

Modificações nas propriedades ópticas do Policarbonato induzidas por radiações gama e ultravioleta*

Celio Jorge Vasques de Oliveira¹
Ricardo Pondé Weber²

Resumo

Neste trabalho analisou-se as propriedades ópticas do polímero Policarbonato de Bisfenol A (PC) após sua exposição às radiações ultravioleta por 300 h e 600 h, bem como às radiações gama em doses de 130 kGy e 300 kGy. Os resultados revelaram que há uma mudança no nível de transparência do Policarbonato proveniente das cisões das cadeias macromoleculares e da degradação oxidativa, as quais modificaram o valor do gap da banda de energia óptica do polímero, determinado a partir do modelo estabelecido na equação de Tauc, utilizando-se as curvas de absorvância do material exposto às radiações ionizantes.

Palavras-chave: *Policarbonato. Radiações ionizantes. Propriedades ópticas*

Modifications on optical properties of polycarbonate induced by gamma and ultraviolet radiation

Abstract

In this work the optical properties of Polycarbonate polymer of Bisphenol A (PC) were analyzed after exposure to ultraviolet radiation for 300 h and 600 h and gamma radiation at doses of 130 kGy and 300 kGy.

The results revealed that there is a change in the level of transparency of the polycarbonate from the macromolecular chains and oxidative degradation, which modified the optical energy band gap value in the polymer, determined from the model established in the Tauc equation, using the absorbance curves of the material exposed to ionizing radiation.

keywords: *Polycarbonate. Ionizing radiation. Optical properties*

¹ Física, Doutor, Docente, Seção de Engenharia Mecânica e de Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

² Engenharia Mecânica, Doutor, Docente, Seção de Engenharia Mecânica e de Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

³

1 INTRODUÇÃO

A degradação de polímeros, seja qual for o mecanismo que a promove, possui como etapa inicial, o rompimento de uma ligação química covalente na cadeia principal ou em cadeias laterais [1].

Esse rompimento produz espécies reativas, que podem se originar por fluxo de calor, incidência da luz, radiações de alta energia, reações químicas e energia mecânica e ensejarão uma propagação da degradação no material [1].

Especificamente, na interação com radiação ultravioleta, o mecanismo de degradação advém de reações químicas no material, provenientes de um estado eletrônico excitado, devido à interação dessa radiação eletromagnética com o grupo funcional que absorve a luz nessa faixa de comprimento de onda chamado cromóforo [1,2].

Ressalta-se que, os grupos químicos cromóforos são aqueles que envolvem ligações duplas entre carbonos (C=C), os anéis aromáticos (C₆H₅) e as ligações C=O em que há quebra das ligações duplas, conduzindo à formação de radicais livres [1].

Para o mecanismo de degradação polimérica por exposição às radiações de alta energia como os provenientes de interações com a radiação gama, raios X e os feixes de nêutrons e de elétrons devido ao alto poder de penetração no material, promovem a degradação por cisões nas cadeias poliméricas [2].

Destaca-se que essas cisões das cadeias macromoleculares podem promover o surgimento de moléculas com pesos moleculares menores, radicais livres, compostos com ligações duplas e triplas, reticulações das cadeias poliméricas, além da formação de estruturas nanométricas, com dimensões da ordem de 100nm, formadas por ligações insaturadas conjugadas de carbonos, denominadas “clusters”, além da emissão de gases [3,4].

Diante da importância de uma compreensão minuciosa dos mecanismos de degradação em materiais poliméricos, quando sujeitos as radiações ionizantes, o presente trabalho tem por objetivo avaliar o processo degradativo no polímero Policarbonato, amplamente empregado na engenharia, exposto às radiações gama e ultravioleta, com criteriosa análise de suas propriedades ópticas. Para tal, utilizou-se a metodologia estabelecida na Equação de Tauc, aplicada sobre as curvas de absorvância do Policarbonato na faixa da radiação ultravioleta e visível [3].

2 DESENVOLVIMENTO

2.1 Policarbonato

O Policarbonato, cujo monômero está representado na figura 1, é um material polimérico amplamente empregado na indústria automobilística e aeroespacial em substituição ao vidro, devido a sua maior resistência ao impacto. Esse polímero pertence a classe dos poliésteres que apresentam estrutura molecular proveniente da reação química entre o ácido carbônico, com compostos di-hidroxilados aromáticos [5].

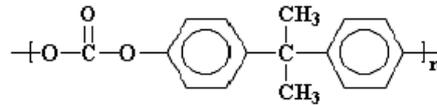


Figura 1: Estrutura molecular do Policarbonato [5].

