

Influência de colorantes na degradação termo-oxidativa do policarbonato

SARON^I, C.; FELISBERTI^{II}, M.I.^IDepartamento de Engenharia de Materiais- DEMAR – EEL/USP CP: 116 – 12602-810, Lorena, SP.e-mail: saron@demar.eel.usp.br^{II}Instituto de Química – UNICAMP CP: 6154 – 13083-970, Campinas, SPe-mail: misabel@iqm.unicamp.br

RESUMO

Corantes e pigmentos são incorporados aos polímeros principalmente para melhorar suas propriedades estéticas. Porém, estes aditivos podem afetar a estabilidade térmica e fotoquímica do material. Este trabalho teve como objetivo estudar a influência de diferentes classes de colorantes sobre a estabilidade termo-oxidativa do policarbonato (PC), empregando os pigmentos à base de diazo de condensação e vanadato de bismuto e os corantes do tipo antraquinona e ftalocianina de cobre. Para tanto, foram realizados ensaios termogravimétricos no modo dinâmico em diferentes taxas de aquecimento e avaliadas as taxas de conversão, determinadas pela derivação das curvas termogravimétricas, e as energias de ativação, determinadas segundo o método de FLYNN e WALL. A análise da taxa de conversão revelou que a decomposição do PC contendo ou não colorantes ocorre em três etapas principais, porém a velocidade nestas etapas para o PC com colorantes é, na maioria dos casos estudados, superior à taxa de decomposição do PC puro. Isto indica que os colorantes estudados aceleram a degradação do PC. Entretanto, a energia de ativação calculada segundo o método de FLYNN e WALL não apresentou a mesma tendência observada nos resultados obtidos a partir das taxas de decomposição, sugerindo que a decomposição do PC não deve ser regida por uma cinética de primeira ordem, conforme se baseia o modelo de FLYNN e WALL.

Palavras-chaves: policarbonato, decomposição térmica, colorantes, energia de ativação.

Influence of colorants on thermo-oxidative degradation of polycarbonate

ABSTRACT

Dyes and pigments are additives used in polymer systems to change the original coloration of the material. However, the thermal and photochemical stability of the polymer is frequently affected with the incorporation of these additives. The aim of this work was to study the influence of different colorant types (bismuth vanadate pigment, condensation diazo pigment, Cu-phthalocyanine dye and anthraquinone dye) on the thermo-oxidative stability of polycarbonate. Dynamic thermogravimetric analysis at different heating rate were carried out to evaluate the decomposition behavior of the material and to calculate the activation energy related to the decomposition process according to the FLYNN and WALL method. The curves of conversion rate showed that the polycarbonate with or without colorants present three steps of thermal decomposition, however the decomposition rate in these steps for polycarbonate containing colorants is almost always higher than in polycarbonate without colorants. This indicates that the colorants accelerate the polycarbonate decomposition. On the other hand, the activation energy did not present the same behavior found to curves of conversion rate, suggesting that the decomposition reaction of polycarbonate does not follow a first order kinetic such as is based the FLYNN and WALL method.

Keywords: polycarbonate, thermal decomposition, colorants, activation energy.

1 INTRODUÇÃO

Durante todo o ciclo de vida útil os polímeros são submetidos a diversas condições que levam a sua degradação, resultando na depreciação das suas propriedades. A degradação fotoquímica, ocasionada pela exposição a radiações com energia suficiente para iniciar e propagar reações fotooxidativas, e a degradação térmica, tendo a exposição ao calor como agente causador são os principais processos de degradação em polímeros [1].

A degradação térmica ocorre em altas temperaturas durante o processamento ou em aplicações específicas e na temperatura ambiente em processos degradativos em longo prazo, sendo influenciada intensamente pela estrutura da cadeia polimérica, pela presença de impurezas no material, tais como resíduos de catalisadores e resíduos metálicos, e por aditivos incorporados ao material para modificar as suas propriedades [2, 3].

