 27:	Espectros de absorção no IV do filmes de PET de 12 μ m não exposto e exposto naturalmente por 420h.....	Anexo i
Figura 28:	Espectros de absorção no IV do filmes de PET de 100 μ m não exposto e exposto artificialmente por 1506h.....	Anexo i
Figura 29:	Espectros de absorção no IV do filmes de PET de 36 μ m não exposto e exposto artificialmente por 834h.....	Anexo j
Figura 30:	Espectros de absorção no IV do filmes de PET de 12 μ m não exposto e exposto artificialmente por 1199h.....	Anexo j

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Alongamento na ruptura para várias espessuras de filmes de PET expostos naturalmente.....	Anexo a
Tabela 2: Alongamento na ruptura para várias espessuras de filmes de PET expostos artificialmente.....	Anexo b
Tabela 3: Resistência à tração para várias espessuras de filmes de PET expostos naturalmente.....	Anexo c
Tabela 4: Resistência à tração para várias espessuras de filmes de PET expostos artificialmente.....	Anexo d
Tabela 5: Tempo de fragilização dos filmes de PET de várias espessuras expostos natural e artificialmente.....	43
Tabela 6: Efeito do tempo de exposição à radiação UV na taxa de grupos –COOH dos filmes de PET de várias espessuras expostos naturalmente.....	Anexo e
Tabela 7: Efeito do tempo de exposição à radiação UV na taxa de grupos –COOH dos filmes de PET de várias espessuras expostos artificialmente.....	Anexo f
Tabela 8: Comparação do efeito do tipo de exposição na taxa de grupos –COOH de filmes de PET de 12 μ m.....	Anexo g

TÍTULO: FOTODEGRADAÇÃO NATURAL E ARTIFICIAL DE FILMES DE POLI(TEREFTALATO DE ETILENO) (PET)

RESUMO

Neste trabalho, investigou-se os efeitos da fotodegradação, em exposição natural e artificial, de filmes comerciais extrudados de poli(tereftalato de etileno) (PET) não contendo foto-estabilizantes. Os filmes de espessuras 12, 36 e 100 μm envelhecidos natural e artificialmente por diferentes tempos foram caracterizados quanto às propriedades mecânicas e modificações na estrutura química através, respectivamente, de ensaios tênses e de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier. Uma comparação dos dados obtidos para as três espessuras (100, 36 e 12 μm) e para os dois tipos de exposição (natural e artificial) mostrou que os filmes apresentam uma sensibilidade à fotodegradação, diferenciando-se no nível de degradação com a espessura, com o tempo de exposição e com o tipo de exposição. O percentual de alongamento das amostras irradiadas mostra que os filmes mais finos tem maior deformação na ruptura do que os filmes mais espessos. A resistência à tração assim como o alongamento são diretamente dependentes da estrutura do polímero. Os filmes mais finos (36 e 12 μm), com maior grau de orientação, apresentam valores maiores de resistência à tração. Para os dois tipos de exposição, o aumento na concentração dos grupos terminais de ácidos carboxílicos (-COOH) mostra-se proporcionalmente maior, do filme mais espesso para o mais fino. O comportamento das propriedades mecânicas e modificações químicas do PET reflete a tendência à

fotodegradação dos filmes expostos natural e artificialmente. Componentes naturais como chuva e ventos têm forte influência na redução das propriedades, principalmente, dos filmes mais finos. Como estes componentes não são produzidos em laboratório, a equivalência de exposições (natural e artificial) fica dificultada e desvios de comportamento são observados, principalmente nos filmes mais finos, que fragilizaram mais rapidamente no ambiente natural

TITLE: NATURAL AND ARTIFICIAL PHOTODEGRADATION OF FILMS OF POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE) (PET).

ABSTRACT

In this work, the effects of photodegradation was investigated in commercial films of poly(ethylene terephthalate) produced by extrusion. Samples with different thickness (12, 36 and 100 μ m) were exposed in the natural environment as well as in the laboratory. After various exposure times they were characterized for mechanical properties and modifications in the chemical structure using Fourier transform infrared spectroscopy. A comparison of the data obtained for the three thickness and for the two exposures types (natural and artificial) showed that the photodegradation sensitivity depends on the film thickness, exposure time and procedure. The thinnest film, with a higher degree of orientation, showed higher tensile strength and elongation in the unexposed state but it was the most sensitive towards the degradation effects. This is probably because the degradation is concentrated at the surface layers. A comparison between the two exposure types showed the accelerating factor varied with the type of films. The thicker ones had a higher deterioration in the laboratory whereas the thinner ones degraded much more during natural exposure. It is possible that mechanical effects during natural exposure caused by rain and wind cause failure of the degraded films. This finding poses a question in the validity of comparison the two types of exposures for thin PET films if environmental components that result in stress are not reproduced in the laboratory.

CAPÍTULO 1

1.0 - INTRODUÇÃO

Nos últimos anos vem sendo crescente o uso de materiais plásticos nas mais diversificadas funções. Vários estudos têm sido feitos ao longo destes anos no intuito de qualificar esses materiais para tais funções. Em nossos dias, os materiais plásticos, produzidos em larga escala, estão cada vez mais relacionados ao desenvolvimento e a melhoria de vida.

A tecnologia é um dos principais determinantes da competitividade e, segundo Ribeiro et al. (1997), mudanças tecnológicas tornam-se mais importantes quando afetam a vantagem competitiva da empresa, reduzindo custo, diferenciando produtos ou modificando a estrutura da indústria.

Por ser crescente o número de aplicações dos termoplásticos em ambientes externos, onde eles são expostos às intempéries com a presença de radiação ultravioleta, temperatura, poluição, chuvas, ventos, etc. os problemas de envelhecimento, nestes casos, são de grande interesse (Rosa et al., 1997).

A exposição dos materiais poliméricos a essas intempéries provoca deterioração das propriedades, que é um fator crucial que causa a degradação e, segundo Rabello (1998), as propriedades da maioria dos materiais plásticos se modificam no decorrer do tempo como resultado de algumas modificações estruturais, tais como:

- Cisão de cadeia;
- Reações de reticulação;
- Alterações na estrutura química, levando a formação de cor, mudanças nas propriedades elétricas e químicas;

- Degradação ou eliminação dos aditivos presentes;

Os efeitos drásticos nas propriedades mecânicas são causados pela ruptura da cadeia principal que, especialmente em polímeros semi-cristalinos, provocam grandes reduções nas propriedades em tempos curtos de envelhecimento.

Em geral, a magnitude dos fenômenos de envelhecimento depende da combinação de vários fatores:

- Estrutura química e molecular do polímero;
- Composição (aditivos e impurezas presentes);
- História do processamento
 - * Efeitos térmicos e mecânicos;
 - * Estrutura física (orientação molecular, morfologia, grau de cristalinidade, etc.);
- Condições de uso (temperatura, umidade, presença de fontes de radiação, poluentes, etc.).

O termo *degradação* pode ser definido como uma série de reações químicas envolvendo também ruptura das ligações da cadeia principal da macromolécula. Outra definição, mais abrangente, é qualquer mudança indesejável nas propriedades de um sistema polimérico, podendo ser até mesmo a perda de plastificantes devido à migração. As causas da degradação podem ser classificada como:

Causas físicas:

- Térmica;
- Mecânica;
- Fotoquímica;
- Radiação de alta energia.

Causa químicas:

- Oxidação;
- Hidrólise;
- Ozonólise;
- Acidólise, etc.

A degradação quase sempre ocorre simultaneamente por mais de um processo, como a degradação termo-oxidativa, termo-hidrolítica, foto-oxidativa, etc. (Rabello, 1998).

O termo foto-oxidação ou fotodegradação refere-se ao processo envolvendo a irradiação do polímero com luz ultravioleta em uma atmosfera contendo oxigênio (Allen, 1995). As reações básicas de fotodegradação estão resumidas na Figura 1:

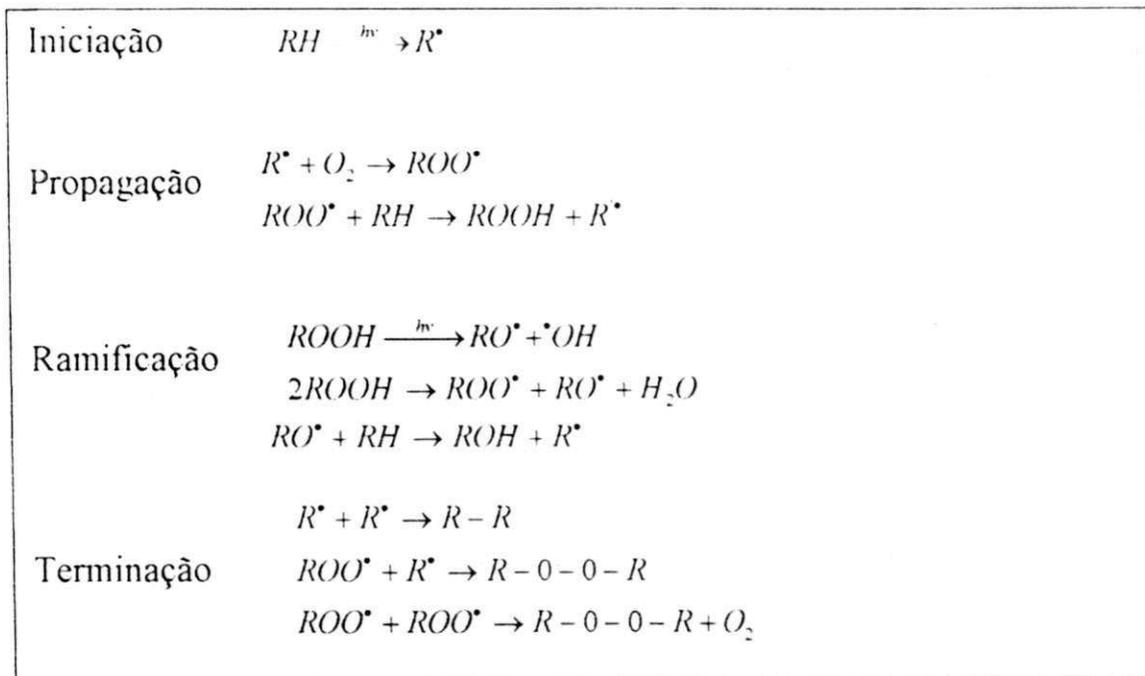


Figura 1 : Mecanismo geral de fotodegradação (Rabello, 1998).

Há polímeros que não absorvem UV em valores superiores a ~280nm, e como a radiação solar na superfície da terra é superior a 290nm, o início de

sua fotodegradação pode ser atribuído à absorção da radiação UV pelas impurezas (Carlsson e Wiles, 1976). As impurezas (denominadas cromóforos) podem ser provenientes das condições de polimerização e processamento, de pigmentos e outros aditivos. Durante a exposição à radiação UV, acredita-se que a fotodegradação se concentre na região não-cristalina. A principal razão para isto, é que o oxigênio requerido para fotodegradação difunde-se facilmente na região amorfa, enquanto que o mesmo não penetra normalmente no interior dos cristais.

As propriedades físicas e mecânicas dos polímeros dependem não somente da sua estrutura química mas também da sua morfologia. Longas cadeias poliméricas podem ser predominantemente desordenadas (amorfos) ou parcialmente ordenadas. A fase amorfa consiste de grandes cadeias mais ou menos estagnadas, algumas somente linear, em outros casos ramificadas ou com ligações cruzadas. Estruturas regulares tendem a cristalizar, mas polímeros totalmente cristalizados são raros. As várias formas cristalinas (lamelas, esferulitos) em polímeros ordenados são interligadas por regiões amorfas (Kaczmarek, 1996).

O poli(tereftalato de etileno) (PET) é um polímero termoplástico linear resultado da condensação do ácido tereftalato com o etileno-glicol. Amplamente usado na forma de fibras e filmes, o PET, como muitos polímeros, é suscetível à degradação. Quando expostas à radiação ultravioleta (UV), fibras de PET tendem a perder sua elasticidade e quebram-se facilmente; filmes deste polímero tornam-se descoloridos, quebradiços e desenvolvem fissuras na superfície (Day e Wiles, 1972). A partir dos trabalhos pioneiros de Day e Wiles (1972), a fotodegradação do PET tem sido estudada. Entretanto até o presente, não foi encontrado nenhum trabalho enfocando um estudo comparativo fotodegradação natural e artificial, de filmes de PET de

várias espessuras. O conhecimento do comportamento químico e físico pode ser utilizado para fornecer uma melhor compreensão do mecanismo de fotodegradação do PET, e facilitar a seleção dos sistemas de estabilização mais adequados de forma que o produto final tenha um longo tempo de vida útil com qualidade.

Neste trabalho, investigou-se os efeitos da fotodegradação, em exposição natural e artificial, de filmes comerciais extrusados de poli(tereftalato de etileno) (PET) isentos de foto-estabilizantes. Os filmes de espessuras 12, 36 e 100 μ m envelhecidos natural e artificialmente por diferentes tempos foram caracterizadas quanto às propriedades mecânicas e modificações na estrutura química, através, respectivamente de ensaios tênses e de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier.

CAPÍTULO 2

2.0 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – Degradação de Polímeros

Rosa et al. (1997) mostraram que os materiais poliméricos têm apresentado uma tendência crescente de consumo a nível mundial e têm ocupado o segundo lugar, atrás do aço, na escala de utilização dos materiais técnicos, quando comparados a outros tipos de materiais de alta versatilidade. Eles possuem, em sua maioria, algumas desvantagens como baixa estabilidade térmica e pequena resistência à radiação ultravioleta o que, para algumas aplicações, torna necessário o conhecimento das condições ambientais em que estes estão submetidos. A degradação de produtos confeccionados com materiais poliméricos, acontece em uma grande variedade de ambientes e condições de serviço, limitando em algumas situações o tempo de vida útil destes materiais. Em geral, a degradação pode ocorrer como resultado de uma agressão química e/ou física do meio, ou ainda pode ser causada por uma combinação de agentes degradantes, envolvendo diversos mecanismos. Por exemplo, muitos polímeros são propensos à degradação causada pelas intempéries na qual reações químicas, envolvendo fótons da luz ultravioleta solar e oxigênio atmosférico, levam à cisão da cadeia (Rosa et al., 1997).

A taxa de difusão de O_2 , um dos aspectos mais importantes na degradação de polímeros, ocorre em maior velocidade em regiões amorfas, devido ao volume livre ser maior do que nas regiões cristalinas, resultado de maior empacotamento molecular nos cristais. Quanto maior a temperatura,

maior será a difusão de O_2 , conseqüentemente, mais rápida será a degradação do material. Esta degradação será controlada pela concentração de oxigênio, uma vez que se tem um gradiente de concentração em relação a espessura de penetração, com concentrações máxima nas camadas superficiais e mínima no interior do produto (Duvall, 1995). A degradação oxidativa pode ser iniciada através de resíduos metálicos das máquinas de processamento, substratos ou contaminações em aditivos (Rabek, 1995).

A degradação dos polímeros, segundo Pethrick (1995), pode ocorrer também por agentes biológicos, ozônio, radiação ultravioleta, etc. Quando exposto a estes tipos de agentes, é comum o material perder suas características, devido fatores como:

- ◆ Modificação química, incluindo degradação por agente atmosférico como o oxigênio, ozônio, dióxido de enxofre, cloro, dióxido de nitrogênio, etc.
- ◆ Modificação física por agentes externos que provocam tensões, abrasão, etc.
- ◆ Modificações biológicas envolvendo o ataque de microorganismos de vários tipos as quais tem maior importância nas seguintes aplicações: ambientes marinhos, agricultura, etc. A susceptibilidade destes ataques depende da estrutura química da superfície do material
- ◆ Fotomodificações podem conduzir à cisão de cadeias ou ligações cruzadas, dependendo da estrutura do polímero. A susceptibilidade à fotodegradação pode depender da mobilidade do estados excitados e dos grupos químicos existentes no material.

Segundo Rabello (1998) a exposição de polímeros a períodos alternados de umidade e temperatura, ora alta ora baixa, pode causar dilatação e

contração destes materiais provocando fissuramento e/ou delaminação, também podendo ocorrer um desbalanceamento das tensões residuais, desequilibrando as peças, que podem empenar e ocasionar perdas nas propriedades.

A caracterização de polímeros degradados, mostrada por Rabello (1998), pode ser feita através da extensão da degradação química (absorção de O₂, variação de peso molecular, modificações na composição química, etc.), da avaliação das propriedades físicas (propriedades mecânicas, aparência superficial, propriedades elétricas, etc.) e/ou por métodos térmicos (calorimetria exploratória diferencial, índice de fluidez, análises termogravimétricas, etc.).

Das várias técnicas para investigar a degradação de polímeros, cada uma é direcionada à avaliação de determinadas mudanças ocorridas no polímero durante a exposição. Cada método possui características próprias e específicas e, portanto, a utilização de um determinado procedimento deve ser feita mediante uma análise criteriosa. Caso não se tenha este entendimento, a análise dos resultados pode ser confusa levando a conclusões imprecisas (Fechine, 1998).

2.1.1 – Degradação Fotolítica

Muitos dos polímeros orgânicos comerciais sofrem reação química após irradiação com a luz ultravioleta (UV) e visível (VIS) por possuírem grupos cromóforos capazes de absorver estes tipos de radiação. Esta energia absorvida pode ser suficiente, especialmente na faixa de luz ultravioleta para romper ligações químicas e, desta forma, reduzir o peso molecular do polímero por cisão de cadeia (Duvall, 1995). A maior parte da

luz emitida pelo sol, cerca de 99% da emissão, não possui energia suficiente para romper as ligações químicas da maioria dos polímeros e causar degradação fotoquímica. A faixa da radiação solar capaz disto é a UV-B, que corresponde somente a 0,1% da energia total da luz solar. No inverno o UV-B é apenas 0,05% do total e no verão cerca de 0,2% (Rosa et al., 1997).

As foto-reações são usualmente induzidas quando polímeros orgânicos são sujeitos à exposições ao ar livre. A degradação do polímero depende da duração da exposição, da intensidade do comprimento de onda relevante e de cada fator adicional como temperatura, presença de água e componentes atmosféricos (ozônio, óxidos de nitrogênio, hidrocarbonetos e outros) (Duvall, 1995).

