

2 Revisão Bibliográfica

2.1. Mecanismos de degradação

Existem várias formas de abordar a degradação de polímeros, entre elas temos as seguintes estratégias^[7]:

- Pelos *tipos de reações químicas que ocorrem no início e durante a degradação*: cisão (ou quebra) de ligações na cadeia principal ou em grupos laterais, reticulação, eliminação ou substituição de cadeias laterais, reações intramoleculares, auto-oxidação e despolimerização.
- Pelo processo de *iniciação dessas reações*: térmico, fotoquímico, mecânico, por radiação de alta energia, químico, por tensões mecânicas (ou *stress-cracking*) e por biodegradação.

Qualquer que seja a forma de degradação ou o tipo de classificação, a primeira etapa da degradação, ou seja, a iniciação, sempre está relacionada ao rompimento de uma ligação química covalente, seja ela na cadeia principal ou em cadeia lateral. Esse rompimento vai gerar espécies reativas que serão responsáveis pela propagação do processo. Essas espécies reativas são, na maioria dos casos, radicais livres. A geração dessas espécies, ou seja, a iniciação pode ser causada por calor, luz, radiação de alta energia, tensão mecânica e ataque químico ou biológico, entre outros. Todas essas formas de iniciação implicam em fornecer energia para o rompimento de uma ou mais ligações químicas.

Alguns exemplos das faixas de energias das ligações químicas mais comuns em polímeros comerciais são mostrados na Tabela 2.

Tabela 1 Alguns exemplos de energias de ligações químicas^[8]. (* para C primário)

Ligação	Energia / kJ mol ⁻¹
C-C	347
C-Cl	340
C-F	486
C-H*	431
C-O	358
O-CO	460
C=O(cetona)	745

2.1.1. Reações de degradação

Qualquer que seja a forma de degradação ou o tipo de classificação, a primeira etapa da degradação, ou seja a iniciação, sempre está relacionada ao rompimento de uma ligação química covalente, seja ela na cadeia principal ou em cadeia lateral. Este rompimento vai gerar espécies reativas que serão responsáveis pela propagação do processo. Estas espécies reativas são, na maioria dos casos, radicais livres.

2.1.1.1. Cisão de cadeias^[7]

A cisão (lisis em grego) de cadeias ou o rompimento de uma ligação química ocorrerá quando a energia localizada nessa determinada ligação química for superior à energia da ligação. Essa energia pode ser fornecida de diferentes formas: luz (fotólise), radiação gama (radiólise), calor (termólise) ou cisalhamento (rompimento mecânico).

A fotólise (foto + lisis) é o rompimento de ligação química por reação fotoquímica causada por absorção de luz, com energia correspondente a uma transição eletrônica, ou por transferência de energia de um sensibilizador em seu estado excitado.

A radiólise (radio + lisis) ocorre por rompimento de ligações químicas devido à radiação de alta energia. Não é específica e ocorre de forma totalmente aleatória.

A termólise (termo + lisis) consiste no rompimento de ligação química por efeito térmico. A energia da ligação dependerá, por exemplo, do número de ramificações do polímero, do tipo de substituintes ao longo da cadeia polimérica, da estereoregularidade, da existência ou não de defeitos originados da polimerização, entre outros. Depende também da forma como essa energia se propaga ao longo da cadeia polimérica, podendo ocorrer mesmo à temperatura ambiente.

A cisão mecânica de ligações químicas pode ocorrer em polímeros, quando esses são submetidos a um esforço de cisalhamento. Poderia ser chamada de mecanólise ou triboquímica.

Dependendo da forma como a degradação se inicia, a cisão das ligações C-C pode ser homolítica ou heterolítica, Figura 12. A cisão homolítica corresponde à quebra da ligação covalente com um elétron permanecendo ligado a cada fragmento, formando dois radicais livres. Na cisão heterolítica o par de elétrons fica ligado a um dos fragmentos (que terá carga negativa por ter excesso de elétrons e será um ânion) e o outro fragmento ficará deficiente de elétrons (e terá carga positiva e será um cátion),

O mais comumente observado é a cisão homolítica, que gera macro radicais. No exemplo para o polietileno na Figura 12, serão radicais alquila. A cisão heterolítica ocorre em algumas situações onde o material polimérico está exposto a energias muito superiores à energia de ligação e se produzem íons (cátions e ânions) e íons radicais. Esse tipo de reação ocorre na radiólise, por exemplo.

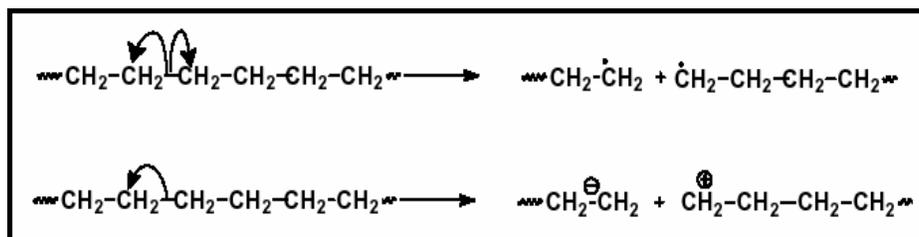


Figura 1 - Cisão de ligação C-C: homolítica ou heterolítica. As flechas são apenas ilustrativas e representam a transferência de um elétron, como discutido no texto.