Os colorantes constituem uma classe de aditivos que compreende os corantes e os pigmentos. Estes aditivos são empregados em larga escala em materiais poliméricos para melhorar características, principalmente estéticas, exigidas em diversas aplicações comerciais. Porém, a presença destes aditivos pode afetar de maneira drástica a estabilidade térmica ou fotoquímica do material, retardando ou acelerando a degradação do polímero [4-9].

Alguns mecanismos são propostos para explicar a ação dos colorantes nos processos degradativos [4- 8]. Estes mecanismos prevêm que o oxigênio e a água podem participar diretamente da degradação, por meio da formação de espécies oxidantes com a participação do colorante ou participar de reações subsequentes de oxidação após o colorante ter sensibilizado a formação de espécies reativas no polímero [4-8].

A ação dos colorantes na estabilidade degradativa de polímeros pode ser verificada por meio da avaliação da cinética de degradação. A termogravimetria (TG) é uma técnica muito usada para a determinação de parâmetros cinéticos, devido a sua simplicidade e inúmeras informações que podem ser obtidas das análises como energia de ativação e ordem de reação [10-15].

Três métodos termogravimétricos são normalmente utilizados para a determinação de parâmetros cinéticos: termogravimetria isotérmica, na qual a perda de massa é analisada em função do tempo a uma temperatura constante; termogravimetria semi-isotérmica, na qual a amostra é aquecida em uma série de temperaturas diferentes e termogravimetria dinâmica, na qual a amostra é submetida a uma rampa de aquecimento em diferentes taxas [11].

Métodos de determinação de parâmetros cinéticos, como o desenvolvido por FLYNN e WALL [12], que utilizam análise termogravimétrica isotérmica ou em taxas de aquecimento constante, são os preferidos por requererem menor tempo de experimento. Entretanto, o método de FLYNN e WALL é limitado para decomposições de estágios simples e de cinéticas de primeira ordem [13, 14].

O método de FLYNN e WALL requer três ou mais análises em diferentes taxas de aquecimento, usualmente entre 0,5 e 50 °C/min [13]. O modelo assume como base a equação geral de cinética química (equação 1):

$$d\alpha / dt = Ze^{(-E_a / RT)(1-\alpha)^n} \quad (1)$$

Onde: α = conversão
 t = tempo (segundos)
 Z = fator pré-exponencial (1/segundos)
 E_a = energia de ativação (J/ mol)
 R = Constante dos gases (8,314 J/mol k)
 n = ordem de reação (adimensional)

Segundo o modelo de Flynn e Wall, a energia de ativação é dada pela equação 2:

$$E_a = \frac{-R}{b} \frac{d \ln \beta}{d(1/T)} \quad (2)$$

Onde: b = constante, assumindo n = 1
 β = taxa de aquecimento (°C/min)
 T = temperatura de perda de massa (°C)

A equação 2 permite o cálculo da energia de ativação a partir de dados obtidos por termogravimetria e com isto, avaliar se os aditivos incorporados ao polímero são capazes de sensibilizar ou estabilizar o processo de degradação do polímero durante o processamento e trazer indícios sobre a estabilidade do polímero em processos de degradação térmica em longo prazo. Mesmo que o processo degradativo em longo prazo ocorra por mecanismos diferentes, muitas vezes o efeito do aditivo na degradação é similar em ambos os casos. O método de FLYNN e WALL se baseia no modelo isoconversional: a uma dada conversão o mecanismo de reação é o mesmo, independente da temperatura em que ocorra. Desta forma, é necessário determinar a temperatura em que se verifica uma dada conversão em condições experimentais de diferentes taxas de aquecimento β . Assim, o cálculo de energia de ativação a uma determinada conversão pode ser feito

a partir do coeficiente angular das retas obtidas em gráficos de $\ln\beta$ em função $1/T$ [12], conforme a equação 2.