Existem muitas evidências de que o mais importante fator ambiental responsável pela degradação de materiais poliméricos é a radiação solar, mais especialmente, a radiação UV presente no espectro solar, uma vez que este é o componente mais energético do espectro. A absorção de luz provoca uma transição eletrônica entre dois níveis de energia da molécula que a esta absorvendo, gerando estados excitados. Um dos processos para dissipar a energia adicional destes estados é a desativação pelo rearranjo na estrutura molecular dos polímeros. (Rosa et al., 1997).

2.1.2 – Degradação Hidrolítica

A hidrólise é um importante processo degradativo em polímeros, uma vez que vários destes contém grupos hidrolizáveis. A hidrólise ocorre após a água ter sido absorvida e pela difusão desta no polímero. Devido a dificuldade da solução aquosa em penetrar nas regiões cristalinas de um polímero, as regiões amorfas são afetadas mais rapidamente. Entretanto, as regiões

crystalinas não são imunes ao ataque. Desta forma, a quantidade de água absorvida por um polímero semi-cristalino pode diminuir com o aumento da cristalinidade e densidade. A orientação axial pode aumentar a densidade, através de ambos aumento da cristalinidade e maior empacotamento da região amorfa. Esta ação pode reduzir a permeabilidade de absorção da água pelo polímero.

A hidrólise é catalisada em solução ácida por íons hidrogênio e em soluções alcalinas por íons hidróxidos. Em soluções neutras (pH=7) a reação é catalisada por íons hidrogênio da dissociação dos ácidos orgânicos e grupos do mesmo polímero. Neste caso, a reação pode tornar-se autocatalítica uma vez que cada cisão hidrolítica de uma molécula de poliéster forma o grupo funcional ácido carboxílico (-COOH). A degradação hidrolítica em ambiente alcalino mostrou ser mais severa do que em soluções ácidas (Duvall, 1995).

2.1.3 – Degradação Térmica Durante o Intemperismo

O conhecimento do fenômeno de degradação térmica é de fundamental importância durante o processamento e uso dos polímeros. Os polímeros orgânicos são sensíveis à temperatura, sendo que esta sensibilidade varia profundamente com o tipo de estrutura química das cadeias (Rosa et al., 1997). A história térmica do PET influencia nos efeitos ocorridos durante o período de irradiação no filme (Vaughan, 1995).

O mecanismo químico que ocorre durante o processo de degradação térmica é, muitas vezes, diferenciado do processo fotodegradativo. Sabe-se que a temperatura pode influenciar significativamente na velocidade das reações de oxidação e reações fotoquímicas. Como a radiação solar é a principal fonte de calor terrestre, observa-se também uma dependência da

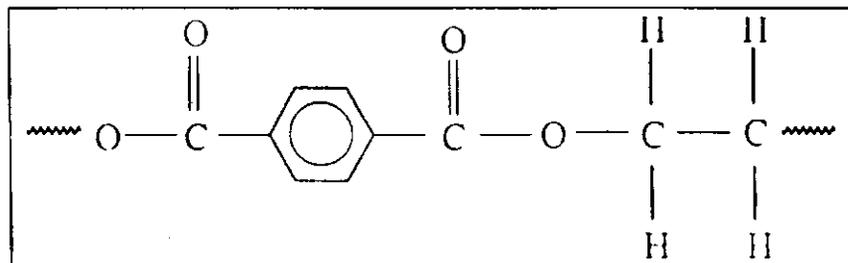
temperatura em relação à latitude e estações do ano, embora outros fatores como vento e proximidade de oceanos sejam relevantes.

A temperatura de um objeto exposto ao sol é normalmente bem maior que a temperatura do ar ao seu redor. Esta diferença depende de fatores tais como: intensidade da radiação, forma do objeto, velocidade do vento e natureza do material, em particular seu acabamento superficial, cor, capacidade calorífica e condutividade térmica (Rosa et al., 1997).

As diferenças nas temperaturas médias e horas de luz do dia são mudanças ambientais que causam impacto na taxa de degradação do polímero.

2.2 – O Poli(tereftalato de etileno)

O poli(tereftalato de etileno) (PET)



é um polímero termoplástico, sintético de aspecto visual incolor (translúcido), com densidade entre 1.37 e 1.39g/cm³, com temperatura de fusão entre 250 - 270°C. Possui alta resistência química, mecânica e alto brilho sendo principalmente, aplicado em fibras, filmes, garrafas de refrigerantes e mantas de impermeabilização. Tem queima rápida com chama amarela e fuliginosa (Barros, 1996).

O PET foi sintetizado pela primeira vez em 1941, e sua primeira aplicação foi em fibras têxteis e logo após como filmes. Na década de 60

começou a ser usado em embalagens que necessitam alta resistência mecânica, barreira ao CO₂, alto grau de brilho e transparência.

O Brasil e o México são responsáveis por 80% do mercado de PET na América Latina e no Brasil a taxa de crescimento é de 20% ao ano. O consumo global de PET para embalagens rígidas deverá crescer de 2,4.10³t em 1993 para 4,6.10⁶t no ano 2000 (Silva et al., 1997).

2.2.1 – Fotodegradação do PET

Os filmes de PET têm absorção máxima para o comprimento de onda de 310nm (Fechine, 1998), conforme mostrado na Figura 2. Desta forma pode ser confirmado que o comprimento de onda crítico para degradação fotoquímica do PET corresponde a aproximadamente 310nm. Irradiações destes comprimentos de onda resultam em rápida deterioração nas propriedades do polímero como um resultado da superfície (não do volume) do filme polimérico sofrer maior modificação fotoquímica.

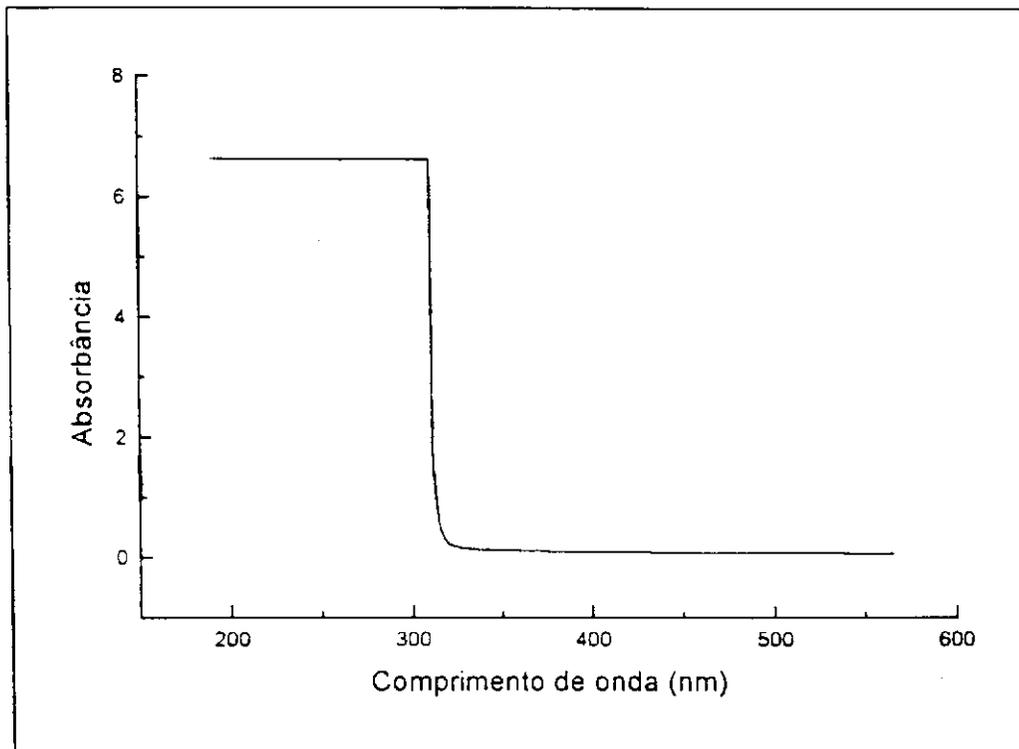


Figura 2: Espectro de absorção de UV do PET (Fechine, 1998).

Mudanças físicas na camada superficial, como resultado da degradação fotoquímica, podem ser investigadas por microscópio eletrônico e mudanças na composição química podem ser investigadas por FTIR-ATR. Segundo Day e Wiles (1972-II) as medidas de alongamento e emissão de fluorescência na superfície frontal, juntamente com as medidas de grupos COOH sugerem que as propriedades físicas e formação de fluorescência no PET estão associados com as reações na superfície. A correlação observada entre a resistência tênil e a deterioração da superfície surge consistente com a propagação de fratura, iniciada na superfície degradada e em desenvolvimento através de regiões de alto peso molecular, quando o polímero sofre a aplicação de uma tensão sobre a área degradada. Esta deterioração física da superfície pode ser verificada através de Microscopia Eletrônica de Varredura. Os fragmentos de baixo peso molecular gerados podem reagrupar-se e resultar em uma estrutura modificada

do polímero, especialmente na camada superficial. Estas mudanças morfológicas podem ser refletidas nas propriedades do polímero. Exames por Microscopia Eletrônica de Varredura indicam que irradiações prolongadas resultam na formação de fissuras na superfície como resultado de uma extensa reestruturação molecular.

2.2.2- Mecanismos de Fotodegradação do PET

A fotodegradação dos filmes de PET é um processo complexo envolvendo reações de fotólise e foto-oxidação (Blais et al., 1973). Em condições oxidativas pode ser esperado que radicais sejam produzidos como um resultado da clivagem fotolítica ou subsequente extração de hidrogênio, podendo este reagir com oxigênio para produzir radicais peróxidos capazes de futuras reações (Day e Wiles, 1972 -II).

Filmes de PET, quando irradiados, mostram mudanças em seu espectro de absorção infravermelho na vizinhança de 3290cm^{-1} devido a formação de grupos terminais $-\text{COOH}$ (Blais et al., 1973). Assim, o grupo $-\text{COOH}$ é, provavelmente, produzido como um resultado de um processo fotolítico primário. O fato de grande quantidade de grupos terminais $-\text{COOH}$ serem observados nas irradiações em atmosferas ricas em oxigênio, entretanto, indica que eles podem também ser produzidos como um resultado de um subsequente processo de oxidação, além da fotólise primária (Day e Wiles, 1972 -II).

A irradiação UV causa quebras aleatórias na cadeia do PET como mostrado pelas reações a seguir:

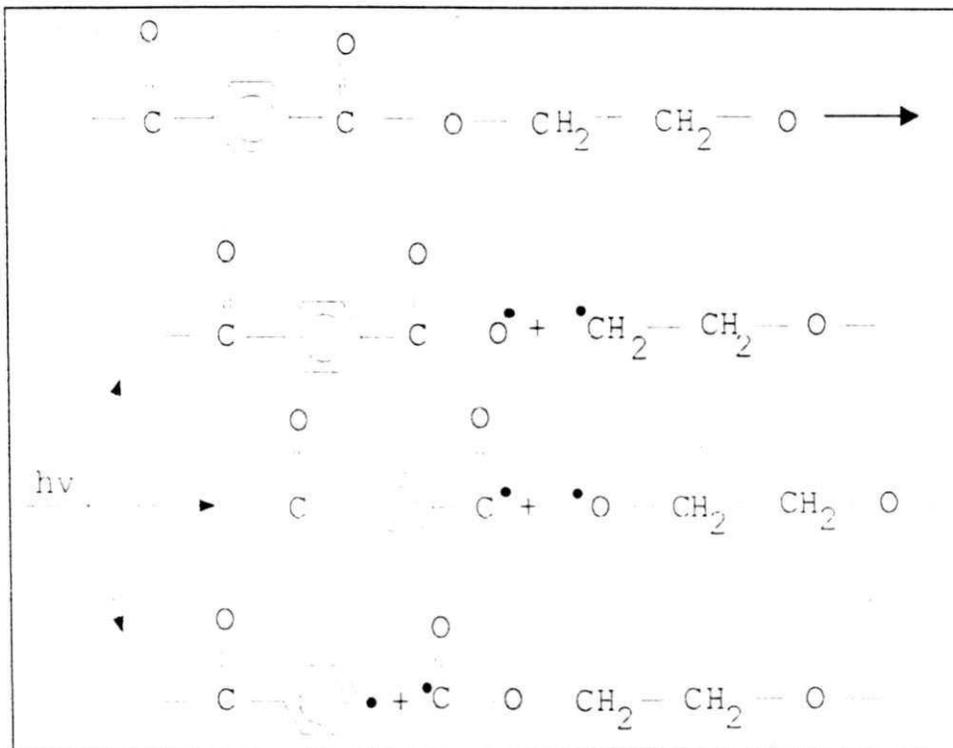


Figura 3: Mecanismo de Norrish do tipo I

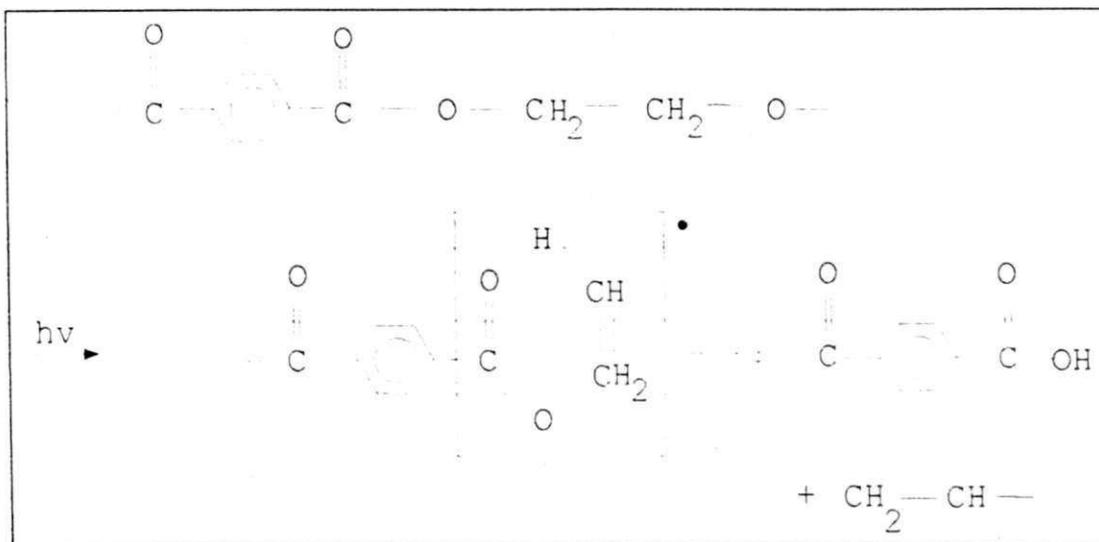


Figura 4: Mecanismo de Norrish do tipo II

Segundo Day e Wiles (1972 – III) os resultados de ambas as análises espectrometria de massa e a cromatografia gasosa, indicam CO e CO₂ como os

produtos voláteis principais, contribuindo com mais de 90% do total de voláteis. Outros produtos detectados, apenas presentes em pequenas quantidades, incluem: hidrogênio, metano, água, etileno, etano, metanol, butano, ácido acético, formaldeído, benzeno e tolueno. O produto principal da degradação fotoquímica depende, em maior extensão, da presença de oxigênio no sistema e em menor extensão do comprimento de onda da irradiação. Nos estudos de Day e Wiles (1972-III), o rendimento de CO, CO₂ e -COOH foi essencialmente o mesmo para as duas faixas de comprimento de onda de radiação UV usada (300-420nm e 225-420nm). Os valores de CO e -COOH foram, entretanto, maiores do que os de CO₂. Segundo os autores, primeiro inicia-se as reações fotolíticas primárias envolvendo a formação de CO e grupos terminais -COOH, enquanto que a formação de CO₂ é somente de importância posterior na decomposição. Estas reações de quebra de cadeia resultam, predominantemente, na formação de produtos gasosos CO e CO₂, como mostrado a seguir:

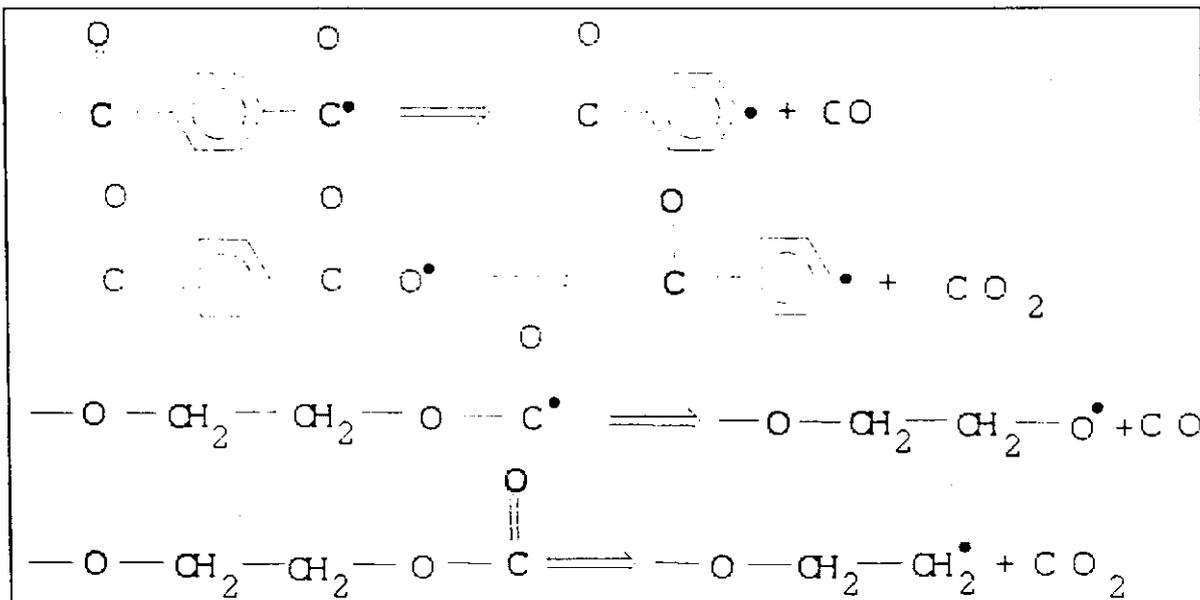


Figura 5: Mecanismo de formação de grupos CO e CO₂

A reação principal (foto-eliminação Norrish tipo II) conduz a grupos terminais carboxila (-COOH), aparecendo como independente do comprimento de onda e do ambiente. Rabek (1995) mostrou, através de espectroscopia por FTIR-ATR, que a formação de grupos hidroxilas e grupos terminais carboxílicos (mostrados a seguir) são localizados principalmente na superfície.