2.1.1.2. Degradação sem cisão de cadeias^[7]

Nesse tipo de reação de degradação ocorre o rompimento da ligação do carbono da cadeia principal com um substituinte (uma ligação -C-R), seguida da quebra de uma ligação C-H e formação de uma ligação dupla C=C, Figura 13.

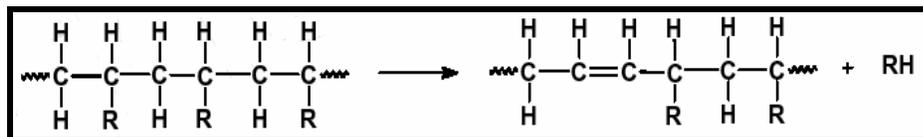


Figura 2 - Mecanismo de degradação sem o rompimento de ligação C-C na cadeia principal.

Essa reação também pode ser chamada de reação de eliminação. Dessa forma, não se observa uma redução da massa molar média do polímero, mas uma mudança acentuada em suas propriedades químicas e físicas. A reação é autocatalítica e se propaga formando uma seqüência de ligações duplas conjugadas. O efeito macroscópico mais evidente é a formação de cor.

A ligação dupla C=C isolada não absorve luz na região do visível, mas a propagação dessa reação de degradação provocará a formação gradual de seqüências de ligações duplas conjugadas. A energia dessa transição eletrônica * vai se deslocando para valores menores (ou seja, comprimentos de onda maiores) à medida que o número de ligações duplas conjugadas aumenta. A partir de 4 ligações C=C conjugadas a absorção já ocorre na região do ultravioleta e acima de oito na região do visível.

Esse tipo de mecanismo ocorre com o poli(cloreto de vinila), PVC, que adquire uma coloração avermelhada em função do tempo de degradação. No caso específico do PVC, a degradação ocorre com a liberação de HCl, que catalisa o processo de degradação, Figura 14.

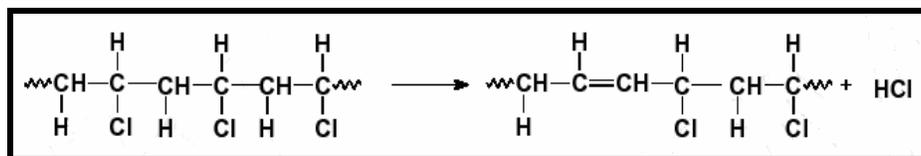


Figura 3 - Mecanismo de degradação sem rompimento de cadeia para o poli(cloreto de vinila).

A presença de diversos tipos de defeitos de polimerização na cadeia do PVC gera posições com ligações C-Cl mais fracas do que as ligações usuais ao longo da cadeia, Figura 15. Isso ocorre devido à existência de grupos em sua vizinhança diferentes daqueles esperados para uma polimerização regular cabeça-cauda, à presença de instaurações terminais, ou no meio da cadeia, e a produtos de oxidação resultantes de contaminação do reator com oxigênio.