O objetivo deste trabalho foi avaliar a influência de quatro colorantes pertencentes a classes distintas na degradação térmica do polímero policarbonato por meio da técnica de análise termogravimétrica.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

O policarbonato utilizado no experimento foi fornecido na forma de pó pela GE Plastic South America, enquanto os colorantes, também na forma de pó, foram doados pela Ciba Especialidades Químicas Ltda. Para a realização do experimento, os colorantes foram incorporados ao polímero por meio de uma pré-mistura por tamboreamento na concentração de 1% m/m, seguida por mistura mecânica em uma extrusora monorosca Wortex ($L/D = 32$) com misturador Maddock, na faixa de temperatura de 220 a 250 °C e 80 rpm de rotação da rosca. A tabela 1 apresenta a identificação das amostras obtidas de acordo com a cor e características dos colorantes utilizados.

Tabela 1: Identificação das amostras de Policarbonato

| Amostra | Composição* | Classificação química do colorante | Nome comercial do colorante |
|-------------|-------------------------|------------------------------------|-----------------------------|
| PC | Policarbonato (PC) | ----- | ----- |
| PC-amarelo | PC + pigmento amarelo | Vanadato de bismuto | Irgacolor 2GTM |
| PC-vermelho | PC + pigmento vermelho | Diazo de condensação | Chromophthal BN |
| PC-azul | PC + corante azul | Ftalocianina de cobre | Oracet G |
| PC-laranja | PC + corante alaranjado | Antraquinona | Oracet GHS |

(*) A classificação como pigmento (insolúvel) e corante (solúvel) é feita em relação ao policarbonato.

As análises termogravimétricas foram realizadas com amostras na forma de grânulos obtidas diretamente do processo de extrusão com massas aproximadas de 5 mg em um equipamento TGA-2050, utilizando ar sintético (10 mL/min) como gás de purga. Para cada amostra foram feitos experimentos a taxas de aquecimento de 5, 10 e 15 °C/min, da temperatura ambiente até 900 °C.

3 RESULTADOS

Os colorantes vanadato de bismuto (amarelo) e diazo de condensação (vermelho) são insolúveis no policarbonato, encontrando-se dispersos na matriz polimérica na forma de pigmentos, enquanto a ftalocianina de cobre (azul) e a antraquinona (laranja) são solúveis no policarbonato e, portanto, atuam como corantes para o PC. A estabilidade térmica destes colorantes pode ser comparada por meio de suas curvas termogravimétricas apresentadas na Figura 1.

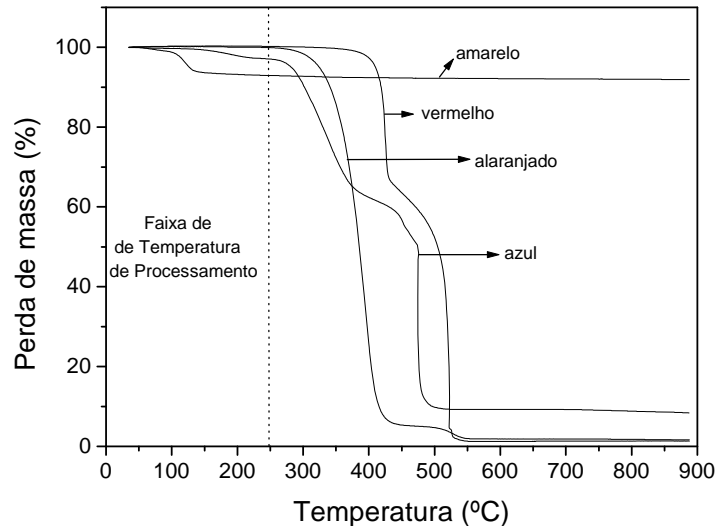


Figura 1: Curvas termogravimétricas dos colorantes em atmosfera oxidante à taxa de aquecimento de 10 °C/min.