O Policarbonato, na sua grande maioria, apresenta estrutura amorfa e presença de anéis aromáticos em sua estrutura molecular, conferindo-lhe propriedades ópticas como alto índice de refração e elevado grau de transparência, com percentual de transmitância em torno de 90% da luz visível [5,6].

2.2 Irradiações do Policarbonato

Um dos efeitos de maior ocorrência provenientes da exposição do Policarbonato às radiações ionizantes, especificamente as radiações gama e ultravioleta, é a cisão da cadeia polimérica principal [7].

Cabe ressaltar que há uma maior probabilidade de interação da radiação ionizante com o grupo carbonila na macromolécula, comparativamente aos anéis benzênicos, que se mostram mais resistentes à ruptura. Observa-se, ainda, um efeito visual que consiste no amarelamento, observado após a irradiação do material, associado ao processo de foto-oxidação [8].

As rupturas das ligações dos grupos carbonila levam à produção de monóxido e dióxido de carbono, em quantidades proporcionais ao seu tempo de exposição às radiações ionizantes, conforme apresentado no esquema da figura 2 [7].

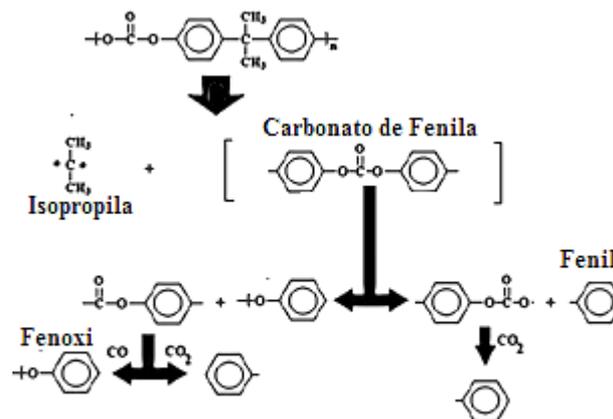


Figura 2: Esquema representativo da formação de radicais fenoxi, fenil e liberação de monóxido e dióxido de carbono [8].

2.3 Equação de Tauc

O modelo reportado na literatura e utilizado na determinação da magnitude do *gap* de energia da banda óptica do material baseia-se na equação de Tauc [2].

$$\omega^2 A = \left(\frac{h\omega}{2\pi} - E_g \right)^2 \quad (1)$$

Onde A é a absorvância, ω corresponde à frequência angular da radiação incidente sobre o material, h é a constante de Planck, c é a velocidade da luz e E_g é o *gap* de energia da banda óptica.

Solucionando a equação anterior, tem-se:

$$\omega\sqrt{A} = \frac{h\omega}{2\pi} - E_g \quad (2)$$

Consequentemente,

$$\frac{\sqrt{A}}{\lambda} = \frac{h}{2\pi} \chi \frac{1}{\lambda} - \frac{E_g}{2\pi c} \quad (3)$$

Portanto, torna-se possível traçar uma curva $\frac{\sqrt{A}}{\lambda}$ vs $\frac{1}{\lambda}$. Fazendo-se a absorvância do material tender a um valor nulo, determina-se o valor da energia do *gap* (E_g) na equação 6 a partir do valor do comprimento de onda da radiação associada ao *gap* (λ_g) da banda óptica :

$$0 = \frac{h}{2\pi} \chi \frac{1}{\lambda} - \frac{E_g}{2\pi c} \quad (4)$$

$$\frac{E_g}{2\pi c} = \frac{h}{2\pi} \chi \frac{1}{\lambda} \quad (5)$$

$$E_g = \frac{hc}{\lambda_g} \quad (6)$$

Trabalhos reportados por Robertson e Reilly, 1987[3] revelaram que o número M de anéis hexagonais nos *clusters*, pode ser determinado, utilizando-se a equação 7, que correlaciona a magnitude do *gap* da banda de energia óptica, com o número M .

$$E_g = \frac{2\beta}{\sqrt{M}} \quad (7)$$

Onde β , representa a energia da estrutura de bandas de sítios π em transição para sítios π^* , cujo valor corresponde a -2,9 eV para ligações C=C.

Cabe ressaltar que, as bandas de absorção na faixa de comprimentos de onda analisada (200 a 400 nm), estão associadas às transições eletrônicas $\pi \rightarrow \pi^*$.