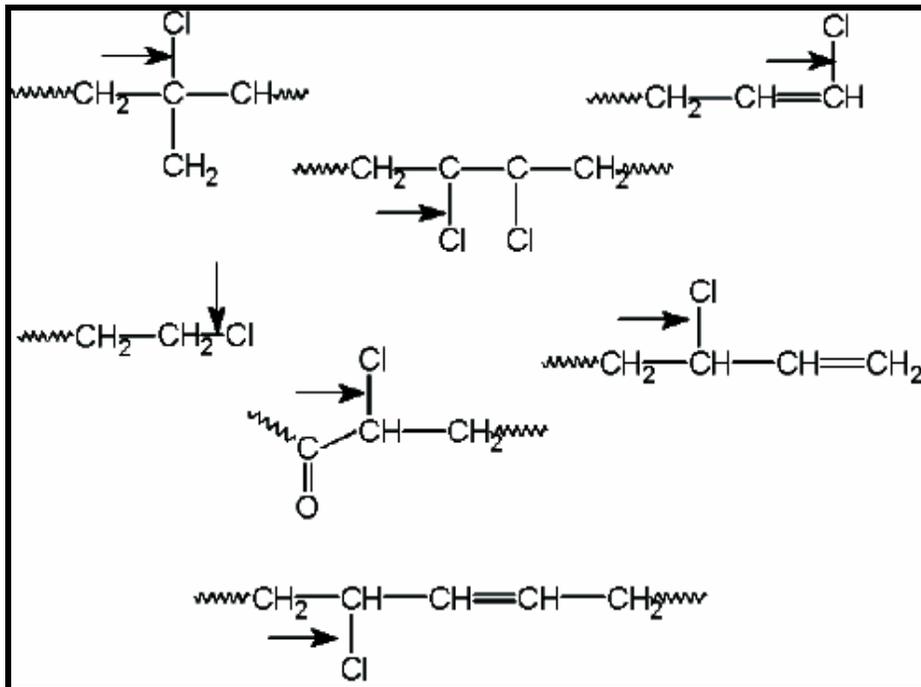


Figura 4 - Tipos de defeitos mais comumente encontrados em PVC, dependendo do processo de polimerização. As flechas indicam as ligações C-Cl mais fáceis de serem rompidas.

A quebra homolítica das ligações C-Cl gera radicais cloro que poderão abstrair hidrogênio de uma outra posição da mesma cadeia polimérica ou de outra cadeia polimérica, gerando HCl e um macro radical alquila adjacente a uma ligação C-Cl. Esse macro radical vai se rearranjar liberando um novo radical cloro e formando uma ligação dupla C=C, Figura 16. Assim a degradação do PVC é um processo autocatalítico que libera um composto altamente tóxico e corrosivo, o ácido clorídrico. Por essa razão os equipamentos usados para processar PVC têm que ter um tratamento anticorrosivo na parte que fica em contato com o termoplástico fundido.

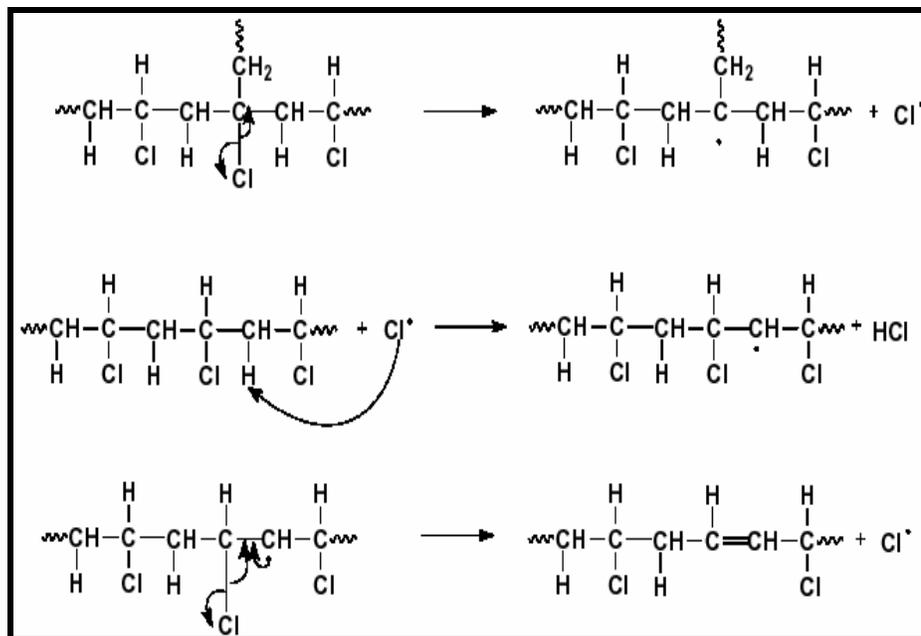


Figura 5 - Processo auto-catalítico na degradação do poli(cloreto de vinila). As flechas são apenas ilustrativas e representam a transferência de um elétron de uma ligação à outra.

2.1.1.3. Auto-oxidação

A molécula do oxigênio é uma espécie química altamente reativa. Segundo o modelo de Orbitais Moleculares, ela possui dois elétrons desemparelhados em um orbital de sua camada mais externa, chamado de orbital antiligante. Dessa maneira, do ponto de vista da reatividade química, o oxigênio se comporta como um diradical. Tendo dois elétrons não compartilhados, pode-se esperar que o oxigênio reaja espontaneamente e muito rapidamente com qualquer radical livre que houver no meio, formando um radical peroxila.

A auto-oxidação de polímeros é um processo auto-catalítico. Como outros processos auto-catalíticos, ele ocorre em três etapas: iniciação, propagação e terminação. A iniciação pode ocorrer a partir de defeitos na cadeia polimérica ou contaminações geradas no processo de polimerização. Obviamente só ocorre na presença de O_2 . Iniciará a partir da reação de um radical alquila com o O_2 , formando o primeiro radical peroxila. Como discutido nas seções anteriores, é necessário que ocorra uma cisão homolítica de uma ligação química na cadeia polimérica ou em um grupo lateral, para que se forme esse primeiro macroradical alquila. O radical peroxila poderá se formar

tanto na extremidade da cadeia como no meio da macromolécula, Figura 17. A presença de carbonos terciários levará a uma maior formação de radicais peroxila no meio da cadeia polimérica.