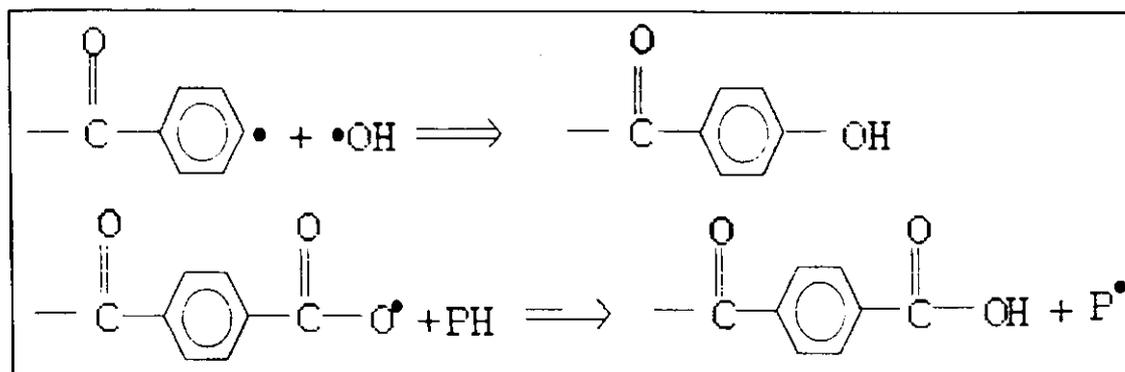


Figura 6: Formação de grupos hidroxilas e terminais carboxílicos

Grupos hidroxilas são também encontrados, como uma consequência das reações de substituição em anéis aromáticos, resultando na formação de unidades de mono e di-hidróxido tereftalato (Rabek, 1995).

Durante a fotodegradação do PET, observa-se um amarelamento nas amostras, e o responsável por este efeito é a formação de grupos quinonas e diquinonas, como visto por Scheirs e Gardette (1997) e confirmado por Fachine (1998). O parâmetro utilizado para quantificar este fenômeno é a densidade óptica (DO) a 400nm.

2.2.3 - Degradação Hidrolítica do PET

A estrutura hidrolizável no PET é o grupo éster na cadeia principal. Hidrólise é uma reação química em que a água reage com o polímero para formar polímeros de baixo peso molecular e/ou alguns monômeros:

2.2.4 – Degradação Térmica do PET

O mecanismo de degradação térmica do PET tem sido estudado nos últimos anos, e foi mostrado que a etapa primária é um processo iônico, onde ocorre uma transferência do hidrogênio ligado ao carbono- β em relação ao grupo éster, levando à formação de oligômeros e grupos carboxílicos terminais (Silva et al., 1997).

Silva et al. (1997), também mostraram que o PET reprocessado é termicamente estável até 350°C, apresentando um único processo importante de perda de massa. Mostraram também que não ocorrem variações na T_g (80°C) e na T_m (250°C) com o número de reprocessamentos, no entanto a temperatura de cristalização T_c aumenta 45°C e o grau de cristalinidade X_c (%) aumenta de 25 para 38% em função do número de reprocessamentos. Após 5 extrusões sucessivas ocorre uma diminuição da tensão no escoamento, da deformação na ruptura, um aumento da tensão na ruptura, no módulo Young, no grau de cristalinidade e temperatura de cristalização. Ocorre também um aumento de 100% na quantidade de grupos carboxílicos terminais. A partir da 3ª extrusão estes efeitos são observados de forma mais acentuada. A estabilidade térmica não é afetada, assim como as temperaturas de fusão e de transição vítrea.

2.2.5 - Aspectos Físicos e Superficiais do PET Irradiado

Quando o PET é exposto ao ambiente, a degradação ao ar livre é devido a absorção da luz solar de comprimento de onda de 310nm. A luz é primeiro absorvida pelo grupo carbonil do éster e eventualmente, leva a diminuição significativa do peso molecular e sérias deteriorações nas propriedades físicas

(Day e Wiles, 1972 - I). Uma forma de avaliação desta deterioração é o percentual de alongamento, usado como monitorador da extensão da degradação, uma vez que a diminuição no alongamento representa a fragilização do polímero. Day e Wiles (1972 - II) propuseram, arbitrariamente, que uma redução do alongamento para valores de 80% do seu valor inicial, pode corresponder a um nível de degradação com falha mecânica.

Segundo Blais et al. (1973) a fotodegradação ocorre em uma proporção significativa na superfície frontal, em uma pequena proporção na superfície posterior e uma proporção desprezível no interior do filme. Permanecendo a irradiação, a espessura da camada degradada aumenta gradualmente. O lado exposto à radiação, segundo exames feitos por microscopia eletrônica de varredura, na superfície de fratura, tem aspecto granular sugerindo fratura frágil, enquanto que na camada superficial oposta apresenta aspecto de deformação plástica. Assim sugeriu-se que a aplicação de uma tensão em um filme irradiado resulta na formação de falhas na superfície frontal do filme. Esta falha se propaga em um ângulo reto através da superfície degradada até que regiões de alto peso molecular sejam encontradas. Permanecendo a tensão aplicada, poderá ocorrer a ruptura da amostra. Uma ilustração deste processo pode ser visto na Figura 8, onde o filme de PET foi irradiado unilateralmente e flexionado convexamente com respeito a face frontal, resultando em uma ruptura, como mostrada na Figura 8b, e flexionando similarmente em sentido contrário, ou seja, flexionando de forma côncava, o filme permanece intacto como mostra a Figura 8c.

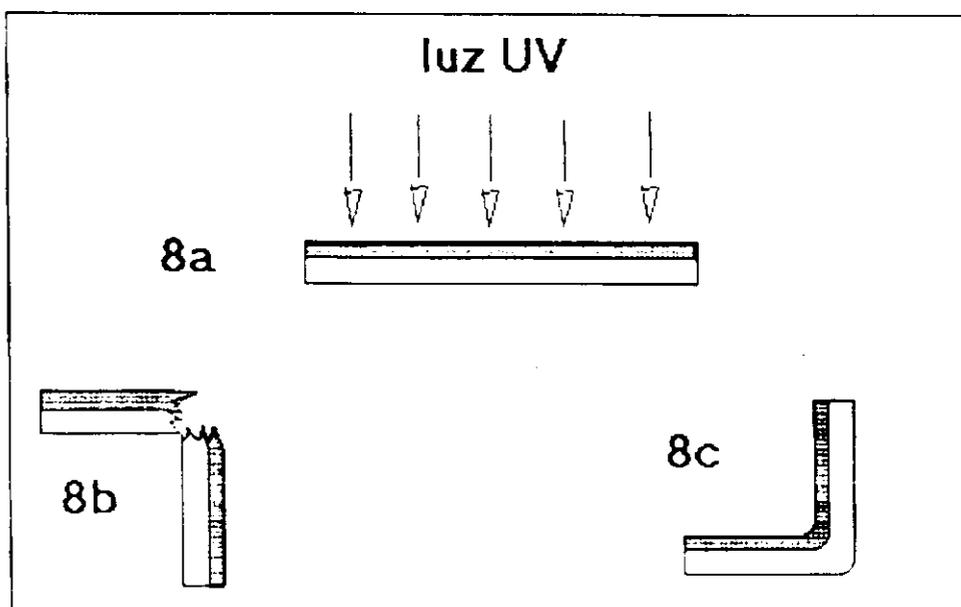


Figura 8: Diagrama esquemático do comportamento do filme de PET exposto unilateralmente à radiação quando é flexionado. A região escura representa a camada degradada (Blais et al., 1973).

Pode-se assumir que as cisões de cadeia ocorrem, principalmente, nas regiões amorfas ou em cadeias atadoras que ligam as regiões cristalinas. Devido à temperatura de transição vítrea do polímero ser alta ($T_g = 67 - 81^\circ\text{C}$), geralmente não acontece apreciável reordenamento das regiões amorfas durante a irradiação (quemi-cristalização) para aumentar as fissuras superficiais por contração do volume (Blais et al., 1973), visto que a redução nas propriedades ocorre principalmente por cisão de cadeias.

Segundo Ballara e Verdu (1989) os fatores que contribuem para o aumento do grau de cristalinidade são a extração de compostos de baixo peso molecular, que conduz somente a uma pequena parte na mudança do grau de cristalinidade e a existência do processo de quemi-cristalização que, em vários casos, podem ocorrer através de cisão de cadeia por oxidação. Essas cisões de

cadeias da fase amorfa formam segmentos livres com mobilidade suficiente para cristalizar, aumentando o grau de cristalinidade. O processo de quemi-cristalização pode ser estimado pela incorporação de, em média, 5 ou 6 unidades de monômeros na fase cristalina para cada cadeia rompida (Ballara e Verdu, 1989). Assim a hidrólise do PET pode ser acompanhada por um processo de quemi-cristalização em que a consequência principal é a redução da fase amorfa.

2.3 – Características da Degradação Natural e Artificial

Os tipos de envelhecimento por iniciação fotoquímica podem ser: natural, natural acelerado e artificial. Durante muitos anos, o método aceito para estudar a durabilidade de sistemas poliméricos destinados ao uso externo, tem sido à exposição das amostras (corpos de prova) diretamente ao ambiente. Na realidade, as amplas opções de exposição, que são normalmente avaliadas, podem de fato ser comparadas a muitos tipos de condições reais de uso e, em muitos casos, oferecer aceleração moderada (Fischer, 1991-I).

Segundo Wernstahl e Carlsson (1997), para reduzir o tempo de desenvolvimento desses processos de envelhecimento é essencial o uso de agentes aceleradores dos testes como, por exemplo, radiação UV mais intensa ou temperatura mais elevada. Entretanto, a confiabilidade destes testes acelerados é, muitas vezes, questionada por mostrarem-se por vezes, incapazes de simular corretamente os mesmos processos degradativos que são observados nas condições de exposição ao ar livre.

Para Bauer (2000-I) uma predição satisfatória do desempenho do envelhecimento a longo prazo, em locais diferentes, requer uma compreensão da relação entre a taxa de envelhecimento ao ar livre e testes acelerados. O

envelhecimento natural deve ser feito preferencialmente na área em que o produto final será aplicado. Como o envelhecimento é, em grande parte, controlado pela taxa de foto-oxidação, o desenvolvimento de tais relações requer algumas informações, tais como: a identificação das variáveis ambientais críticas que controlam a taxa de foto-oxidação; a determinação da dependência da taxa de foto-oxidação, para o material de interesse, com estas variáveis ambientais. Para a foto-oxidação de polímeros, em geral, as variáveis ambientais críticas são bem conhecidas: intensidade de luz, distribuição de comprimento de onda e temperatura. Para alguns polímeros a variável umidade também é importante na durabilidade desses materiais.

2.3.1 - Envelhecimento Natural

O termo "natural" tem, em geral, implicado em longos tempos de exposição ao ambiente sob condições próximas as de uso, com pouca ou nenhuma aceleração. No envelhecimento natural a escolha do local de exposição é muito importante. Deve ser sem sombras durante o dia e o ano todo, devendo, ainda, ser protegido de vandalismo. A estante de exposição deve ter um ângulo de exposição de 45° segundo a norma ASTM D 1435-85 e o material usado para confecção do corpo da estante ser confeccionado com aço e a parte de sustentação dos filmes com alumínio. Devem ser observadas as zonas de contato do material com o metal da estante, uma vez que são geradas, nestes locais, zonas de superaquecimento, que devem ser desprezadas durante a confecção dos corpos de provas. São importantes também os dados meteorológicos (radiação global, temperaturas, umidade, precipitações pluviométricas, etc.) coletados durante o período de exposição das amostras.

No envelhecimento natural acelerado alguns artificios são usados, tais como: estantes giratórias, espelhos refletores e spray d'água para intensificar o processo degradativo.

As variações nas condições climáticas do ambiente têm dificultado a padronização dos testes ao ar livre e realizados em diferentes locais e diferentes épocas (Scott, 1977). Segundo Rabello (1998), as amostras envelhecidas naturalmente geralmente degradam menos para um certo tempo de exposição, que é consistente com a baixa dose de radiação ultravioleta e menor temperatura aplicados ao material durante a exposição natural.

Segundo Bauer (2000-II) vários modelos de exposição têm sido desenvolvidos para medir a variação da taxa de foto-oxidação com a intensidade de luz, comprimento de onda, temperatura e umidade. Estes modelos têm se mostrado úteis para avaliação de diferentes taxas de foto-oxidação e outros fenômenos de envelhecimento em diferentes locais de exposição ao ar livre.

A exposição ao ar livre tem várias vantagens e entre elas está o baixo custo, um amplo local de exposição que pode ser criado e o fato das amostras serem expostas em situação real. Entretanto, este método tem várias desvantagens: longos tempos de exposição e a difícil reprodução dos testes em períodos diferentes durante o ano e de ano para ano, uma vez que as variações climáticas são incontroláveis.

2.3.2 – Envelhecimento Artificial

Segundo Martin et al. (1999) o método primário para obter, em laboratório, dados de envelhecimento para uma ampla faixa de produtos poliméricos comerciais incluindo filmes, tecidos, borrachas, plásticos e

compósitos poliméricos é através do uso de radiação ultravioleta em câmaras de exposição (câmara UV). Embora numerosas melhorias tenham sido feitas no design das câmaras de envelhecimento nos últimos anos, a repetibilidade e reprodutibilidade dos resultados de exposição nessas câmaras tem permanecido duvidosos. Isto é atribuído a erros sistemáticos em seu design, operação e controle. Estes tem dificultado as comparações do desempenho dos materiais expostos no mesmo ambiente, as comparações do desempenho do mesmo material expostos em laboratórios diferentes e, ainda, a comparação dos resultados de campo e resultados de laboratórios.

As câmaras de envelhecimento normalmente são constituídas de uma fonte de luz ultravioleta, unidades de aquecimentos, umidade ou vapor d'água e podem ser dotadas de dispositivos especiais para controle atmosférico. A câmara visa simular intensamente as intempéries (fonte UV, umidade, temperatura, etc.) para obter resultados em menor tempo, podendo-se desenvolver sistemas de estabilização adequados.

Segundo Wernstahl e Carlsson (1997), um simples mas importante parâmetro quando se utiliza testes de envelhecimento acelerado é a escolha da fonte de luz usada para simular o efeito da luz do sol. Entre as principais fontes de luz pode-se citar: o arco-carbono, arco-xenônio e lâmpadas fluorescentes. É também muito importante ter um controle exato de outros parâmetros do teste como: intensidade de luz, temperatura e umidade. Ainda, um outro fato importante é o posicionamento das amostras na câmara de envelhecimento acelerado devido a substancial variação em intensidade de luz UV, que diminui na parte da base e na parte superior das amostras como foi mostrado por Fischer (1991 - II).

Para desenvolver-se um método de teste acelerado, segundo Wernstahl e Carlsson (1997), é necessário estabelecer alguns passos. O primeiro passo é

obter informações a respeito dos principais processos de degradação que ocorrem durante a exposição ao ar livre para determinado material. Isto pode ser encontrado através de um levantamento de dados da literatura. Entretanto, se os dados da literatura não estão disponíveis, o principal processo degradativo pode ser identificado através do material envelhecido naturalmente com um similar de composição química geral. O segundo passo é a definição de métodos analíticos que podem ser usados para medir a extensão da degradação de maneira simples e reprodutível. O terceiro passo é executar um número de ensaios em ordem para estudar a influência de diferentes parâmetros climáticos da degradação do material. Neste ponto a intensidade de luz, temperatura, umidade e outras condições são variadas. Os resultados destes testes são comparados com os dados obtidos da exposição ao ar livre. Dessas comparações, os testes acelerados são construídos. No quarto passo é feita uma avaliação da correlação entre a seleção do método de teste acelerado e a exposição ao ar livre. Este teste pode ser usado para prever o tempo de serviço do material e de novas composições similares.

Nos projetos de envelhecimento acelerado a variabilidade dos mesmos pode ser reduzida pela própria sistemática de execução e manutenção de procedimentos. A variação entre projetos de envelhecimento, especialmente em laboratórios diferentes, pode ter dados significativamente variáveis e muito mais difícil de discussão.

O envelhecimento artificial tem algumas desvantagens: maior custo, dificuldade de correlação com a exposição natural, dificuldade para simplificar em laboratório a complexidade do ambiente, pode ocorrer uma redução na emissão da radiação com o tempo, não haver uniformidade na exposição, limitação de espaço físico e, conforme afirma Fischer (1991 - II), estas dificuldades tornam, muitas vezes, difícil a própria reprodução dos testes

para exposição artificial. As vantagens deste método são, entre outras, os resultados podem ser alcançados rapidamente, algumas variáveis ambientais simuladas podem ser variadas de acordo com o projeto estabelecido e os testes podem ser reproduzidos em qualquer período desejado, desde que se observe as condições de operação e manutenção.

2.3.3 - Fator de Aceleração

A pergunta mais comum no que se refere a este tipo de simulação é: “quantas horas em uma aceleração artificial é igual a um mês ou um ano de exposição natural?”. Esta correlação é denominada ‘Fator de Aceleração’ e pode ser realizável para um dado material, se os modos de falha similares são experimentados em testes de laboratório e para os mesmos testes em materiais expostos naturalmente. Infelizmente este fator é somente válido para um material específico e condições específicas de teste. O Fator de Aceleração calculado não pode ser extrapolado para outros materiais ou tempos de testes, podendo-se, incorretamente, empregar uma correlação falsa durante a sua efetuação.

O fator de correlação fornece uma indicação da influência da taxa de redução das propriedades, não somente dos efeitos da irradiação mas, também de outros parâmetros climáticos no teste. O fator pode também indicar se a redução das propriedades é simulada corretamente para diferentes espécies no teste acelerado. Se o teste acelerado causa mudanças nas propriedades idênticas as das exposições ao ar livre, para o mesmo tempo de exposição, o fator de correlação é igual a um. Se o fator é menor que um, isto indica que alguns parâmetros climáticos importantes estão ausentes ou simulados

incorretamente. O fator de correlação pode ser maior que um se os testes simulados reduzem corretamente as propriedades.

Uma boa correlação entre a exposição natural e artificial é normalmente muito difícil de ser conseguida, em parte devido a dificuldade em reproduzir, em laboratório, todos os constituintes ambientais e também devido a algumas variações nos planos de envelhecimento, tais como: diferentes intensidades de radiação UV e temperaturas nas amostras (Fischer, 1991- II). Este grau de correlação entre a exposição natural e artificial geralmente diminui com o aumento do grau de aceleração. A aceleração é conseguida em laboratório pelo aumento na intensidade de radiação UV e/ou da temperatura. Estes podem mudar o mecanismo de foto-oxidação por influenciar a mobilidade dos radicais, a espessura da camada degradada e a taxa de difusão de oxigênio e de aditivos. Se o nível de radiação UV e/ou da temperatura é também elevado, a taxa de reação na superfície pode ser também elevada, não permitindo a difusão de oxigênio para o interior do material.