Trabalhos publicados por Fink et al. [2], consideraram que os "*clusters*" apresentavam estruturas similares ao "*buckminsterfullereno*", compostas por C_{60} anéis ao invés de C_6 , chegando, portanto, a uma outra relação dada pela equação 9, para a determinação do número de carbonos (N) nos "*clusters*", em função da magnitude da energia do *gap* (E_g).

$$E_g = \frac{34,3 \text{ eV}}{\sqrt{N}} \quad (8)$$

$$N = \frac{(34,3)^2}{E_g^2} \quad (9)$$

2.4 Materiais e Métodos

2.4.1 Material

O material usado neste trabalho foi o Policarbonato de Bisfenol-A, obtido no mercado nacional, manufaturado pela empresa Policarbonatos do Brasil S/A em placa retangular com dimensões de (2050 x 3050 x 1) mm.

2.4.2 Grupos de Avaliação

As amostras para os ensaios físico-químicos foram separadas em três grupos para avaliação. O primeiro grupo consistiu dos materiais não irradiados, o segundo, dos materiais expostos à radiação gama nas doses de 130 e 300 kGy e o terceiro grupo consistiu dos materiais expostos à radiação ultravioleta em períodos totais de 300 e 600 horas.

2.4.3 Irradiações gama e ultravioleta

A exposição à radiação gama das amostras foi realizada em um irradiador de pesquisa do Instituto de Defesa Química, Biológica, Radiológica e Nuclear (IDQBRN), localizado no Centro Tecnológico do Exército, do tipo cavidade blindada, com fonte de radiação gama movimentada por um sistema pneumático.

A fonte de radiação gama inclui o radionuclídeo ^{137}Cs , com atividade de 40 KCi, promovendo uma taxa de dose de aproximadamente 1,3 kGy/h, incidente em duas câmaras de irradiação em contato com o ar e à temperatura média de 26°C, em um volume total de 100 litros [9].

A exposição à radiação ultravioleta foi realizada segundo a norma ASTM G-154-16[10], em um equipamento com sistema acelerado de envelhecimento para materiais não metálicos com ultravioleta "B"(UVB) fabricado pela empresa Comexim e existente no Laboratório de Ensaios Ambientais em Polímeros do Instituto Militar de Engenharia (IME). Os tempos de exposição estudados neste trabalho foram de 300 horas e 600 horas.

Cada face das amostras expostas foi submetida à metade deste tempo total, ou seja, 150 e 300 horas, respectivamente. As lâmpadas apresentaram emissão ultravioleta com comprimento de onda em torno de 306 nm, segundo informações técnicas do equipamento e, posicionadas, a uma distância de 5 cm das amostras.

2.4.4 Exame Visual

Um exame visual foi realizado em cada grupo de avaliação, com o objetivo de avaliar possíveis mudanças na transparência do policarbonato, induzidas pela exposição às radiações ionizantes.

2.4.5 Espectrofotometria ultravioleta e visível

A análise por espectro da absorvância luminosa teve como objetivo, avaliar a absorvância dos grupos cromóforos existentes no material, após exposição à radiação ionizante.

Essa medida foi realizada em um espectrofotômetro ultravioleta/visível com acessório universal de amostragem para refletância, serie Lambda 650, com capacidade de medida em comprimentos de onda na faixa de 190 nm a 900 nm e resolução entre 0,17 nm a 5 nm, produzido pela empresa PerkinElmer, existente na Central Analítica do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE).

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Exame Visual

A figura 3 (a) e (b) apresenta o aspecto visual das amostras de Policarbonato não irradiado e irradiado, em doses de radiação gama de 130 kGy e 300 kGy, bem como aquele exposto à radiação ultravioleta em tempos totais de 300 horas e 600 horas.

Observa-se que as radiações gama e ultravioleta produzem no PC um amarelamento. Essa coloração amarelada foi intensificada, no caso da exposição à radiação gama, com o aumento da dose. No entanto, na exposição à radiação ultravioleta, não é possível a olho nu, perceber mudanças significativas na intensidade de amarelamento, entre as amostras expostas a 300 horas e 600 horas dessa modalidade de radiação.

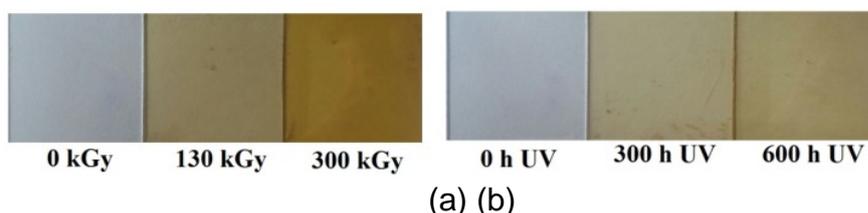


Figura 3: Policarbonato não irradiado, exposto as radiações gama (a) e ultravioleta (b)

Este comportamento, segundo a literatura, está associado ao rompimento das ligações químicas das cadeias macromoleculares, principalmente nos grupos carbonilas existentes na cadeia principal.