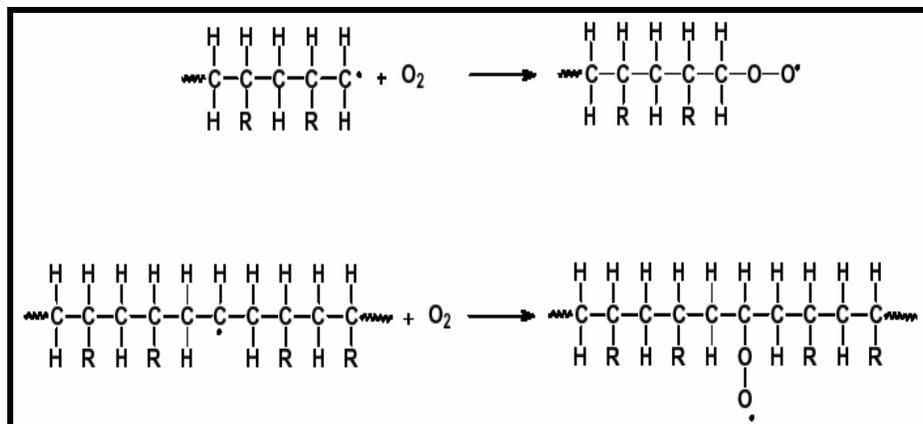


Figura 6 - Reação de oxigênio com macroradicais alquila, formando radicais peroxila na extremidade ou no meio na cadeia polimérica.

Na etapa de propagação, o macroradical peroxila (representado por R'-O-O) reagirá com outra cadeia ou outro segmento da mesma cadeia polimérica, abstraindo um hidrogênio, formando um hidroperóxido e um novo macroradical alquila, Figura 18.

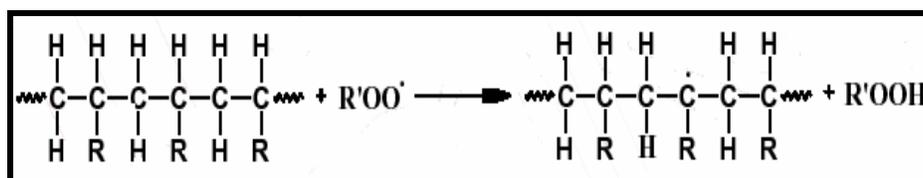


Figura 7 - Reação do macroradical peroxila com uma cadeia polimérica, formando um novo macroradical alquila e um peróxido. R' representa aqui uma macromolécula

2.1.1.4. Despolimerização

A despolimerização ocorre em polímeros com substituintes em um dos carbonos das unidades monoméricas repetitivas. É o processo de degradação que gera como produto principal o monômero que deu origem ao polímero específico que está se degradando. Essa reação pode ser também classificada como a reação inversa ao processo de polimerização.

2.1.2. Iniciação das reações de degradação [7]

Durante a sua produção, processamento e uso, os materiais poliméricos estão expostos a diversos tipos de intemperismos que iniciam as reações de degradação discutidas nos parágrafos anteriores. Algumas formas de iniciar as reações de degradação ocorrem sempre de maneira associada e serão discutidas nos parágrafos seguintes. Por exemplo, a degradação mecânica que ocorre durante o processamento está associada ao processo de aquecimento que provoca a fusão ou o amolecimento do polímero tornando-o mais fluido. O mesmo ocorre quando uma contaminação química inicia um processo de degradação depois de ter sido ativada por irradiação com luz ou por aquecimento. Já o *stress-cracking* é intrinsecamente um processo de degradação resultante da associação de diversos fatores.

2.1.2.1. Mecânica e termo-mecânica

A iniciação da degradação de polímeros por esforço mecânico, ou por aplicação de uma tensão mecânica, tem um sentido bastante amplo, pois compreende desde os fenômenos de fratura e de processamento, até as modificações químicas induzidas pela tensão mecânica ou por cisalhamento combinado com reação química (como ocorre na extrusão reativa). Na fratura a frio, o material é submetido apenas à tensão mecânica. No processamento, o esforço mecânico é aplicado ao mesmo tempo que o aquecimento, ou seja é aplicado ao polímero amolecido ou fundido. Na extrusão reativa, associam-se o aquecimento, a tensão mecânica e um reagente químico. Assim, é conveniente discutir cada um desses tipos de degradação mecânica separadamente para se poder entender melhor o processo, já que a resposta de um polímero à aplicação de uma tensão mecânica dependerá da sua estrutura química, das interações intermoleculares, do tempo de aplicação da tensão, da temperatura e da história de processamento do polímero.