Muitos pesquisadores, citados por Fischer (1991), têm obtido pobres correlações entre a aceleração artificial e os testes em exposição natural, onde ano após ano, as variações climáticas para exposições naturais vêm sendo assumidas como controladas e reproduzíveis em laboratório para uma estratégia de envelhecimento acelerado artificial.

Quando a amostra é exposta naturalmente, a taxa de reação é, geralmente, muito menor e alguma difusão de oxigênio pode ocorrer igualmente durante o período da noite. O resultado final é que a exposição em laboratório causa uma camada fina mas extremamente degradada considerando que na exposição natural a quantidade de degradação é menor mas a camada degradada é bem mais espessa (Rabello, 1998).

CAPÍTULO 3

3.0 – MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo será descrito os métodos e materiais utilizados na exposição e análise dos efeitos da fotodegradação dos filmes de PET expostos natural e artificialmente durante a fase experimental deste trabalho.

Utilizaram-se filmes de poli(tereftalato de etileno) cedidos pela Thephane LTDA, em folhas tamanho A4, com espessuras de 12, 36 e 100 μm . Estes filmes são produtos industriais confeccionados por extrusão com biorientação.

Na exposição natural os filmes nas três espessuras foram cortados em placas, sempre na mesma orientação. Estas placas foram colocadas em molduras de alumínio de dimensões 21/20cm (Figura 10), expostas e coletadas em períodos de até 3.096 horas de exposição. Os corpos de prova foram cortados com estiletes em dimensões 2cm x 10cm, com comprimento útil de 6cm, desprezando-se uma borda de 2cm. O corte foi sempre feito na face oposta à exposição, sobre folhas finas e flexíveis de papel. Os corpos de prova foram cortados iniciando-se a partir do filme de espessura maior.

A exposição natural dos filmes foi feita de acordo com a norma ASTM D 1435-85. A estante de exposição está localizada em Campina Grande (altitude de 547,56m e longitude 07°13S e 35°53S, respectivamente), Universidade Federal da Paraíba (UFPB) próximo ao Departamento de Engenharia de Materiais – DEMa, numa direção norte-sul, com inclinação de 45°. O local escolhido esteve livre de sombras ao longo do dia, do ano e apresentando riscos reduzidos de vandalismo. O corpo da estante foi

confeccionado com aço, e a parte de sustentação dos filmes com alumínio, segundo a norma citada. Segundo Fachine (1998) as condições climáticas em Campina Grande durante os meses do ano de 1997/1998 fornecidos pela EMBRAPA são mostradas na Figura 9:

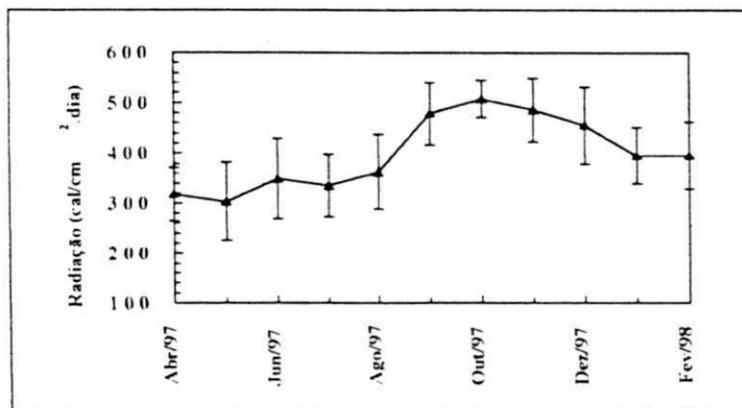


Figura 9a: Nível de radiação global.

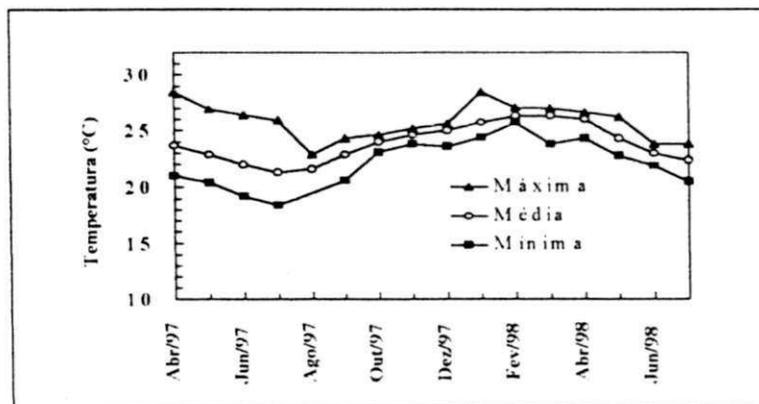


Figura 9b: Temperaturas máxima, mínima e média.

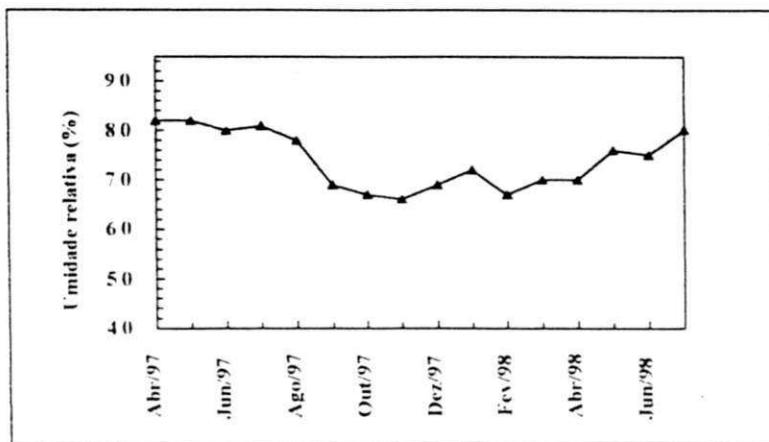


Figura 9c: Umidade relativa do ar.

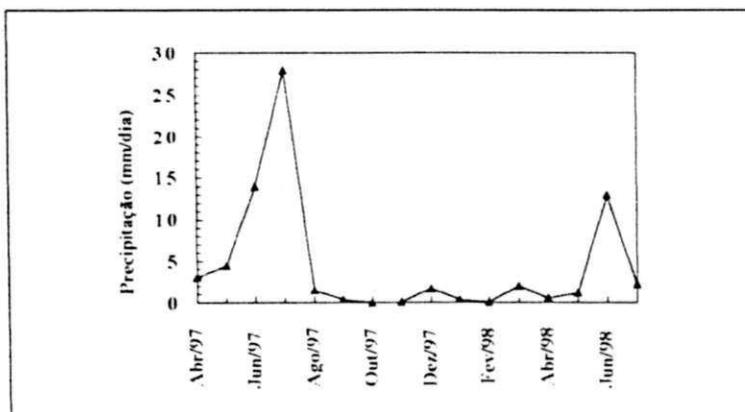


Figura 9d: Precipitação Pluviométrica

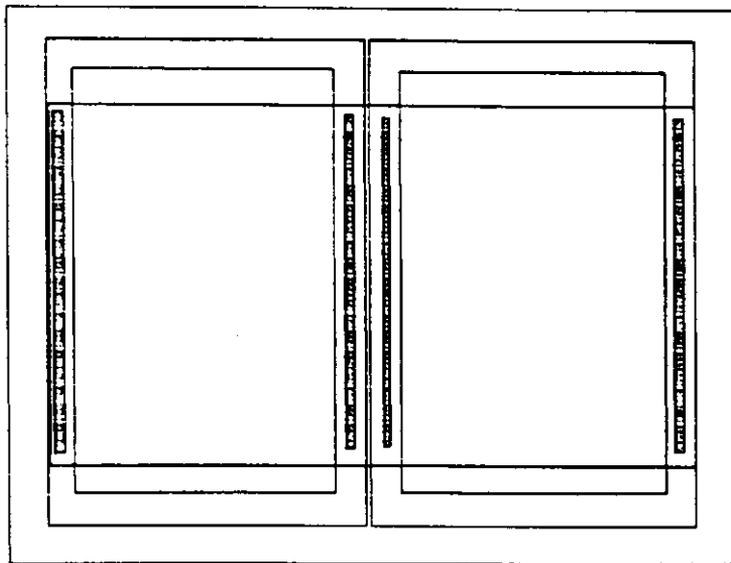


Figura 10: Esquema de exposição e orientação de corte dos corpos de prova para ambos exposição natural e artificial.

A exposição artificial foi conduzida em uma máquina para sistema acelerado de envelhecimento Comexim com luz ultravioleta fluorescente seguindo a norma ASTM G53. Os ciclos escolhidos foram de 4h a temperatura de 60°C, usando lâmpadas fluorescentes UVA – 351 da Q-Panel Co USA de 40W e os ciclos de condensação de 4h onde as amostras foram expostas ao calor e a uma mistura saturada de ar e água a 50°C (ASTM G53) por períodos de até 1.506 horas de exposição.

As propriedades mecânicas foram monitoradas por ensaios de tração em uma Máquina Universal de Ensaios Testometric Micro 350 com velocidade de 7mm/min à 22°C, segundo a norma ASTM D – 638-87b. Os dados reportados representam uma média de 6 amostras.

A caracterização química e detecção de grupos terminais carboxílicos foram realizadas através de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). Os filmes expostos, natural e

artificialmente, foram analisados diretamente, sem que houvesse nenhum tipo de preparação. Os filmes expostos ao ar livre foram limpos com uma flanela e colocados no porta amostra. As análises foram feitas em Espectrofotômetro BOMEM, MB – séries, numa faixa de 400 a 4000 cm^{-1} , com resolução de 2 cm^{-1} e os espectros foram obtidos através do acúmulo de 10 varreduras.

Análises térmicas por DSC em materiais expostos, natural e artificialmente, não foram utilizadas, neste trabalho, considerando que, em trabalho anterior (Fechine, 1998), demonstrou-se que as propriedades térmicas não variam com o tempo de exposição.

CAPÍTULO 4

4.0 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os dados coletados durante a fase experimental estarão expostos e serão analisados neste capítulo, tendo em vista os efeitos fotodegradativos ocorridos durante a exposição dos filmes de PET à radiação UV.

4.1 – Propriedades Mecânicas

4.1.1 – Alongamento Máximo na Ruptura na Exposição Natural

Os resultados de alongamento na ruptura para os três tipos de filmes utilizados após exposição natural estão mostrados na Figura 11 e na Tabela 1 (em anexo)

Para o filme de 100 μ m percebe-se que houve uma tendência a redução nesta propriedade, embora tenha havido algumas oscilações devido, possivelmente, aos fenômenos de estrição e fratura frágil ocorridos durante os testes. Estes efeitos também foram observados por outros autores (Rabello, 1997, Fechine, 1998). No filme de 36 μ m ocorreu um pequeno aumento no alongamento durante a exposição até 168 horas, porém foi nítida a tendência a redução desta propriedade, principalmente entre 200 e 400 horas de exposição, permanecendo em redução, porém de forma bastante discreta, até fragilizar totalmente com 1.356 horas de exposição. Tratando-se do filme de 12 μ m, percebe-se que ocorreu uma redução acentuada no alongamento até 84 horas de exposição, com uma leve atenuação até 168 horas, depois esta

propriedade sofreu uma redução bastante acentuada entre 168 e 264 horas de exposição e permaneceu reduzindo, porém de forma mais discreta, até fragilizar totalmente com 420 horas de exposição natural.

Após 1356 horas para o filme de 36 μm e 420 horas para o filme de 12 μm estes apresentaram fragilidade extrema durante a manipulação, impossibilitando a execução dos ensaios mecânicos. O filme de 100 μm , por outro lado, não apresentou esta característica mesmo após 3096 horas de exposição natural.

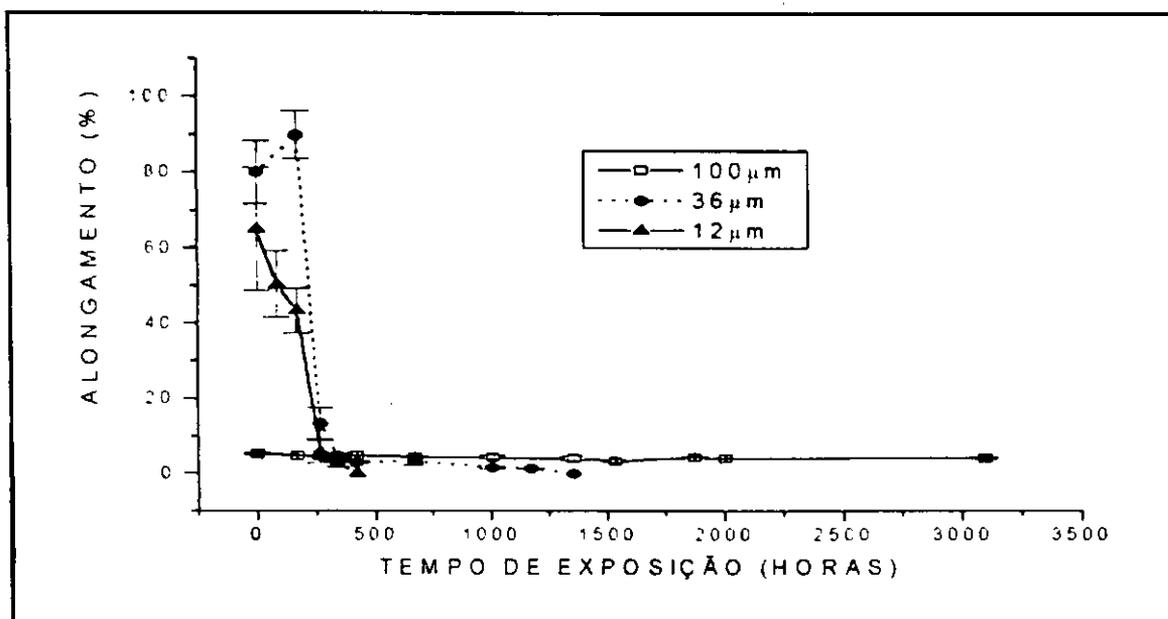


Figura 11 – Efeito do tempo de exposição no alongamento máximo dos filmes de PET de várias espessuras expostos naturalmente.

4.1.2– Alongamento Máximo na Ruptura na Exposição Artificial

O efeito da exposição artificial ao intemperismo está mostrado na Figura 12 e Tabela 2 (em anexo). O filme de 100 μm revelou a mesma tendência à redução nesta propriedade com o tempo de exposição, comparado

a exposição natural, havendo algumas oscilações. Para o filme de 36 μm ocorreu um aumento desta propriedade até 94 horas, seguido de uma redução acentuada até 172 horas, com uma pequena recuperação até 194 horas, quando então segue uma redução contínua e acentuada até 392 horas e de forma discreta até 834 horas de exposição. Da mesma forma, o filme de 12 μm apresentou oscilação nas primeiras horas de exposição, havendo um aumento acentuado até 24 horas e somente após 134 horas é que houve uma tendência contínua a redução até atingir a fragilização com 1199 horas de exposição artificial.

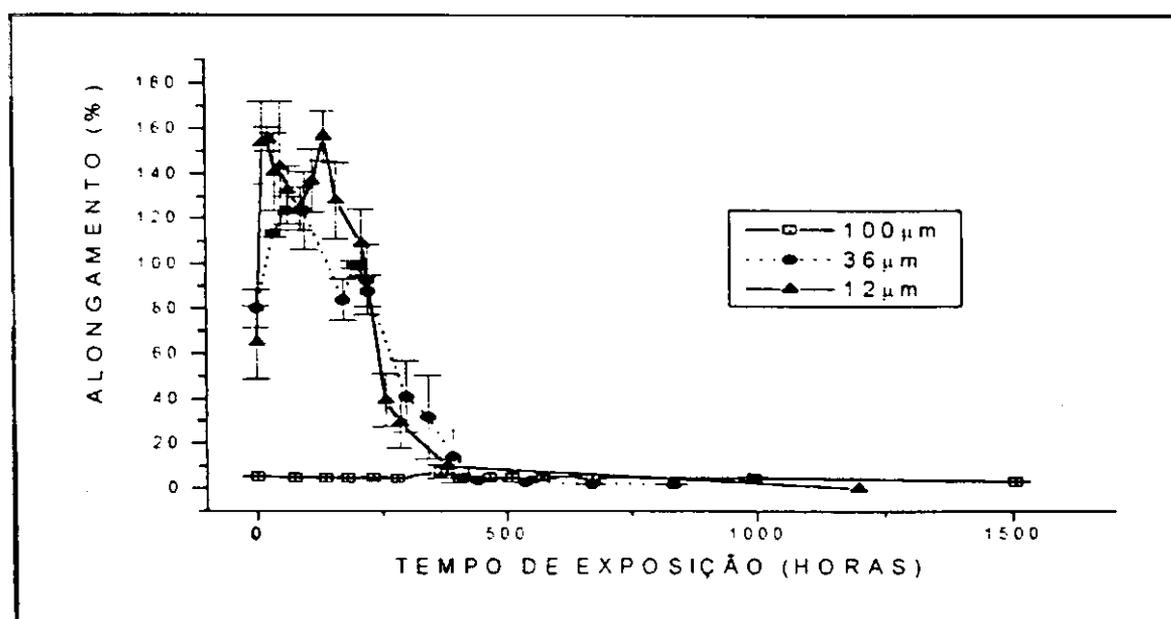


Figura 12 – Efeito do tempo de exposição no alongamento máximo dos filmes de PET de várias espessuras expostos artificialmente.

4.1.3 – Comparação do Alongamento Máximo na Ruptura para os Dois Tipos de Exposição

Os filmes de 100 μm apresentaram comportamento semelhante no alongamento para os dois tipos de exposição, como mostra a Figura 13. O

filme de $36\mu\text{m}$ apresentou uma mesma tendência no alongamento, mas com uma pequena diferença; a exposição natural mostra-se um pouco mais severa em tempos intermediários de exposição como pode ser visto na Figura 14. Por outro lado, para o filme de $12\mu\text{m}$ houve uma nítida diferença de comportamento no alongamento, uma vez que o gráfico da Figura 15 revela uma degradação mais acentuada para a exposição natural. Possíveis razões para esta diferença de comportamento serão discutidas posteriormente.