Essa cisão das cadeias poliméricas produz a formação de radicais livres do tipo fenil e fenoxi, bem como anidrido cíclico, sendo este último, o mais provável de ser formado, durante a exposição à radiação gama. Os fótons desta última têm energia suficiente para promover a ruptura do anel aromático.

Finalmente, cabe ressaltar que todos esses processos estão associados aos mecanismos de oxidação do material, que o conduzem ao amarelamento [8,11].

3.2 Espectrofotometria ultravioleta e visível

Os resultados advindos das curvas de absorvância obtidas para o policarbonato não irradiado e irradiado com doses de radiação gama de 130 kGy e 300 kGy, bem como expostos à radiação ultravioleta por períodos de 300 horas e 600 horas, estão apresentados nas figuras 4 e 5. Em ambos os resultados, observa-se que, acima de 400 nm, não ocorrem absorções significativas e um platô é observado, independentemente da dose, bem como do tempo de exposição.

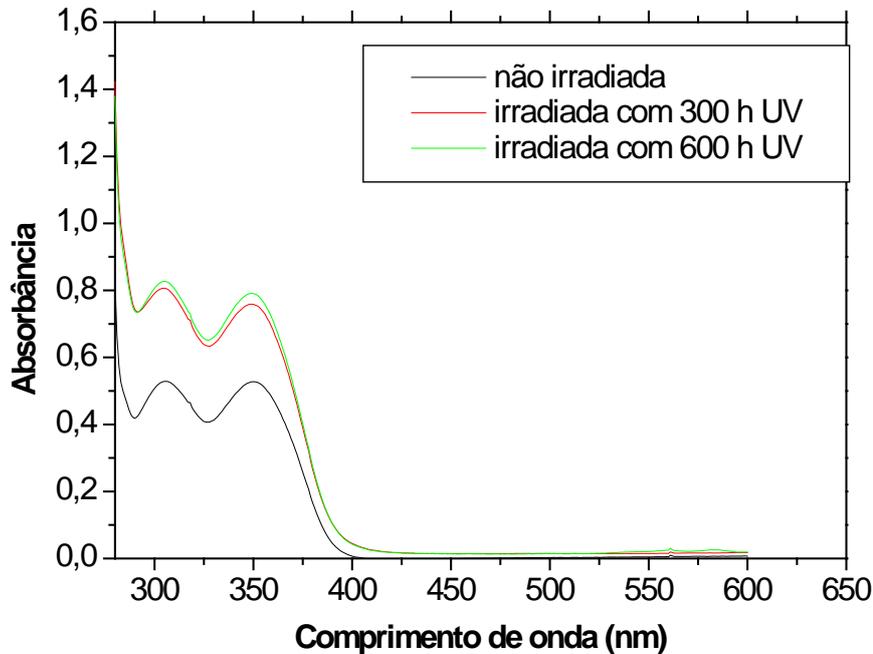


Figura 4: Curvas de absorvância obtidas por espectrofotometria UV/VIS para as amostras não irradiadas e expostas a 300 h e 600 h de radiação ultravioleta