2.1.2.2. Química, foto-química, termoquímica.

A degradação iniciada por agentes químicos aparentemente só poderia ocorrer em situações muito específicas onde o polímero estivesse exposto a um agente químico agressivo. No entanto, isso não corresponde à realidade

porque todo e qualquer tipo de polímero produzido em escala industrial possui algum tipo de contaminante que pode iniciar a degradação por ataque químico. Esses contaminantes podem ser resíduos de catalisador ou de iniciador, impurezas do monômero ou aditivos, entre outros. Alguns desses contaminantes não são reativos em atmosfera inerte e no escuro, mas quando expostos à luz, na presença de oxigênio, se tornam eficientes pró-degradantes. Em outros casos, o material polimérico é usado em contato com outros materiais, metais, por exemplo, que aparentemente são inertes, mas que podem ser quimicamente ativados por aquecimento. Dessa forma, a degradação química também precisa ser inicialmente classificada de duas maneiras: devida a agentes externos de ataque químico e devida a agentes químicos internos ao polímero. Como ressaltado acima, muitos desses contaminantes serão ativados na presença de luz e/ou de calor, por isso se utilizam os termos “foto e química” e “termo e química”.

2.1.2.3. Stress-cracking

A degradação conhecida hoje como “*Environmental stress-cracking*”, ESC, envolve certas controvérsias. Ela é definida por Jansen^[10] como “um fenômeno no qual um polímero é degradado por um agente químico enquanto está sob o efeito de uma tensão mecânica”, enquanto Alsteadt^[11] a define como “ação simultânea da tensão e do contato com um fluido específico”. A primeira definição especifica a ação do agente químico, enquanto a segunda fala somente do contato com o fluido, que pode causar um efeito plastificante localizado. De qualquer forma, a própria definição do fenômeno indica que ele é um processo de degradação associando dois efeitos: tensão mecânica e contato com um fluido. Atualmente acredita-se que mais de 15 % de todos os problemas de falhas em peças poliméricas sejam causados por *stress-cracking*.

Quando se começou a produzir embalagens para óleos vegetais em garrafas de PVC processadas por extrusão e sopro, observou-se que as garrafas apresentavam falhas prematuras nas regiões onde ocorrem tensões residuais, ou seja, na borda inferior das mesmas. Essa tensão residual é causada pelo fechamento do molde depois do sopro do *parison*. Nessa época começou-se a utilizar o poli(metacrilato de metila-co-butadieno-co-estireno), MBS, como modificador de impacto do PVC e também para melhorar a

resistência do PVC a um fenômeno, chamado na época, de “*oil-stress-craze*” [12]. Nesse caso os ensaios eram feitos aplicando uma tensão fixa a um corpo de prova imerso em óleo vegetal ou soluções aquosas de detergentes comerciais. Atualmente, essa degradação é classificada como *stress-cracking*.

Deve-se deixar bem claro que, no caso do *stress-cracking*, o efeito do fluido não é de causar um ataque químico ao polímero. No *stress-cracking* o fluido é preferencialmente adsorvido nos sítios do polímero sob alta tensão dilatacional, tais como: sítios com tensão residual resultante do processamento, regiões de fibrilamento (*craze*) ou a extremidade de uma trinca. Após ser adsorvido, esse fluido diminuirá as interações entre as cadeias poliméricas, causando um efeito localizado de plastificação ou de desentrelaçamento das cadeias. Nessa microregião plastificada ocorrerá uma concentração da tensão, provocando uma propagação de trinca. A propagação, com o aumento da fissura, favorecerá a adsorção de mais fluido nessa região e o efeito será lenta e gradualmente intensificado até se formar uma fratura ou uma falha. Esse processo é esquematizado na Figura 19.

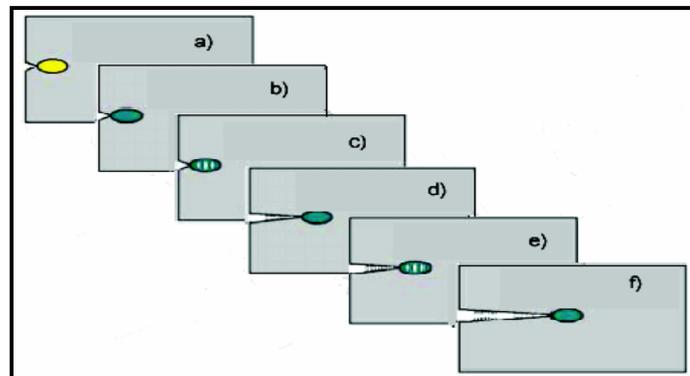


Figura 8 - Esquema seqüencial do processo de *stress-cracking*: a) ocorre um ponto localizado de tensão, b) o fluido é adsorvido neste ponto, c) ocorre a formação de fibrilamento (*crazes*) neste sítio plastificado, d) forma-se uma fissura superficial e mais líquido é adsorvido nesta fissura, e) ocorre a formação de fibrilamento em um sítio plastificado mais interno e f) o processo de crescimento da fissura continua [7].

2.1.3.