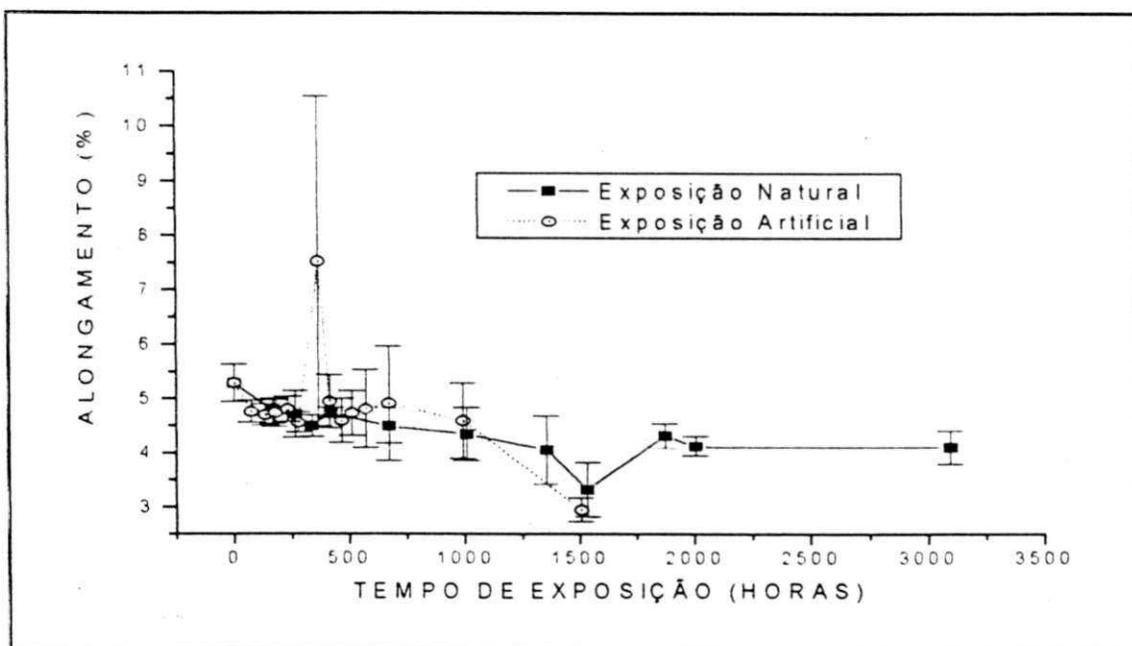


Figura 13 – Comparação do efeito do tipo de exposição no alongamento máximo de filmes de PET com $100\mu\text{m}$ de espessura.

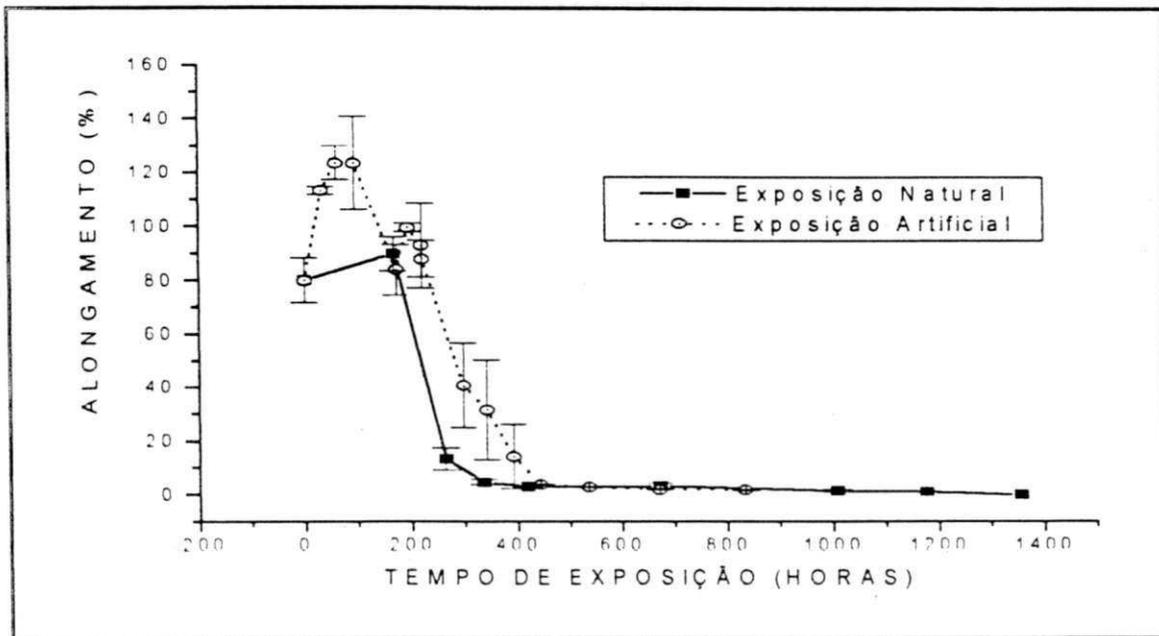


Figura 14 – Comparação do efeito do tipo de exposição no alongamento máximo de filmes de PET com 36µm de espessura.

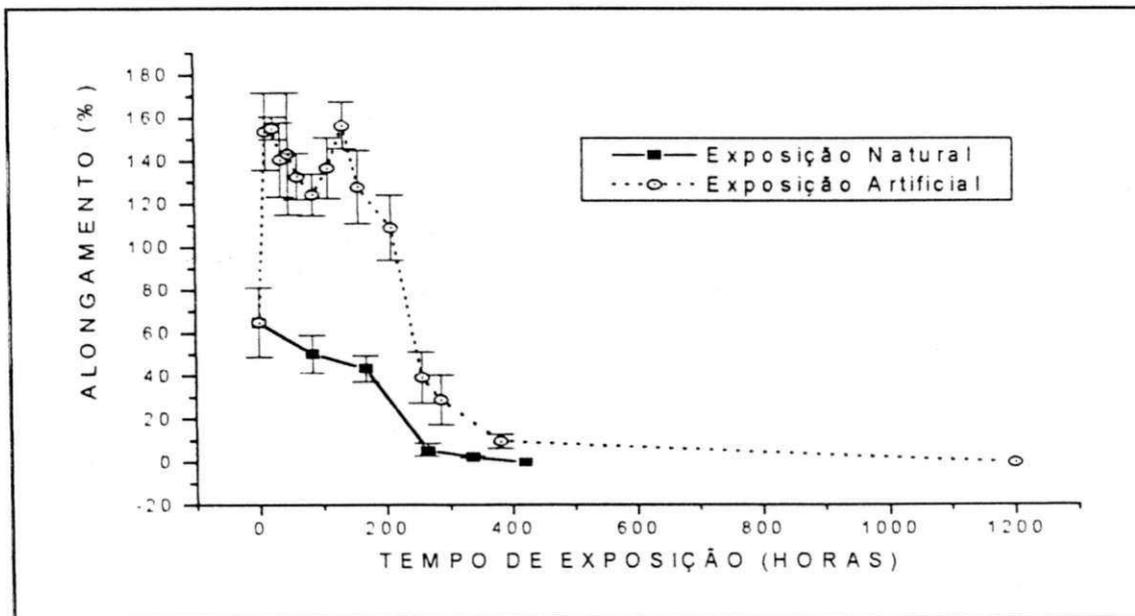


Figura 15 – Comparação do efeito do tipo de exposição no alongamento máximo de filmes de PET com 12µm de espessura.

4.1.4 – Resistência à Tração na Exposição Natural

Os resultados de resistência à tração de filmes de PET expostos naturalmente estão mostrados na Figura 16 e Tabela 3 (em anexo), onde percebe-se uma tendência à redução desta propriedade, com algumas oscilações, para as três espessuras estudadas.

O filme de 100 μm revelou uma leve tendência à redução desta propriedade, havendo algumas oscilações que podem ser devido aos fenômenos de estrição e fratura frágil ocorridos durante os ensaios. Para o filme de 36 μm houve uma tendência contínua à redução desta propriedade, exceto para 420 horas, atingindo a fragilização em 1356 horas de exposição natural. Tratando-se do filme de 12 μm ocorreu um aumento da resistência à tração até 84 horas de exposição e após este período permaneceu uma acentuada tendência à redução desta propriedade, chegando à fragilização em 420 horas de exposição natural.

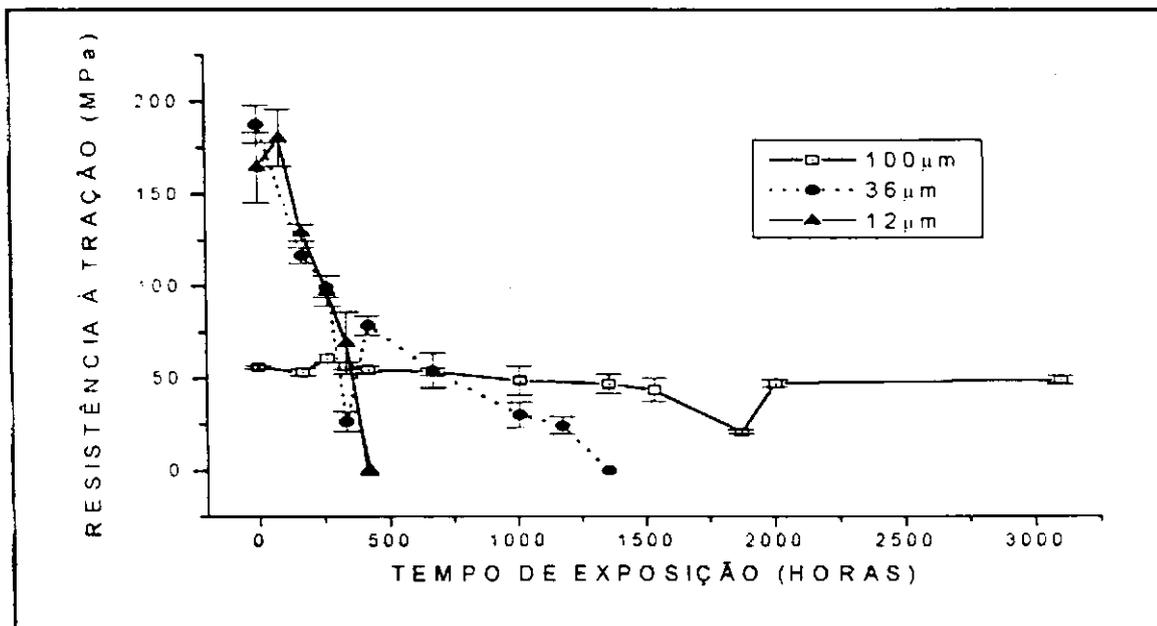


Figura 16 – Efeito do tempo de exposição na resistência à tração dos filmes de PET de várias espessuras expostos naturalmente.

4.1.5 – Resistência à Tração na Exposição Artificial

A Figura 17 e Tabela 4 (em anexo) mostram os efeitos do tempo de exposição artificial à radiação UV na resistência à tração dos filmes de PET de 100, 36 e 12 μm . Há uma tendência a redução desta propriedade para os filmes das três espessuras utilizadas.

O filme de 100 μm mostrou uma redução moderada desta propriedade com o tempo de exposição, ocorrendo uma acentuação entre 570 e 670 horas de exposição artificial, seguida de uma leve redução. No filme de 36 μm ocorreram algumas oscilações, porém com uma forte tendência à redução, tornando-se bem acentuada entre 392 e 442 horas de exposição seguida de uma redução mais discreta. Tratando-se do filme de 12 μm , observa-se um comportamento semelhante aos filmes de 36 e 100 μm , apenas ocorrendo em um tempo de exposição menor. A redução mais severa ocorre a partir de 255 horas até 285 horas de exposição artificial para este filme.

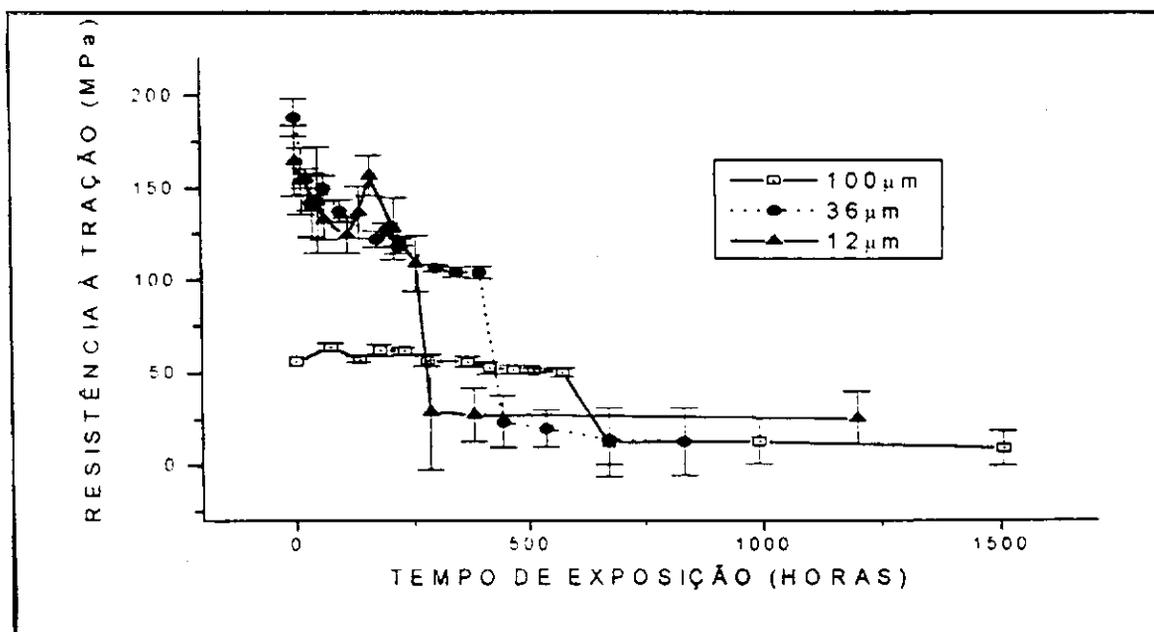


Figura 17 – Efeito do tempo de exposição na resistência à tração dos filmes de PET de várias espessuras expostos artificialmente.

4.1.6 – Comparação da Resistência à Tração para os Dois Tipos de Exposição

Os filmes de 100, 36 e 12 μ m inicialmente tiveram comportamento semelhante na resistência à tração para os dois tipos de exposição. Entretanto, somente após aproximadamente 500, 400 e 200 horas de exposição, respectivamente, é que a exposição artificial mostra-se mais severa, como pode ser observada nas Figuras 18, 19 e 20. Esta tendência de comportamento é inesperada uma vez que na exposição artificial tem-se condições mais drásticas de degradação, com maior intensidade de radiação UV e temperaturas mais altas. Possíveis razões para este tipo de comportamento serão discutidas na seção 4.3.

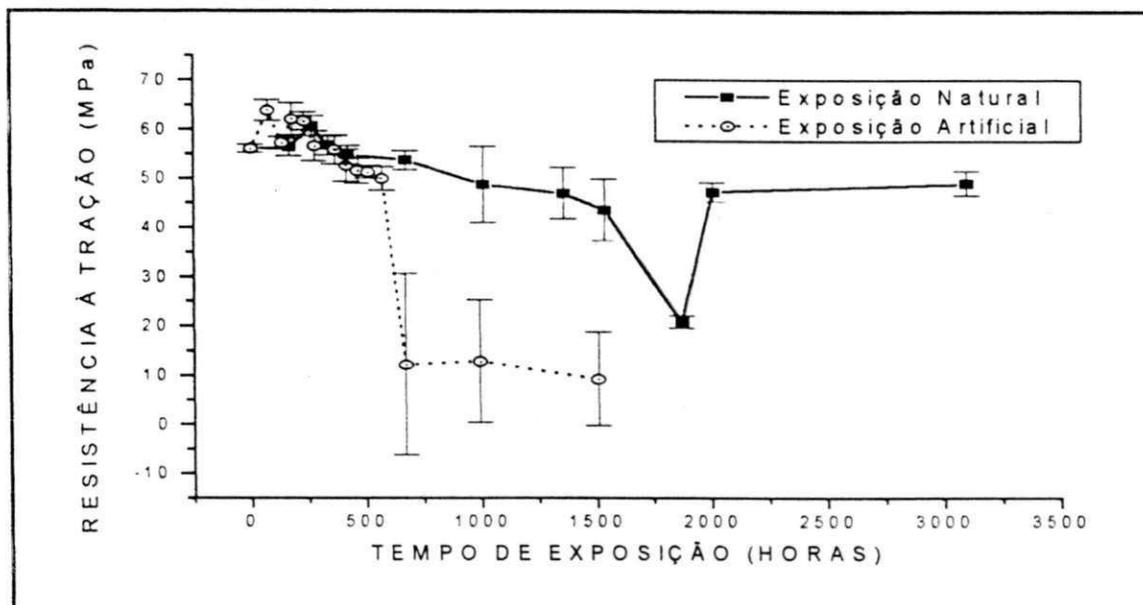


Figura 18 – Comparação do efeito do tipo de exposição na resistência à tração de filmes de PET com 100 μ m de espessura.