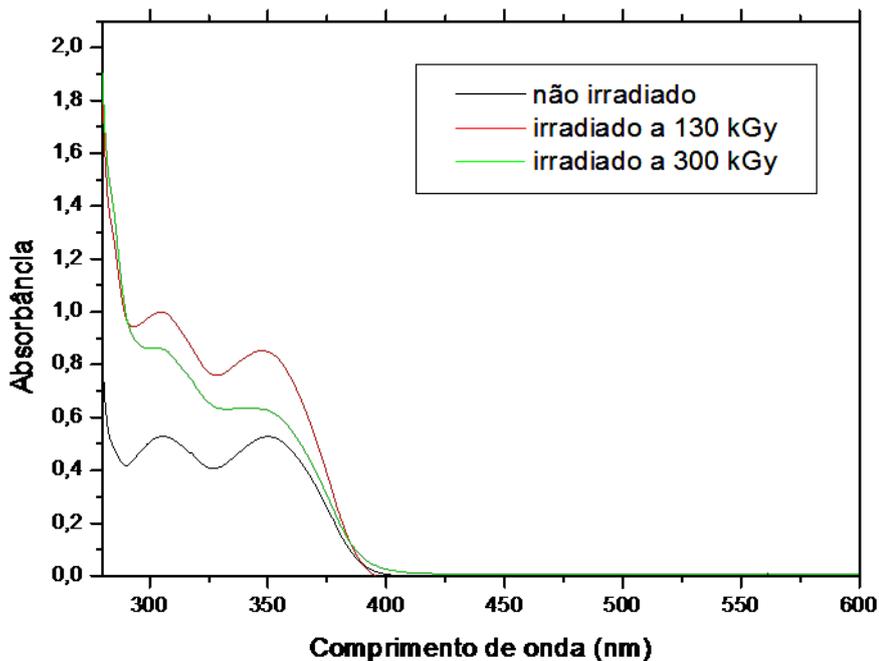


Figura. 5: Curvas de absorvância obtidas por espectrofotometria UV/VIS para as amostras não irradiada e irradiadas com doses de 130 kGy e 300 kGy

Contrariamente, nas bandas de absorção entre 275 e 400nm, percebem-se dois picos de absorbância e um alargamento, proporcionais ao incremento da dose da radiação ionizante, além de um deslocamento dessas curvas em direção à região visível. Os dados referentes à absorbância do material, em função da dose de radiação gama e do tempo de exposição à radiação ultravioleta, estão apresentados na tabela 1.

Em síntese, o alargamento dos picos de absorbância se deve, conforme mencionado anteriormente, essencialmente à formação de novos espécimes químicos resultantes da deposição de energia no material, em sua interação com a radiação ionizante [2,8].

Essa deposição promove a excitação eletrônica, ionização, que produz à quebra das ligações originais das cadeias moleculares, com subsequente formação de radicais livres, compostos formados por anéis aromáticos, além da formação de “clusters” de carbonos, que contribuem para um aumento da absorbância do material, proporcionalmente à dose de radiação gama e do tempo de exposição à radiação ultravioleta [2].

Tabela 1: Resultados das curvas de absorbância para os grupos de avaliação

Grupos de avaliação	Comprimentos de onda (picos de absorbância)	
	306nm	350 nm
Não irradiado	0,53	0,53
130 kGy	1,00	0,85
300 kGy	0,86	0,63
300 horas UV	0,81	0,76
600 horas UV	0,83	0,79

3.3 Modificações na banda de energia óptica

A figura 6 (a) e (b) apresenta os gráficos $\frac{\sqrt{A}}{\lambda}$ vs $\frac{1}{\lambda}$, e a partir da extrapolação de uma reta tangente na região linear das curvas representadas na figura 7 (a) e (b), individualmente consideradas, em direção ao eixo $1/\lambda$ pode-se obter os valores do comprimento de onda λ_g utilizados para determinação da energia E_g , considerando o valor de absorbância nulo e aplicando-se a equação 6 [3].

O tamanho dos *clusters* representados pelo número de átomos de carbono que o compõem (N) podem ser determinados substituindo os valores das energias de *gap* (E_g) para cada grupo de avaliação na equação 9. Da mesma forma, uma estimativa do número de anéis aromáticos nos clusters (M) pode ser obtida utilizando-se a equação 7. Os resultados estão listados na tabela 2.