Ensaio e métodos dos processos de degradação

Como já se viu nos itens anteriores, cada tipo de material polimérico poderá sofrer diferentes reações de degradação, dependendo da sua

estrutura química, do seu modo de processamento e da sua forma de uso. Portanto, antes de se iniciar a produção de um produto polimérico é necessário saber (ou simular) o seu comportamento, do ponto de vista da estabilidade, nas condições em que será usado. Para se poder avaliar essa estabilidade, ou mesmo avaliar a eficiência de determinados componentes de uma formulação, é necessário submeter o material a ensaios que simulem as condições de uso às quais ele estaria exposto durante a sua vida útil. Esses ensaios podem ser feitos em estações de exposição ambiental (envelhecimento ambiental) ou em laboratório (envelhecimento acelerado). Também podem ser feitos ensaios para verificar o efeito das diversas etapas de processamento na estabilidade dos polímeros.

Para o envelhecimento ambiental, expõe-se o material ao intemperismo em estações ambientais localizadas em regiões geográficas com diferentes condições climáticas. No entanto, um teste desse tipo normalmente é muito demorado e, como consequência, de alto custo. Para evitar esse tipo de problema, costumam-se fazer ensaios de envelhecimento acelerado em equipamentos que simulam o intemperismo, o uso ou o processamento. Alguns segmentos da indústria de polímeros possuem ensaios específicos para seus produtos, como é o caso da indústria automotiva e as de cabos elétricos e de pneumáticos. Os resultados dão apenas uma idéia relativa da estabilidade, mas são extremamente úteis para se ganhar tempo antes de programar um envelhecimento natural. De um modo geral, os testes de envelhecimento acelerado não substituem os testes de campo.

Também existem ensaios rápidos de laboratório que são usados para experimentos comparativos. Esses ensaios não fornecem resultados para avaliar a durabilidade absoluta de um produto polimérico, mas são excelentes para comparar diferentes formulações.

Tanto nos ensaios de envelhecimento ambiental como nos de envelhecimento acelerado, é necessário dispor de uma metodologia para acompanhar e avaliar as mudanças químicas que ocorrem no polímero em função do tempo de exposição às condições de envelhecimento. A metodologia escolhida vai depender somente do tipo de efeito que se quer acompanhar. Portanto, pode ir desde a simples observação visual até o uso das técnicas de laboratório mais sofisticadas.

Há muitos métodos descritos na literatura para caracterizar polímeros e para seguir as suas reações de degradação. Assim, uma vez definido o método de ensaio que será usado para simular o envelhecimento do material

polimérico, é necessário definir o método instrumental que será usado para acompanhar as reações químicas que estão ocorrendo com o polímero ou com os aditivos. Os métodos instrumentais mais usuais de detecção ou acompanhamento de processos da degradação ou dos produtos da degradação serão discutidos a seguir.

2.1.3.1.

Métodos de acompanhamento por processos térmicos

Os principais métodos térmicos usados em estudos de degradação são a termogravimetria, TGA, e a calorimetria diferencial de varredura, DSC^[13].

A termogravimetria consiste basicamente em uma balança de alta precisão associada a um forno, no qual se pode controlar a taxa de aquecimento (em geral de 10 °C por minuto) ou manter a temperatura constante. Registra-se a variação de massa durante o aquecimento. A atmosfera à qual a amostra está submetida também pode ser controlada. As possibilidades são atmosferas inertes, geralmente nitrogênio ou argônio, ou atmosferas oxidantes, geralmente ar sintético ou oxigênio. O que se mede é a variação de massa (perda ou ganho) em função da temperatura (com rampa de aquecimento) ou do tempo (medida isotérmica).

As reações de degradação que ocorrerem com formação de voláteis provocarão uma perda de massa e aquelas que ocorrerem com a formação de produtos ligados à cadeia polimérica (menos freqüentes) provocarão um aumento de massa. Os produtos voláteis serão arrastados para fora do sistema pelo gás de purga usado durante a medida. A variação de massa em função do tempo ou da temperatura é um registro da instabilidade térmica de um material. Geralmente se registra a temperatura de início de perda de massa (T_i), porém podem ocorrer diversos processos de perda de massa e teremos: T_1, T_2, \dots, T_n . As regiões de estabilidade do material em relação à temperatura aparecerão na curva na forma de patamares. Quanto mais baixa a temperatura de início de perda de massa, T_i , menor é a estabilidade de um material às condições do experimento. O formato da curva, a temperatura na qual ocorre o máximo de velocidade de perda de massa (chamada T_{max}) e a diferença entre T_i e T_{max} também são parâmetros utilizados para determinar a estabilidade térmica de um material. Na Figura 20 estão mostradas curvas de

TGA de vários polímeros, podendo-se verificar facilmente que eles iniciam a sua decomposição térmica em temperaturas diferentes.