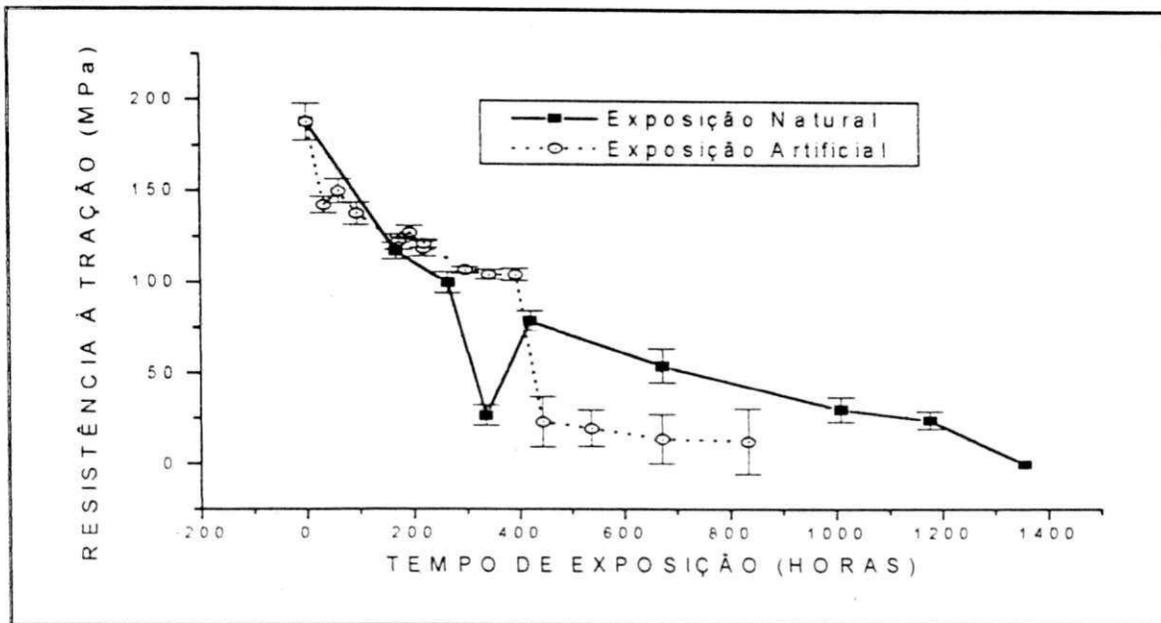


Figura 19 – Comparação do efeito do tipo de exposição na resistência à tração de filmes de PET com 36µm de espessura.

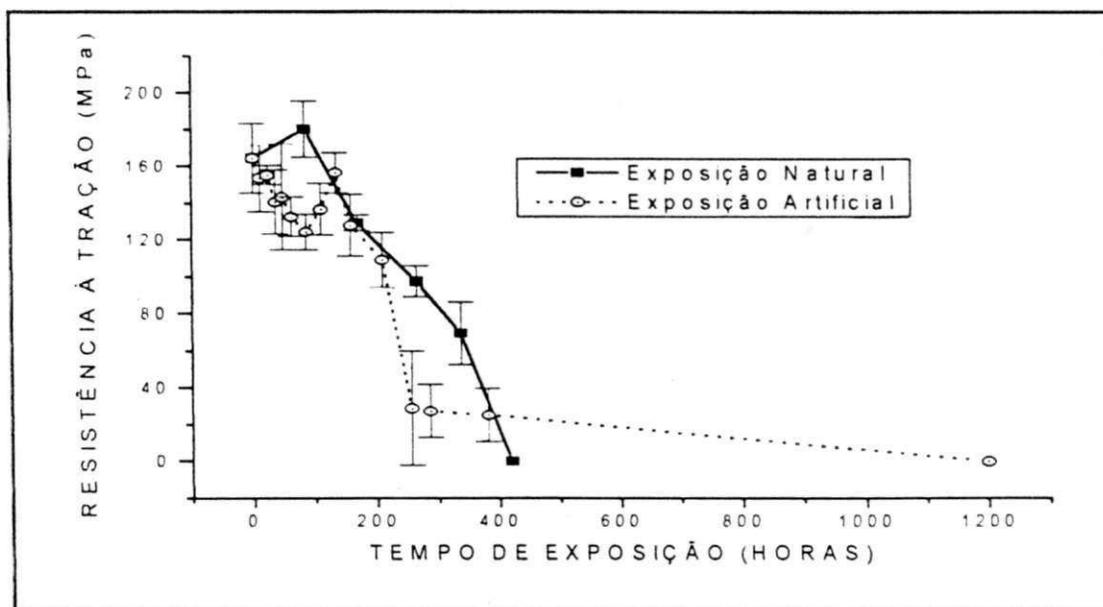


Figura 20 – Comparação do efeito do tipo de exposição na resistência à tração de filmes de PET com 12µm de espessura.

O tempo em que ocorreu fragilização completa nos filmes expostos natural e artificialmente está mostrado na Tabela 5. Inicialmente observa-se que os filmes mais espessos apresentaram um maior tempo de fragilização, o que está consistente com a natureza da degradação foto-oxidativa, que se concentra nas camadas superficiais (Blais et al., 1973). Alternativamente, este fato pode ser atribuído a uma maior orientação molecular e maior grau de cristalinidade cuja cisão de cadeias provoca uma redução mais severa nas propriedades. Observa-se também na Tabela 5 que para o filme de 12 μm de espessura, a exposição natural resultou em um menor tempo de fragilização do que a exposição em laboratório. Este fato já foi evidenciado em algumas figuras anteriores e será discutido na seção 4.3 deste trabalho.

Tabela 5 – Tempo de fragilização dos filmes de PET de várias espessuras expostos natural e artificialmente.

FILMES	EXPOSIÇÃO NATURAL (HORAS)	EXPOSIÇÃO ARTIFICIAL (HORAS)
100 μm	>3096*	>1506*
36 μm	1356	>834*
12 μm	420	1199

* Estes filmes não apresentaram fragilização total após estes tempos máximos de exposição.

4.2 – Modificações Químicas

As Figuras 21, 22 e as Tabelas 6 e 7 (em anexo) mostram, através de dados de FTIR, o processo de formação de grupos terminais -COOH, como uma consequência dos processos degradativos nas cadeias poliméricas, com possível redução do peso molecular e, conseqüentemente, reduzindo as propriedades do polímero. As reações químicas envolvidas na fotodegradação do PET, incluindo as reações que resultam na formação de grupos -COOH foram mostradas na seção 2.2.2. Os espectros de absorção no IV dos filmes de PET não expostos e expostos à radiação para os dois tipos de exposição, feitos com a finalidade de verificar as modificações na estrutura química durante o período de exposição à radiação UV, podem ser vistas nas figuras 25, 26, 27, 28, 29 e 30 (em anexo). Esta taxa foi medida tomando a absorbância de 2970cm^{-1} , correspondente a vibração da ligação C-H, que permanece fixa durante a irradiação, como referência e a absorbância de 3290cm^{-1} correspondente aos grupos COOH. Então:

$$\text{Taxa de COOH} = \text{absorbância de } 3290\text{cm}^{-1} / \text{absorbância de } 2970\text{cm}^{-1}$$

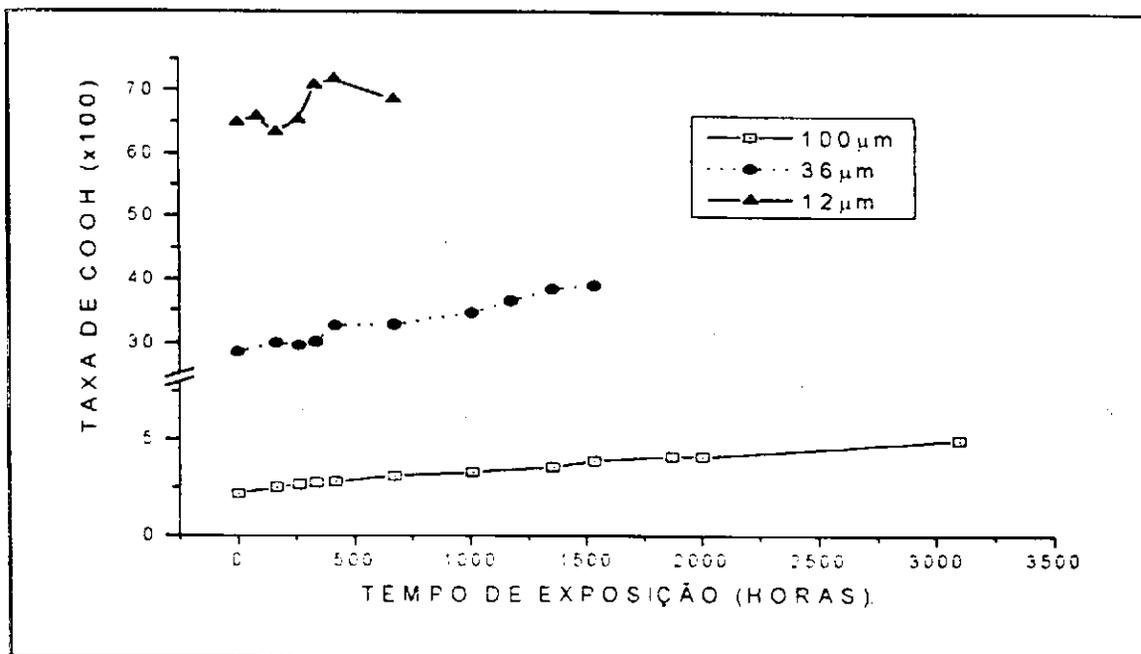


Figura 21 – Efeito do tempo de exposição na taxa de grupos -COOH dos filmes de PET de várias espessuras expostos naturalmente.

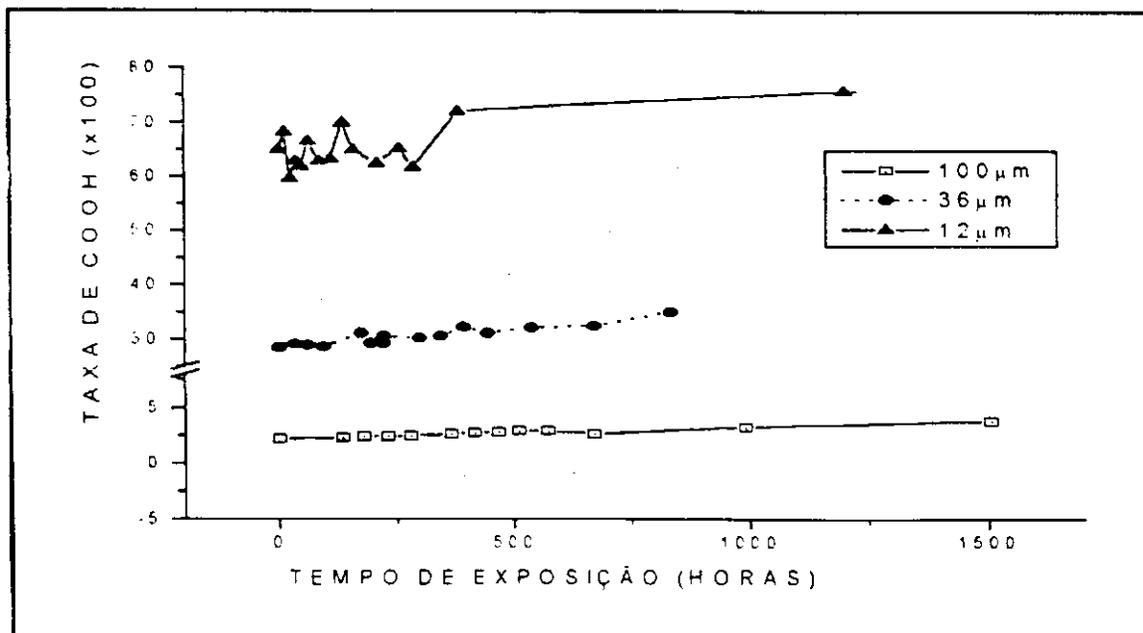


Figura 22 – Efeito do tempo de exposição na taxa de grupos -COOH dos filmes de PET de várias espessuras expostos artificialmente.

Os filmes de PET quando foram irradiados com luz UV mostraram mudanças em seu espectro na vizinhança de 3290 cm⁻¹ devido a formação de

grupos terminais -COOH (Blais et al., 1973). Comparando-se as várias espessuras, nota-se que os valores de concentração de grupos -COOH variam significativamente conforme a espessura dos filmes. Uma possível explicação para este efeito é que as medidas de FTIR são tomadas em proporção volumétrica, uma vez que estes filmes são diferenciados apenas na espessura e espera-se obter camadas degradadas semelhantes para tempos iguais, em condições semelhantes de exposição. O mesmo comportamento ocorreu na taxa de grupos terminais -COOH para os dois tipos de exposição. Observa-se que o nível de transformações químicas teve, basicamente, a mesma tendência de crescimento para as várias espessuras. Para o filme de $12\mu\text{m}$ ocorreram oscilações acentuadas que impossibilitaram sua interpretação, como mostra a Tabela 8 (em anexo)

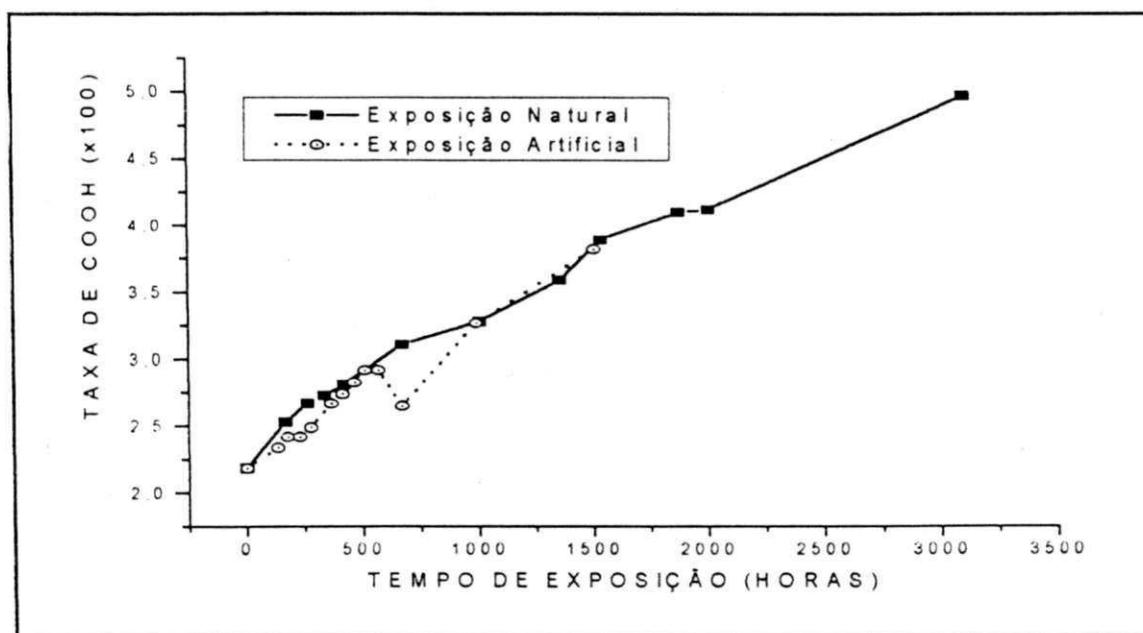


Figura 23 – Comparação do efeito do tipo de exposição na taxa de grupos -COOH de filmes de PET com $100\mu\text{m}$.

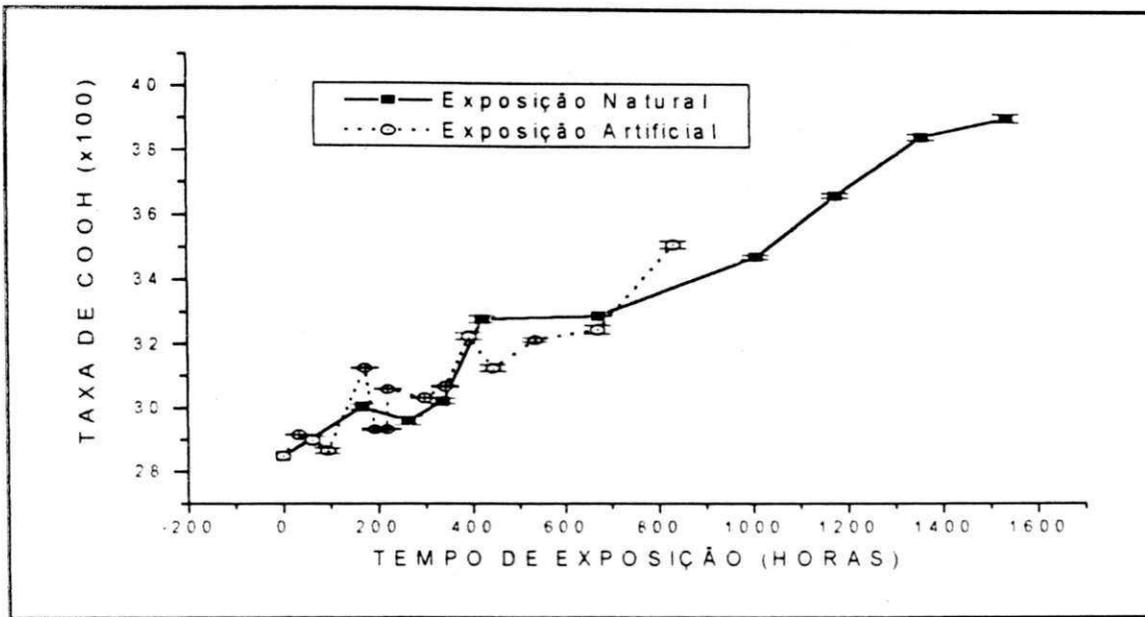


Figura 24 – Comparação do efeito do tipo de exposição na taxa de grupos - COOH de filmes de PET com 36µm.

4.3 – DISCUSSÕES GERAIS

Após os resultados obtidos na etapa experimental serem apresentados, pode-se verificar que a radiação UV, juntamente com outras variáveis ambientais (umidade relativa, temperatura, etc.), possui forte influência na fotodegradação dos filmes de PET.

Uma comparação dos dados obtidos para as três espessuras (100, 36 e 12 μ m) e para os dois tipos de exposição (natural e artificial) mostram que os filmes apresentam uma sensibilidade à fotodegradação, diferenciando-se no nível de degradação com a espessura, com o tempo de exposição e com o tipo de exposição.

Um fato importante a ser mencionado inicialmente é que os filmes de PET foram produzidos por extrusão com dupla orientação molecular, sendo que o produto base é o filme de 100 μ m que, quando estirado (orientado), fornece os filmes de 36 (moderadamente estirado ou orientado) e 12 μ m (fortemente estirado ou orientado).

Normalmente os filmes de PET tem excelentes propriedades mecânicas, porém quando irradiados com luz UV perdem gradualmente suas propriedades até tomarem-se frágeis e quebradiços. É importante tornar claro dois parâmetros usados como indicadores de níveis de degradação: o primeiro, sugerido por Day e Wiles (1972-1), é que filmes degradados que apresentam apenas 20% do alongamento original podem ser considerados com falha mecânica. O segundo é que em algumas situações torna-se impossível a manipulação dos corpos de prova, por tomarem-se quebradiços e, neste estado, são considerados totalmente fragilizados.