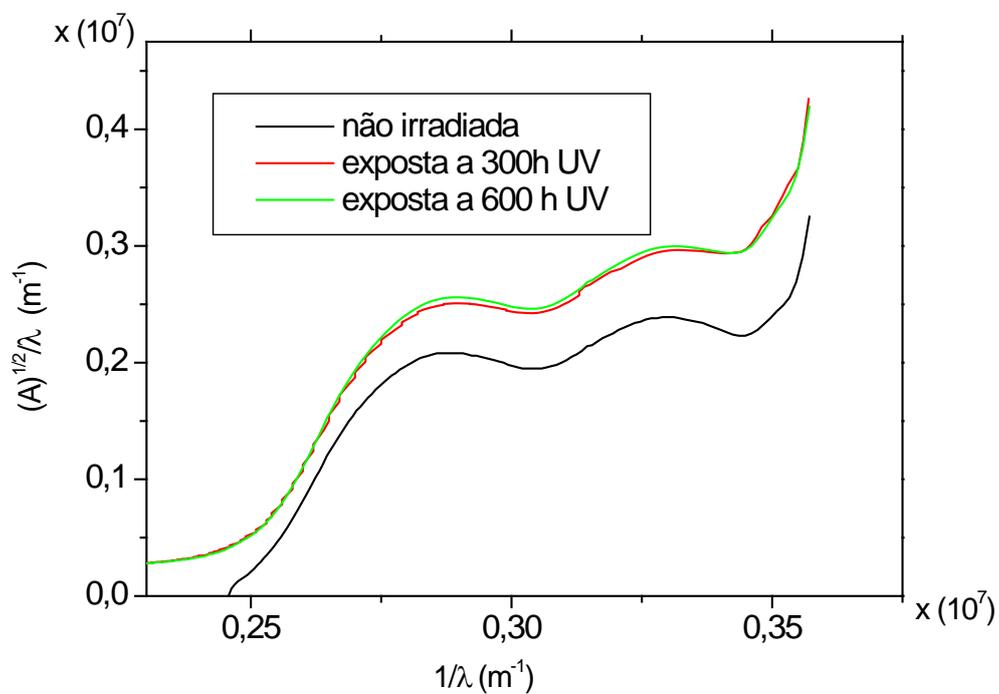
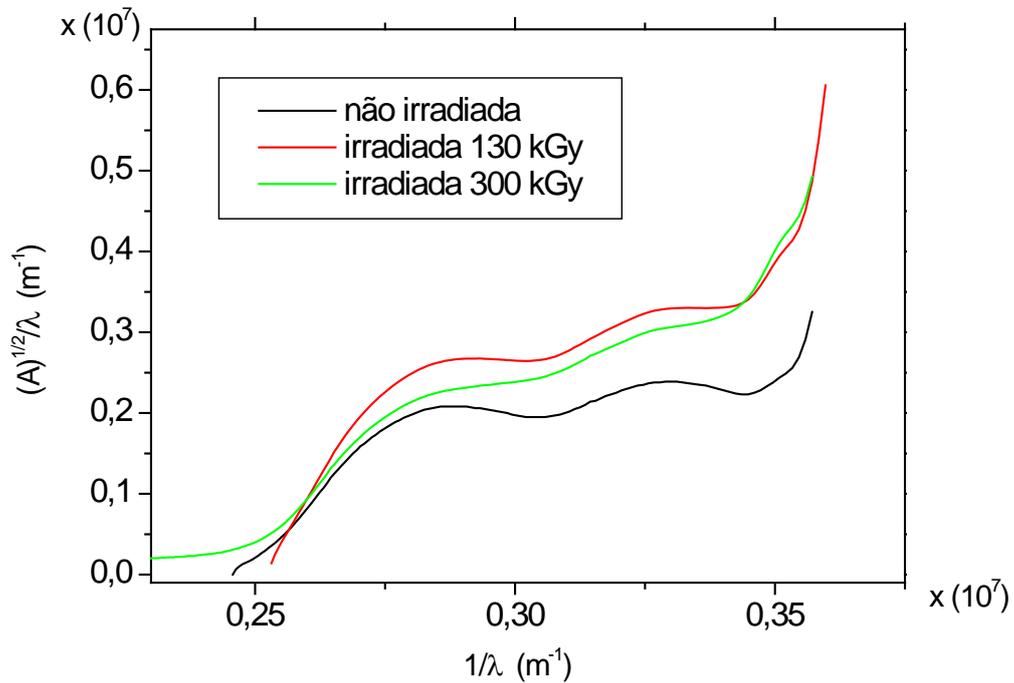
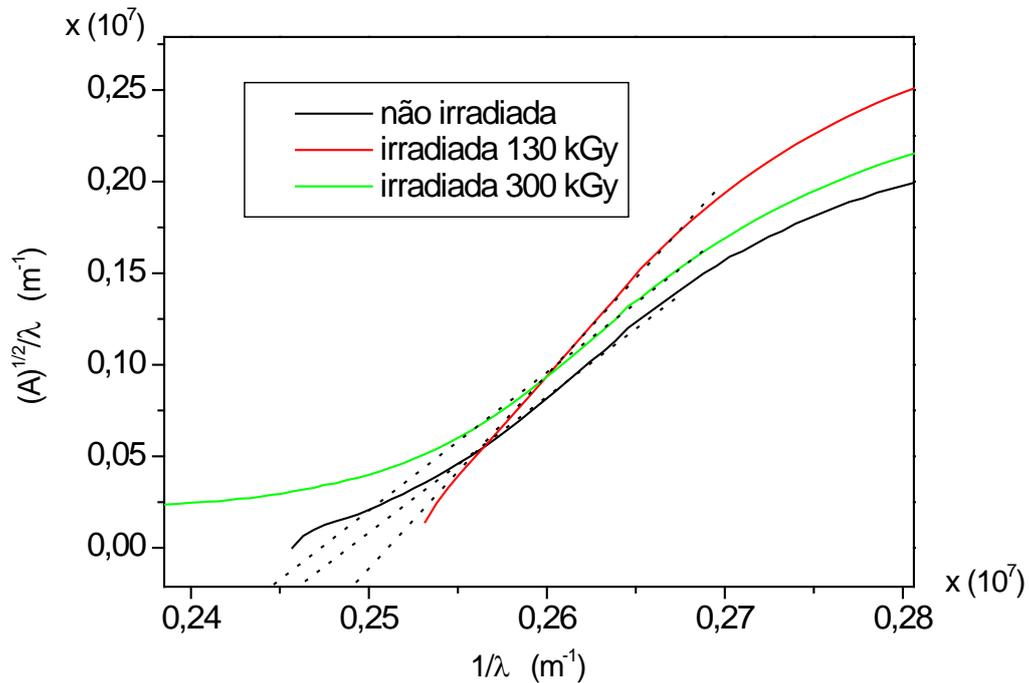
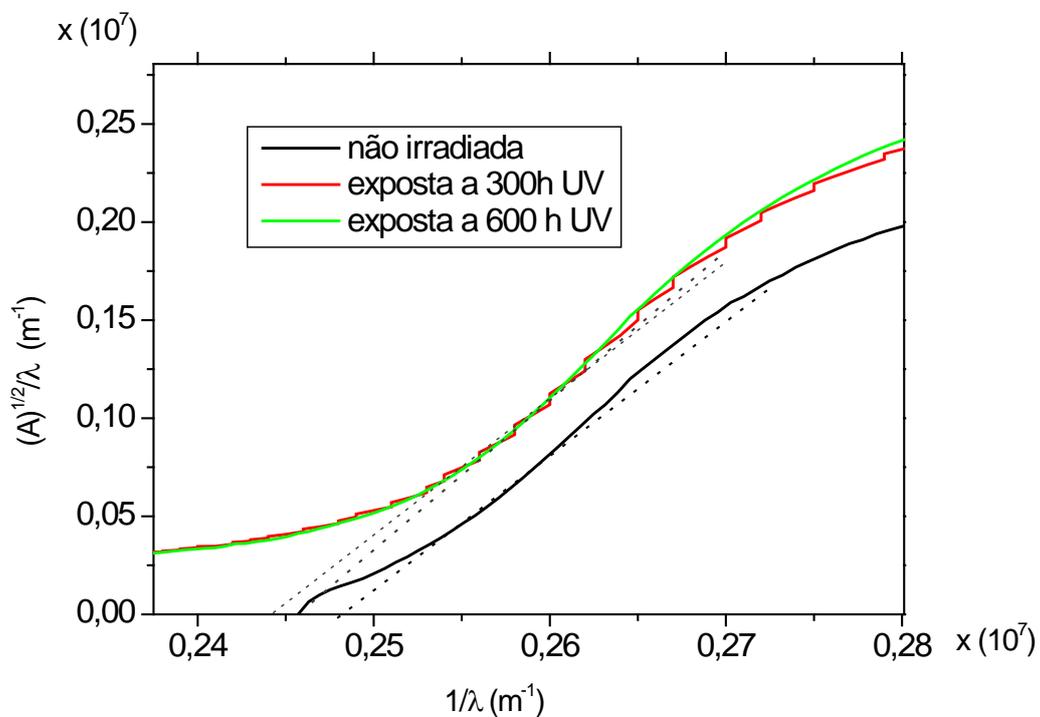