Outro parâmetro que se pode determinar nas curvas de TGA é o teor de resíduos depois da degradação térmica. Podemos notar na Figura 20 que o teor de resíduos finais é maior para o PVC em relação aos outros polímeros. Notamos ainda que o PVC, diferentemente dos outros polímeros, apresenta claramente dois processos de perda de massa, mostrando que a sua degradação térmica ocorre em, pelo menos, duas etapas.

A primeira derivada da curva de perda de massa em relação ao tempo em função da temperatura ($dm/dt = f(T)$) dá informações a respeito do número de processos de perda de massa que estão ocorrendo e da temperatura em que elas ocorrem com a máxima velocidade, T_{max} . Essa curva indicará mais claramente a ocorrência de diversos processos de perda de massa e será vista posteriormente quando se fizer a caracterização do material dessa dissertação.

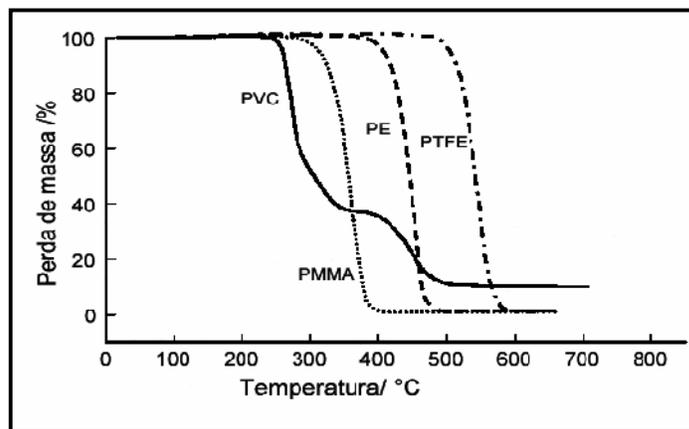


Figura 9 - Curvas de TGA para: poli(cloreto de vinila), poli(metacrilato de metila), polietileno e poli(tetrafluoretileno).

Já a calorimetria diferencial de varredura, DSC, é uma técnica utilizada para determinar a quantidade de calor absorvida ou emitida por um material durante o seu aquecimento, resfriamento ou a temperatura constante em função do tempo. Ou seja, pode-se determinar se estão ocorrendo processos exotérmicos ou endotérmicos. A partir desses dados, podem-se determinar as temperaturas onde ocorrem as transições de fase de primeira e de segunda ordem, típicas de polímeros. Transições como a fusão, são endotérmicas, ou seja, absorvem calor, e transições como a cristalização, são exotérmicas, ou seja, liberam calor. Ambas, em conjunto com a temperatura de transição vítrea,

são amplamente utilizadas para caracterização de materiais. As reações de degradação geralmente aparecem como processos exotérmicos.

Em alguns tipos de aparelhos de DSC se tem dois microcalorímetros gêmeos, cada um contém um sensor de temperatura e um sistema de aquecimento. A amostra e a referência são mantidas à mesma temperatura. Registra-se a diferença de energia fornecida aos dois calorímetros em função da temperatura ou do tempo (sistema PerkinElmer, compensação de potencia). No sistema DuPont (hoje TA Instruments), aquece-se a amostra e a referência e mede-se a diferença de temperatura entre elas, que é convertida em calor (sistema de fluxo de calor). Assim como no TGA, no DSC as medidas podem ser feitas sob diversas atmosferas. Usa-se ar sintético para estudar a oxidação. A vantagem do DSC sobre o TGA é que se podem detectar reações exotérmicas ou endotérmicas que ocorrem sem mudança de massa. A variação do grau de cristalinidade e a ocorrência de diferentes tipos de cristalitos são evidenciadas pela área sob o pico de cristalização e pelo aparecimento de novos picos de cristalização ou ombros no pico que já existia.

Uma das possibilidades interessantes do DSC é observar a ocorrência de reações químicas a temperaturas diferentes daquelas onde ocorre variação de massa (observada no TGA). Por exemplo, comparando os resultados obtidos com as duas técnicas pode-se observar a diferença de temperatura entre o início da perda de massa, evidenciada no TGA, e o início das reações de oxidação, evidenciadas pela liberação de calor característica da degradação oxidativa. Como a oxidação não ocorre com variação significativa de massa, o DSC dará informações mais precisas sobre a temperatura em que o processo ocorre.

Outra característica de polímeros que pode ser medida por DSC é o grau de cristalinidade. Essa variável é determinada a partir da medida do calor de fusão. Durante a degradação oxidativa formam-se grupos polares ligados à cadeia principal do polímero. A interação entre esses grupos provoca o efeito chamado de “quimicristalização”.