O percentual de alongamento das amostras irradiadas mostra que os filmes mais finos tem maior alongamento na ruptura do que os filmes mais

esessos. Isto ocorre devido ao nível de orientação, onde as cadeias poliméricas mais orientadas, para as espessuras 36 e 12 μ m, apresentam maior tendência de alinhamento axial quando a estas é imposta uma força tênsil a uma dada velocidade. A redução acentuada no alongamento para os filmes mais finos deve-se, possivelmente, ao fato de que quanto maior a orientação, maior o grau de cristalinidade, mais significativa é o rompimento das cadeias, uma vez que estas provavelmente são cadeias atadoras entre os cristais e o seu rompimento reduz drasticamente as propriedades do material. É conhecido que o rompimento de cadeias poliméricas em materiais amorfos é menos significativo para as propriedades mecânicas do que em materiais semi-cristalinos (Fechine, 1998).

O PET absorve fortemente radiações de comprimento de onda próximo de 310nm (Fechine -1998, Day e Wiles -1972 II). Irradiações deste comprimento de onda, na presença de oxigênio, resultam em rápida deterioração nas propriedades físicas do polímero como resultado de uma maior modificação fotoquímica da camada superficial, o que para filmes mais finos torna-se bem mais pronunciada em relação ao volume do material do que para o filme mais espesso, onde este tem maior volume de material intacto. Esta intensa degradação fotoquímica pode provocar fissuras superficiais que reduzem mais esta propriedade. Uma maior proporção de material degradado seria, portanto, outra explicação para maior fragilização dos filmes de baixa espessura.

Para os dois tipos de exposição, o alongamento comportou-se de maneira análoga para o filme de 100 μ m (Figura 13). Para o filme de 36 μ m ocorreu uma degradação levemente mais severa na exposição natural e fortemente pronunciada para o filme de 12 μ m (Figuras 14 e 15). Esta tendência seria, a princípio, inesperada. Isto pode ser atribuído aos efeitos

mecânicos causados pelo vento e por chuvas que estão presentes na exposição natural e torna-se tanto mais significativo quanto mais fino for o filme. A exposição artificial, embora mais drástica quanto ao nível de irradiação e temperatura, não causa efeitos mecânicos no material como os citados na exposição natural (Fechine, 1998). Esta observação, se correta, tem um grande significado prático na interpretação dos resultados obtidos por envelhecimento artificial de filmes finos.

A resistência à tração assim como o alongamento são diretamente dependentes da estrutura do polímero. Esta propriedade depende do grau de cristalinidade, uma vez que para os filmes mais finos (36 e 12 μ m), com maior grau de cristalinidade, apresentam valores maiores de resistência à tração (Figuras 16 e 17) devido a uma maior resistência imposta pela presença de moléculas atadoras nas regiões cristalinas. Há uma tendência de redução da resistência tênsil com o tempo de exposição devido, possivelmente, às cisões de cadeias que reduzem o peso molecular do polímero e que aumenta com a redução da espessura. Isto deve-se, possivelmente, a dois fatores principais: a cisão de cadeias atadoras que reduz mais severamente esta propriedade quanto maior for o grau de cristalinidade e a proporção da camada degradada com a espessura do filme.

Os principais efeitos químicos da fotodegradação são redução do peso molecular do polímero e a formação de grupos terminais de ácidos carboxílicos (-COOH) localizados principalmente na camada superficial do filme. A extensão da formação destes está relacionada com as mudanças resultantes de certas reações de decomposição (seções 2.2.2 e 2.2.3) e pode ser indiretamente usada como indicador de degradação do material, uma vez que estes grupos são originados em reações de cisão de cadeias.

Estes grupos foram qualificados e quantificados através de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). Esta medida é feita em relação à espessura do filme, daí os filmes mais finos apresentarem maior quantidade destes grupos (Figura 21 e 22). Observa-se que há um aumento desta taxa com o tempo de exposição o que está compatível com os dados obtidos nas propriedades mecânicas, onde a redução ocorrida na cadeia polimérica por cisão de cadeia produz grupos terminais de ácidos carboxílicos (Item 2.2.2). Para os dois tipos de exposição, o aumento na concentração destes grupos mostra-se proporcionalmente maior do filme mais espesso para o mais fino. Isto pode ser devido ao filme mais espesso ter menor grau de cristalinidade e permitir maior penetração de oxigênio gerando maior quantidade de cisões moleculares, que tornam-se menos significantes para as propriedades mecânicas devido a maior quantidade de material amorfo. Entretanto, para os filmes mais finos, que tem maior grau de cristalinidade e menor difusão de oxigênio, esta proporção foi reduzida.

Para o filme de 100 μm , Tabela 5 (seção 4.1), não foi atingido nenhum dos dois níveis (falha mecânica e fragilização) para nenhum dos dois tipos de exposição. Entretanto, o tempo de exposição gasto para atingir o mesmo percentual de alongamento, em relação ao filme virgem, foi cerca de duas vezes menor na exposição artificial do que na exposição natural. Isto indica que, para este tipo de filme, o fator de aceleração foi cerca de 2.

Para o filme de 36 μm foi atingido a fragilização em 1356 horas na exposição natural, enquanto que na exposição artificial este tempo resultou em um valor de alongamento de 2,27%, em relação ao filme virgem. Tratando-se do filme de 12 μm , verificou-se que estes fragilizaram a 420 e 1199 horas para as exposições natural e artificial, respectivamente. A comparação entre os dois tipos de exposição leva a um fator de aceleração menor que 1, contrastando

fortemente com a tendência observada para os filmes mais espessos. Uma consideração importante neste ponto é que, para o PET semi-cristalino, a redução no alongamento pode estar intimamente ligada a ruptura nas cadeias atadoras, por apresentarem maior permeabilidade a umidade e maior possibilidade de difusão de oxigênio, acelerado pelo processo de hidrólise.

As considerações acima sugerem que o método de exposição, natural ou artificial, pode ter forte influência nos efeitos degradativos do PET. Como as exposições artificiais são ordenadas, tanto na intensidade de radiação ultravioleta quanto na temperatura, seria esperado um nível de degradação muito maior com este tipo de exposição, o que foi amplamente reportado na literatura (Rabello (1998), Wernstahl e Carlsson (1997), Fischer (1991), entre outros). Como muitos resultados aqui obtidos contradizem esta tendência (Figura 20), deve-se questionar os procedimentos de testes em laboratório na simulação da fotodegradação deste tipo de polímero. Fatores ambientais, como chuvas e ventos, não são reproduzidos em laboratório e, portanto, podem contribuir para uma maior perda de propriedades mecânicas na exposição natural. Além disso, o mecanismo de degradação química do polímero e a sua sensibilidade aos fatores ambientais devem ser também considerados.

CAPÍTULO 5

5.0 - CONCLUSÕES

O estudo do envelhecimento natural e artificial do polietileno tereftalato na forma de filmes com diferentes espessuras levou às seguintes conclusões:

- a) O PET apresenta uma certa sensibilidade aos efeitos degradativos do ambiente, com redução acentuada nas propriedades mecânicas e formação de grupos carboxílicos terminais;
- b) A velocidade de deterioração física dos filmes de PET está intimamente associada com a espessura das amostras. Os filmes de menor espessura apresentaram uma maior redução nas propriedades mecânicas do que os mais espessos.
- c) Uma correlação geral entre o envelhecimento natural e em laboratório demonstrou ser uma tarefa complexa, uma vez que o fator de aceleração variou com a espessura do filme, sendo maior que 2 para filmes espessos e menor que 1 para filmes finos;
- d) Da conclusão anterior, observa-se que o experimento de envelhecimento artificial pode remeter a simulações incorretas da resistência ao intemperismo de filmes de PET. Efeitos mecânicos, como ventos e chuvas, não reproduzidos em laboratório podem ser elementos determinantes na durabilidade mecânica, principalmente de filmes de menor espessura.

CAPÍTULO 6

6.0 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1 – Utilizar outras técnicas de análise, como UV-Visível, Microscopia Eletrônica de Varredura e medidas de mudança de peso molecular para uma melhor caracterização do processo degradativo do PET;

2 – Estudar a incorporação de estabilizantes UV em filmes de PET de várias espessuras (12, 36 e 100 μ m) nas mesmas condições de exposição deste trabalho;

3 – Estudar a influência da hidrólise na fotodegradação de filmes de várias espessuras expostos à radiação UV em ambiente seco e em ambiente úmido;

4 – Estudar o efeito de tensões externas aplicadas durante a exposição artificial, numa tentativa de simular os efeitos de tensões que ocorrem na exposição natural (por exemplo, efeitos de chuvas e ventos).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALLEN, N. S., Sunlight Induced Degradation Of Polymers. Engineering Plastics, 8, 247-286, 1995.
- ASTM, Standart Praticce for Operating Light- and Water-Exposure Aparatus (Fluorescent UV-Condensation Type) for Exposure of Nonmetallic Materials, 1988.
- BALLARA, A .; VERDU, J; Polymer Degradation e Stability, 26, 361-374, 1989.
- BARROS, J.P., Estudo das Propriedades Mecânicas e Térmicas de Compósitos de Poliolefinas Recicladas/PET para o Uso em Sistemas de Esgotamento Sanitário, Irrigação e Instalações Elétrica, UEPB, Relatório de Iniciação Científica, 1996.
- BAUER, DR.; I - Global Exposure Models for Automotive Coating Photo-oxidation, Polymer Degradation and Stability, 69, 297-306, 2000.
- BAUER, DR. II – Interpreting Weathering Acceleration Factores for Automotive Coating Using Exposure Models, Polymer Degradation and Stability 69, 307-316, 2000.

BLAIS, P.; DAY, M.; WILES, D. M., Photochemical Degradation of Poly(ethylene Terephthalate). IV. Surface Changes – Journal of applied Polymer Science, 17, 1895–1900, 1973.

CARLSSON, D. J. and WILES, D. M., The Photooxidative Degradation of Polypropylene, Part I. Photooxidation and Photoinitiation Processes. J. Macromol. Sci. - Ver. Macromol. Chem., 14, 65-106, 1976.

DAY, M.; WILES, D. M., Photochemical Degradation of Poly(ethylene Terephthalate). I. Irradiation Experiments with the Xenon and Carbon Arc – Journal of applied Polymer Science, 16, 175-189, 1972.

DAY, M.; WILES, D. M., Photochemical Degradation of Poly(ethylene Terephthalate). II. Effect of Wavelength and Environment on the Decomposition Process – Journal of applied Polymer Science, 16, 175-189, 1972.

DAY, M.; WILES, D. M., Photochemical Degradation of Poly(ethylene Terephthalate). III. Determination of Decomposition Products and Reaction Mechanism – Journal of applied Polymer Science, 16, 75-189, 1972.

DUVALL, D. E., Environmental Degradation of PET and its Potential Effect on Long-Term Mechanical Properties of Oriented PET Products, Polym-Plast. Technol. Eng., 34, 227-242, 1995.

FECHINE, G. J. M., Foto-degradação de Termoplásticos Semi-Cristalinos, Universidade Federal da Paraíba, Dissertação de Mestrado, 1998.

FISCHER, R. M.; MURRAY, W.P.; KETOLA, W. D.; I - Thermal Variability in Outdoor Exposure Tests, Progress in Organic Coatings, 19, 151-163, 1991.

FISCHER, R. M.; MURRAY, W.P.; KETOLA, W. D.; II - Inherent Variability in Accelerated Weathering Devices, 19, 165 -179, 1991.

KACZMAREK, H.; Changes to Polymer Morphology Caused by U.V. Irradiation: 1. Surface Demange, Polymer, 37, 189-194, 1996.

MARTIN, J. W., CHIN, J. W., BYRD, W. E., EMBREE, E. AND KRAFT, K. M., Na Integrating Sphere-based Ultraviolet Exposure Chamber Desing for the Photodegradation of Polymeric Materials, Polymer Degradation and Stability, 63, 297-304, 1999.

PETHRICK, R. A., Polymers in Extreme Environments, Plastics, Rubber and Composites Processing and Applications, 24, 167-173, 1995.

RABEK, J. F., Polymer Photodegradation, Chapman & Hall, London, 1995.

RABELLO, M. S. e WHITE, J. R., The role of physical structure and morphology in the photodegradation behaviour of polypropylene, Polymer Degradation e Stability, 56, 55-73, 1997.

RABELLO, M. S.; Notas de Aula do Curso de Mestrado em Engenharia Química, UFPB, 1998.

RIBEIRO, F. A .;**NETO, M. J. S. F.;** **HEMAIS, C. A.;** A Introdução de Catalisadores Metalocênicos como Estratégia Competitiva da Indústria de Termoplásticos, Polimeros : Ciência e Tecnologia, Vol Jul/Set, 53-62, 1997.

ROSA, D. dos Santos; **AGNELLI, J. A. M.;** **VOLPONI, J. E.;** **MEI, L. H.**
I. Metodologia para Mapeamento de Microclimas – Aspectos Relevantes na Avaliação do Desempenho de Produtos Plásticos. I SEDEMAT, Fortaleza – 1997.

SCHEIRS, J. & GARDETTE, J., Photo-oxidação and Photolysis of Poly(Ethylene Naphtalate), Polym. Degrad.Stab, 56, 339-350, 1997.

SCOTT, J. L., “Seasonal Variations-Nemesis of Repeatable/Reproducible Accelerated Outdoor Durability Tests?”, Journal of Coatings Technology, 49, 45, 1977.

SILVA, M. A.; **PAOLI, M. A.,** Reprocessamento de PET por Extrusão. IV Congresso Brasileiro de Polimeros – Salvador BA, 137 – 1997.

VAUGHAM, A . S.; **STEVENS, G. C.;** On Radiation Effects in Poly(ethylene terephthalate: a Comparison with Poly(Ether Ether Ketone), Polymer, 36, 1541 – 1547, 1995.

WERNSTAHL, K. M. and CARLSSON, B., Durability Assessment of Automotive Coatings – Design and Evaluation of Accelerated Tests, *Journal of Coatings Technology*, 69, 69- 75, 1997.

ANEXO

Tabela 1 – Efeito do tempo de exposição no alongamento máximo dos filmes de várias espessura expostos naturalmente

Tempo (Horas)	100 μ m		36 μ m		12 μ m	
	Along (%)	Desvio padrão	Along (%)	Desvio padrão	Along (%)	Desvio padrão
0	5.29	0.35	80	8.26	64.93	16.24
84	-	-	-	-	50.27	8.84
168	4.77	0.23	89.78	6.30	43.33	6.07
264	4.71	0.43	13.34	4.19	5.68	2.91
336	4.49	0.20	4.69	0.9	2.47	0.68
420	4.74	0.09	2.95	0.34	0	0
672	4.49	0.32	3.34	1.15		
1008	4.34	0.49	1.51	0.52		
1176	-	-	1.21	0.15		
1356	4.05	0.63	0	0		
1536	3.32	0.50				
1872	4.31	0.23				
2004	4.12	0.18				
3096	4.10	0.31				

Tabela 2 - Efeito do tempo de exposição no alongamento máximo dos filmes de várias espessura expostos artificialmente

Tempo (Horas)	100 μm		Tempo (Horas)	36 μm		Tempo (Horas)	12 μm	
	Along (%)	Desvio Padrão		Along (%)	Desvio Padrão		Along (%)	Desvio Padrão
0	5.29	0.35	0	80.00	8.26	0	64.93	16.24
73.44	4.76	0.20	33.25	113.26	1.48	12	153.64	18.04
134.46	4.70	0.20	61.02	123.62	6.29	24	155.16	5.22
178.46	4.73	0.25	94.57	123.52	17.34	36	140.61	17.28
230.46	4.80	0.23	172.76	83.89	9.31	48	143.23	28.59
278.46	4.56	0.19	194.19	99.62	1.63	62.3	132.66	10.80
365.57	7.52	3.03	219.74	92.83	15.70	86.3	124.25	9.64
413.57	4.95	0.45	220.76	87.98	6.87	110.3	136.74	14.12
465.57	4.59	0.41	297.63	40.86	15.89	134.3	156.65	10.95
509.57	4.73	0.41	341.63	31.76	18.76	158.49	127.90	16.90
570.59	4.81	0.72	392.20	14.28	11.92	209.13	109.00	15.02
670.83	4.91	1.06	442.85	3.70	0.21	255.76	39.23	11.89
991.82	4.59	0.70	535.95	2.86	0.18	285.71	28.94	11.38
1505.96	2.95	0.21	670.83	1.98	0.19	380.10	9.72	3.22
-	-	-	833.73	1.82	-	1198.71	0.00	-

Tabela 3 - Efeito do tempo de exposição na resistência à tração dos filmes de várias espessura expostos naturalmente

Tempo (Horas)	100 μm		36 μm		12 μm	
	RT (MPa)	Desvio Padrão	RT (MPa)	Desvio Padrão	RT (MPa)	Desvio Padrão
0	56.03	0.83	187.90	10.01	164.47	18.96
84	-	-	-	-	180.35	15.37
168	56.32	1.77	116.86	4.32	129.30	4.30
264	60.65	2.09	99.84	5.68	97.54	8.24
336	56.67	1.95	96.63	5.50	69.42	16.94
420	54.76	1.85	79.10	5.26		
672	53.70	1.93	54.12	9.46		
1008	48.73	7.73	30.21	6.95		
1176	-	-	24.20	4.68		
1356	46.95	5.21				
1536	43.55	6.28				
1872	20.86	1.20				
2004	47.26	1.91				
3096	49.09	2.44				

Tabela 4 - Efeito do tempo de exposição na resistência à tração dos filmes de várias espessura expostos artificialmente

Tempo (Horas)	100 μ m		Tempo (Horas)	36 μ m		Tempo (Horas)	12 μ m	
	RT (MPa)	Desvio Padrão		RT (MPa)	Desvio Padrão		RT (MPa)	Desvio Padrão
0	56.03	0.83	0	187.90	10.01	0	164.47	18.96
73.44	63.85	2.15	33.25	142.23	4.35	12	153.64	18.04
134.46	57.19	1.27	61.02	149.78	6.64	24	155.16	5.22
178.46	62.06	3.27	94.57	137.66	5.90	36	140.61	17.28
230.46	61.63	1.91	172.76	122.06	4.37	48	143.23	28.59
278.46	56.55	3.06	194.19	127.30	3.75	62.3	132.66	10.80
365.57	55.78	2.65	219.74	118.26	4.00	86.3	124.25	9.64
413.57	52.60	3.31	220.76	121.16	2.26	110.3	136.74	14.12
465.57	51.51	2.56	297.63	106.66	1.80	134.3	156.65	10.95
509.57	51.2	1.25	341.63	104.32	2.72	158.49	127.90	16.90
570.59	49.95	2.40	392.20	104.32	3.33	209.13	109.00	15.02
670.83	12.19	18.42	442.85	23.18	13.92	255.76	28.74	31.22
991.82	12.89	12.47	535.95	19.68	10.01	285.71	27.23	14.44
1505.96	9.27	9.52	670.83	13.77	13.60	380.10	25.07	14.57
-	-	-	833.73	12.55	8.53	1198.71	0.00	-