Figura 6: Curvas $\frac{\sqrt{A}}{\lambda}$ vs $\frac{1}{\lambda}$ para as amostras não irradiada e irradiadas por radiação gama (a) e ultravioleta (b)



(a)



(b)

Figura 7: Retas tangentes às curvas $\frac{\sqrt{A}}{\lambda}$ vs $\frac{1}{\lambda}$ para as amostras não irradiada e irradiadas por radiação gama (a) e ultravioleta (b)

Tabela 2: Resultados obtidos das curvas $\frac{\sqrt{A}}{\lambda}$ vs $\frac{1}{\lambda}$ para os grupos de avaliação

Grupos de Avaliação	Eg (eV)	Número de anéis aromáticos no cluster	Número de carbonos no cluster
Não irradiado	3,086	4	123
130 kGy	2,979	4	133
300 kGy	2,969	4	134
300 h UV	3,013	4	130
600 h UV	2,989	4	132

Os resultados revelaram que, ocorre um aumento do número de carbonos nos *clusters*, proporcionalmente à dose de radiação gama e ao tempo de exposição à radiação ultravioleta, impactando na estrutura de bandas de energia das ligações químicas das cadeias moleculares do Policarbonato. Esse aumento do número de carbonos nos *clusters*, proveniente da cisão dessas cadeias, contribui para o incremento na entropia do sistema, promovendo, desta forma, uma redução sistemática no *gap* de energia (Eg) da banda de energia óptica do polímero [2,3].