Uma síntese dos parâmetros que podem ser determinados por esses métodos é feita a seguir:

- TGA no modo isotérmico:
 - Período de indução para iniciar a perda de massa (t_i) na temperatura do experimento.
 - Perda de massa em um período específico de tempo
 - Tempo para decomposição de 50% da amostra (t_{50})

- TGA com variação de temperatura:
 - Temperatura de início de perda de massa, T_{onset} .
 - Temperatura onde ocorre o máximo de velocidade de perda de massa (T_{max})
 - Resíduo a uma temperatura específica (%)

- DSC
 - Temperaturas de transição de fase de primeira e de segunda ordem (temperatura de cristalização, de fusão e de transição vítrea, T_c , T_m e T_g , respectivamente).
 - Variação do grau de cristalinidade.
 - Temperatura de início da reação de degradação (oxidação se for feito em atmosfera oxidante).
 - Quantidade de calor liberado na reação de degradação (idem).
 - Tempo de indução para a reação de degradação oxidativa (OIT).

2.1.3.2. Métodos espectroscópicos ^[7]

A espectrofotometria de infravermelho (IR) é o método mais sensível e versátil para acompanhar modificações químicas em um material polimérico. Esse método detecta os movimentos vibracionais das ligações químicas do composto que está sendo analisado. Como cada grupo químico absorve a energia vibracional de um valor específico, é possível diferenciá-los pelo espectro de infravermelho. Além disso, a técnica fornece informações sobre as interações entre esses grupos químicos.

Conforme discutimos no item 2.1.1.3, as reações de oxidação levam à formação de diferentes grupos químicos ligados à cadeia polimérica, sendo os principais os hidroperóxidos e as cetonas. A vibração da ligação C=O de cetonas aparece no espectro de IR como uma banda intensa, em uma região onde a maioria dos polímeros não absorve, por volta de 1700 cm^{-1} . Pode-se acompanhar a oxidação de uma poliolefina medindo o espectro de IR em intervalos de tempo regulares de exposição ao processo de degradação. Podemos expor a amostra ao processo de envelhecimento, retirar amostras

periodicamente e medir o espectro IR. Também é possível usar um porta-amostra com um sistema de aquecimento e provocar a degradação térmica *in situ*, com o acompanhamento simultâneo do espectro de IR. Os espectrofotômetros interfaceados a computador podem ser programados para medir os espectros automaticamente a intervalos regulares de tempo.

Para acompanhar a degradação oxidativa por IR usa-se o índice de carbonila. O seu cálculo é simples e está baseado no fato que a absorbância é proporcional à concentração da espécie que absorve. Segundo a Lei de Beer tem-se:

$$\text{Abs} = \epsilon \cdot b \cdot c \quad \text{Equação 1}$$

$$\frac{\text{Abs}_{\text{C=O}}}{\text{Abs}_{\text{ref.}}} = \frac{[\text{C=O}] \cdot b \cdot \epsilon_{\text{C=O}}}{[\text{ref.}] \cdot b \cdot \epsilon_{\text{ref.}}} \quad \text{Equação 2}$$

$$\text{Abs}_{\text{C=O}} = K[\text{C=O}] \quad \text{Equação 3}$$

em que:

ϵ = coeficiente de extinção molar

b = caminho óptico ou espessura da amostra

c = concentração da espécie responsável pela absorção.

Se relacionarmos a absorbância da espécie de interesse com a absorbância de uma banda referência, teremos a Equação 2. Como b é o mesmo para as duas bandas, os coeficientes de extinção são constantes, $\text{Abs}_{\text{ref.}}$ é constante e $c_{\text{ref.}}$ também é constante, podemos escrever a Equação 3, em que K representa todos esses valores constantes.

2.1.3.2.1. FTIR-ATR ^[7]

No caso de amostras opacas ou pigmentadas, não é possível medir o espectro por transmitância. Nesse caso, o espectro de infravermelho pode ser medido no modo refletância, usando a técnica de refletância total atenuada, ATR, ou refletância difusa. No caso do ATR, usa-se um acessório contendo um prisma que provoca a reflexão do feixe de infravermelho várias vezes sobre a superfície de dois filmes da amostra, colocados em cada face do prisma. A profundidade de penetração do feixe de luz infravermelha na amostra dependerá do ângulo do prisma e da faixa de número de onda que

se está medindo. Dessa forma, usando prismas com diferentes ângulos, é possível medir o espectro a diferentes profundidades a partir da superfície da amostra e discriminar a degradação superficial e a degradação do interior do filme. Esse acessório tem um custo muito inferior ao do espectrofotômetro, mas é de difícil operação pois é necessário ajustar com precisão o ângulo de incidência do feixe de luz na face oblíqua do prisma. É possível fazer medidas quantitativas, mas a precisão dos resultados vai depender muito da habilidade do operador na preparação da amostra e no ajuste do feixe de luz.

No espectro por refletância difusa, a medida é mais simples, porém é somente qualitativa, pois o grau de rugosidade da superfície da amostra irá afetar a reflexão do feixe de luz. A intensidade da reflexão vai depender do número de onda e a relação sinal/ruído dependerá do número de varreduras acumuladas na memória do computador acoplado ao espectrofotômetro.