Tabela 6 – Efeito do tempo de exposição à radiação UV na taxa de grupos – COOH dos filmes de PET de várias espessuras expostos naturalmente

100 μ m		36 μ m		12 μ m	
Taxa de COOH x100	Tempo (Horas)	Taxa de COOH x100	Tempo (Horas)	Taxa de COOH x100	Tempo (Horas)
2,19	0	28,49	0	64,93	0
2,53	168	30,03	168	65,79	84
2,67	264	29,59	264	63,29	168
2,73	336	30,21	336	65,36	264
2,81	420	32,79	420	70,8	336
3,11	672	32,89	672	71,7	420
3,28	1008	34,72	1008	68,49	672
3,59	1356	36,63	1176	-	-
3,89	1536	38,46	1356	-	-
4,1	1872	39,06	1536	-	-
4,12	2004	-	-	-	-
4,97	3096	-	-	-	-

Tabela 7 – Efeito do tempo de exposição à radiação UV na taxa de grupos – COOH dos filmes de PET de várias espessuras expostos artificialmente

100 μ m		36 μ m		12 μ m	
Taxa de COOH x100	Tempo (Horas)	Taxa de COOH x100	Tempo (Horas)	Taxa de COOH x100	Tempo (Horas)
2,19	0	28,49	0	64,93	0
2,34	134,46	29,15	33,25	68,2	12
2,42	178,46	28,98	61,02	59,6	24
2,42	230,46	28,65	94,57	62,9	36
2,49	278,46	31,25	172,76	61,9	48
2,67	365,57	29,32	194,19	66,5	62,3
2,74	413,57	29,32	219,74	62,9	86,3
2,83	465,57	30,58	220,76	63,3	110,3
2,92	509,57	30,3	297,63	69,9	134,3
2,92	570,59	30,67	341,63	64,9	158,49
2,65	670,83	32,26	392,2	62,5	209,13
3,27	991,82	31,25	442,85	65,2	255,76
3,82	1505,96	32,15	535,95	61,8	285,71
-	-	32,47	670,83	72	380,16
-	-	35,09	833,73	75,8	1198,71

Tabela 8 – Comparação do efeito do tipo de exposição na taxa de grupos –COOH dos filmes de PET de 12 μ m

Exposição Natural		Exposição Artificial	
Tempo (Horas)	Taxa de (-COOH) x100	Tempo (Horas)	Taxa de (-COOH) x100
0	64,93	0	64,93
84	65,79	12	68,2
168	63,29	24	59,6
264	65,36	36	62,9
336	70,8	48	61,9
420	71,7	62,3	66,5
672	68,49	86,3	62,9
-	-	110,3	63,3
-	-	134,3	69,9
-	-	158,49	64,9
-	-	209,13	62,5
-	-	255,76	65,2
-	-	285,71	61,8
-	-	380,16	72
-	-	1198,71	75,8

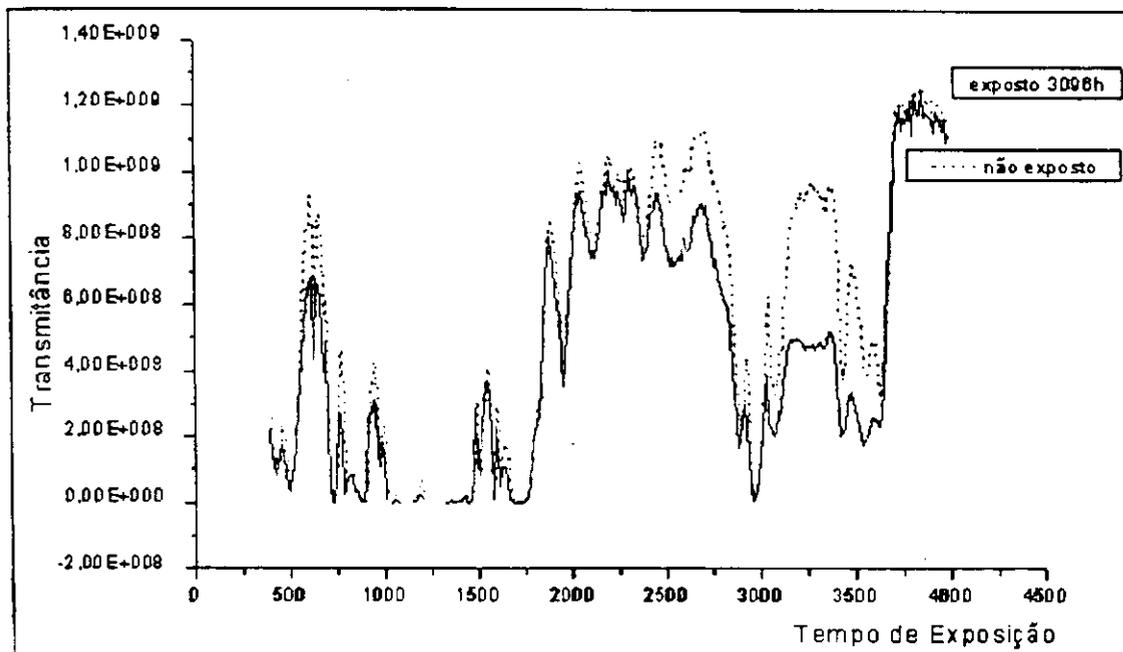


Figura 25: Espectros de absorção no IV do filmes de PET de 100µm não exposto e exposto naturalmente por 3096h.

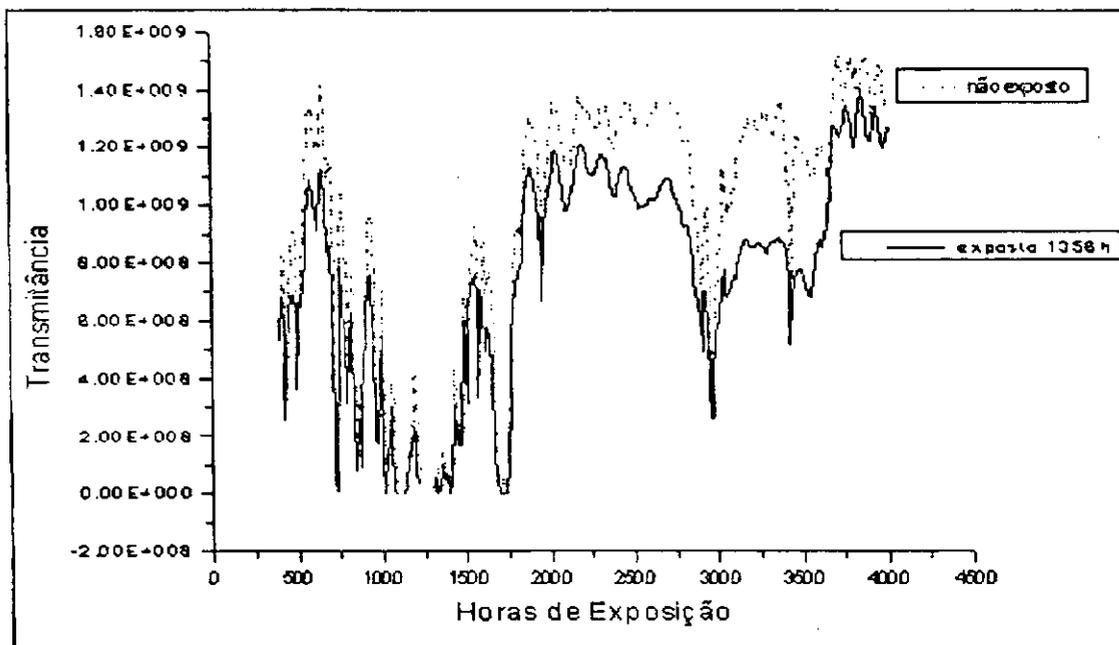


Figura 26: Espectros de absorção no IV do filmes de PET de 36µm não exposto e exposto naturalmente por 1356h.

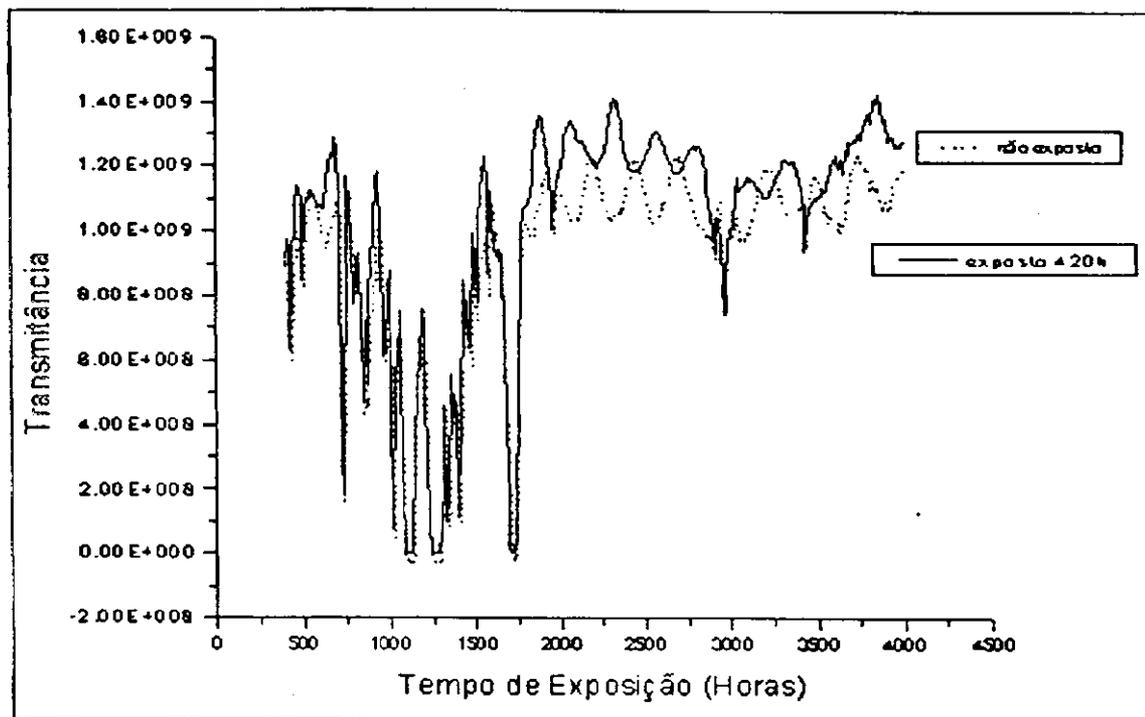


Figura 27: Espectros de absorção no IV do filmes de PET de 12µm não exposto e exposto naturalmente por 420h.

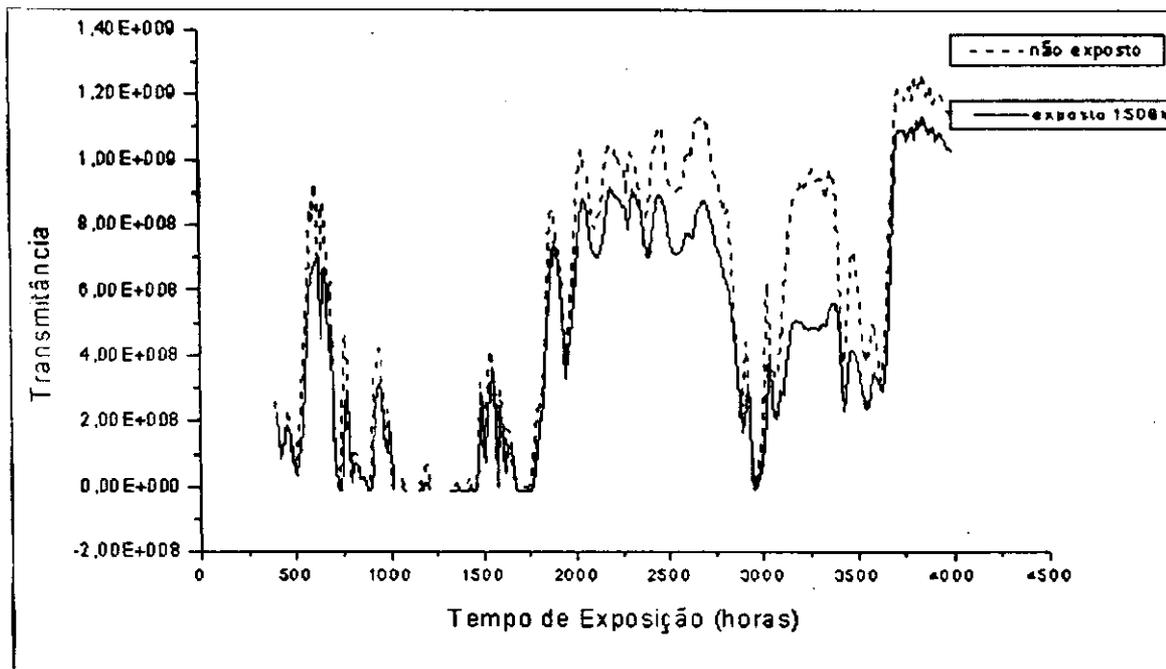


Figura 28: Espectros de absorção no IV do filmes de PET de 100µm não exposto e exposto artificialmente por 1506h.

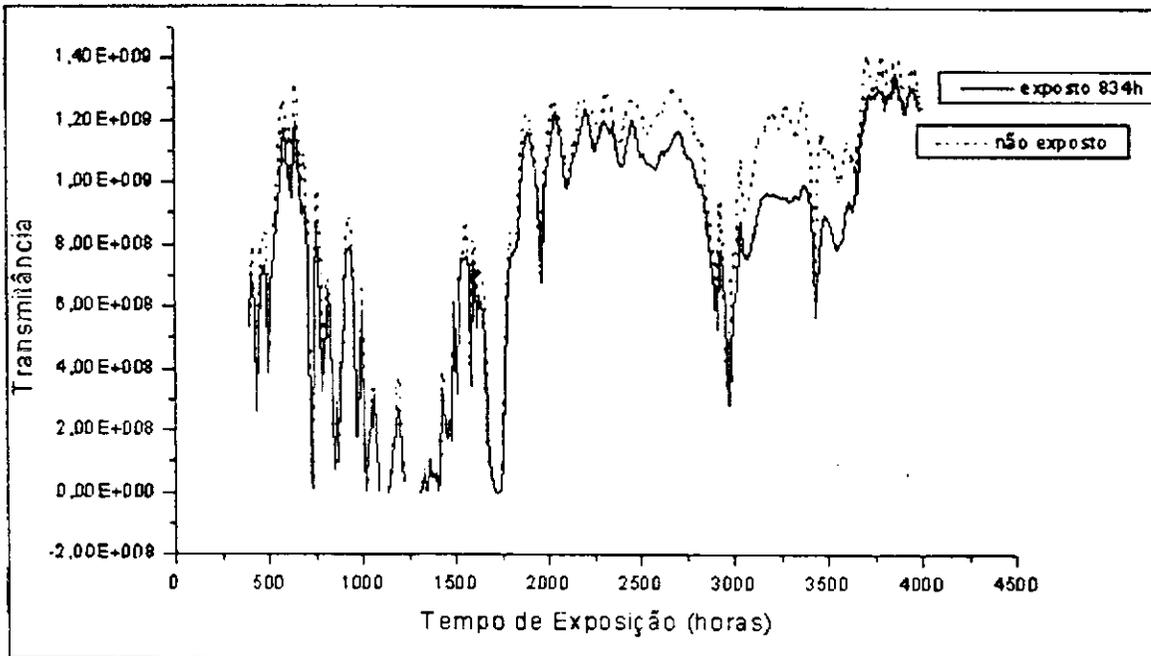


Figura 29: Espectros de absorção no IV do filmes de PET de 36µm não exposto e exposto artificialmente por 834h.

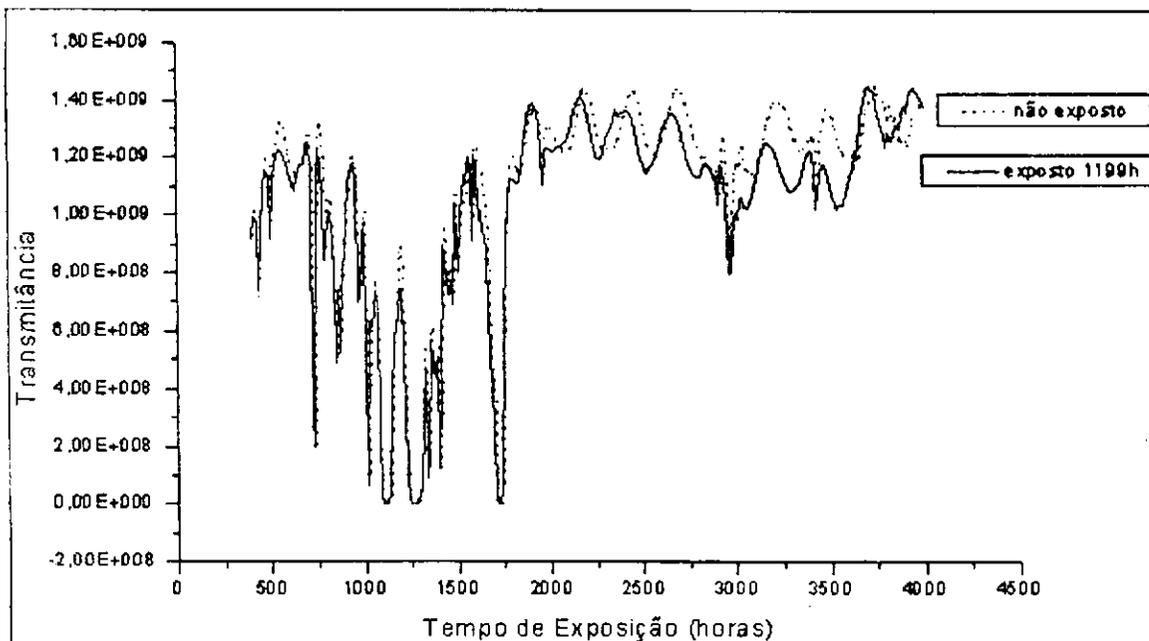


Figura 30: Espectros de absorção no IV do filmes de PET de 12µm não exposto e exposto artificialmente por 1199h.