Segundo a literatura, materiais não metálicos, que evidenciem *gap* de energia entre bandas de aproximadamente 3,1 eV ou superiores, evidenciarão transparência [12].

Os resultados obtidos experimentalmente para o Policarbonato (tabela 2) mostram que quando não irradiado, o *gap* de energia assume valor próximo a 3,1 eV, o que lhe confere transparência.

Finalmente, com a exposição do material à radiação ionizante, observa-se a perda da transparência, devido ao seu amarelamento, provavelmente associado à redução do *gap* da banda de energia para valores abaixo de 3,1 eV, conforme se observa na tabela 2 [2,12].

4 CONCLUSÃO

A partir dos resultados apresentados neste artigo, pode-se concluir que a metodologia para determinação do *gap* da banda de energia óptica a partir da equação de Tauc é um parâmetro útil para caracterizar mudanças nas propriedades ópticas do Policarbonato exposto a ambientes degradativos, provenientes das radiações ionizantes gama e ultravioleta.

Essa redução do *gap* do Policarbonato deve-se, provavelmente, as cisões das cadeias poliméricas, ao processo de foto-oxidação e a formação de clusters com o aumento no número de carbonos que os constituem, proporcionalmente ao incremento da dose de radiação gama e ultravioleta a que o material foi exposto e que promovem a conseqüente diminuição da transparência.

REFERÊNCIAS

- [1] DE PAOLI, M. A. Degradação e estabilização de polímeros. 1ª ed. São Paulo: Editora Artliber, 2009.

- [2] GUPTA D. P, SHYAM KUMAR, KALSI P. C., MANCHANDA V.K., MITTAL V. K. Gamma Ray ModificationsofOptical/ChemicalpropertiesofPolycarbonatepolymer. World JournalofCondensedMatterPhysics, p. 129-137, 2015.
- [3] MUJAHID M., SRIVASTAVA D.S., GUPTA S., AVASTHI D.K.Estimationofopticalband gap andcarbon cluster sizesformed in heavy ionirradiatedpolycarbonate. RadiationPhysicsandChemistry 74, p. 118–122, 2005.
- [4] SUMAN B., ANNU S.,SANJEEV A., DESHPANDE S. K., SATINDER K. S., NAIR K.G.M.Changes in StructuralandOpticalPropertiesofPolycarbonateInducedby Ag+ IonImplantation.Journalof Macromolecular Science,Part B: Physics, v. 49, p. 259–268, 2010.
- [5] MANO, E.B. Introdução a Polímeros. 1ª ed. São Paulo: Edgard Blucher, 1996.
- [6] XUESONG C., TONGMEI D., HENGSHUI T., TIANTIAN W.Antisolventcrystallizationandsolid-statepolymerizationofbisphenol-Apolycarbonate. J.APPL.POLYM.SCI, p. 43636 – 43637, 2016.
- [7] WEBERR. P. , MONTEIRO S. N. · SUAREZ J. C. M. ,FIGUEIREDO A. B.H. S. , OLIVEIRA C. J. V.Fracturetoughnessofgammairradiatedpolycarbonatesheetusingtheessentialworkoffracture. Polymer Testing, v. 57, p. 115–118, 2017.
- [8] RIVATON A., MAILHOT B., SOULESTIN J., VARGHESE H., GARDETTE J.L.Comparisonofthephotocemicalandthermaldegradationofbisphenol-Apolycarbonateandtrimethylcyclohexane–polycarbonate. Polymer DegradationandStability 75, p. 17–33, 2002.
- [9] VITAL, H. C.; VELLOZO, S. O. Perspectivas de uso do irradiador gama do IPE. In: CONGRESSO GERAL DE ENERGIA NUCLEAR, 6., 1996, Rio de Janeiro. Anais. Rio de Janeiro, p. 27-31, 1996.
- [10] ASTM G154-16. Standard Practice for OperatingFluorescentUltraviolet (UV) LampApparatus for ExposureofNonmetallicMaterials, American Society for TestingandMaterials, West Conshohocken, PA, 2016.
- [11]HAREESH K., PANDEY A. K., MEGHALA D., RANGANATHAIAH C., GANESH S.Photo-degradationofLexanPolycarbonateStudiedUsingPositronLifetimeSpectroscopy. SolidStatePhisics: Proceedingsofthe 57th DAE SolidStatePhysicsSymposium, 2012.
- [12] CALLISTER JR, W. D. Fundamentos da Ciência e Engenharia dos Materiais. 7ª ed. Rio de Janeiro. Editora LTC, 2008.