Na escala de temperatura empregada no ensaio, o pigmento amarelo apresenta apenas uma única perda de massa com intensidade aproximada de 10 % em torno de 100 °C, que pode estar associada à perda de água presente no material. Também não são observadas mudanças visuais na sua coloração característica após a realização do ensaio, mostrando que este pigmento apresenta alta estabilidade termo-oxidativa. O corante azul apresentou pequena variação de massa na faixa de temperatura utilizada para o processamento do PC que pode também estar associada à perda de umidade ou de alguns grupos laterais, normalmente encontrados neste tipo de colorante com a finalidade de auxiliar a solubilidade do corante. Nenhuma variação de massa foi verificada para o pigmento vermelho e corante alaranjado na faixa de temperatura empregada para o processamento do PC (220 a 250 °C), mostrando que estes não se decompõem termicamente durante a incorporação ao polímero.

Para avaliar o efeito da presença dos colorantes nos parâmetros cinéticos de decomposição térmica do policarbonato de acordo com o método de FLYNN e WALL [12], foram realizadas análises termogravimétricas para as amostras do PC sem colorantes e do PC contendo separadamente cada um dos colorantes. A Figura 2 apresenta as curvas de TG obtidas para PC sem colorantes nas três taxas de aquecimento empregadas no experimento.

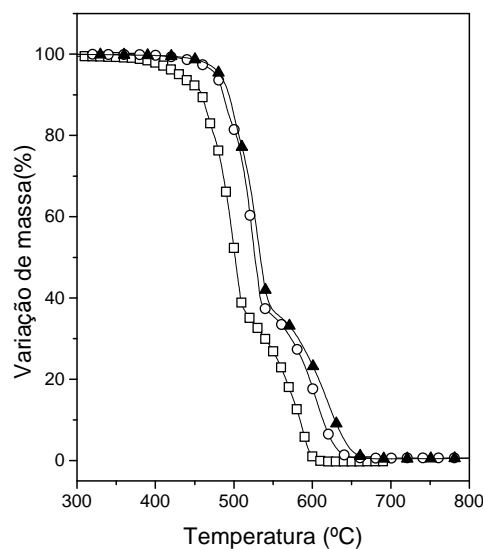


Figura 2: Curvas termogravimétricas do policarbonato em atmosfera oxidante nas taxas de aquecimento de: 5 °C/min (□), 10 °C/min (o) e 15 °C/min (▲).

À medida que a taxa de aquecimento aumenta, a temperatura de decomposição do PC desloca-se para valores maiores. Na Figura 3 são apresentadas as curvas termogravimétricas do policarbonato contendo os colorantes, obtidas à taxa de 5 °C/min sob atmosfera oxidante.

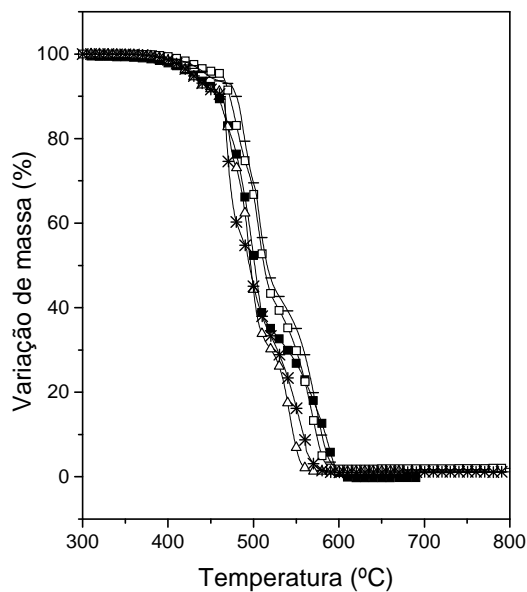


Figura 3: Curvas termogravimétricas do policarbonato contendo colorantes obtidas à taxa de aquecimento de 5 °C/min em atmosfera oxidante: PC (■), PC-azul (Δ), PC-vermelho (*), PC-amarelo (□) e PC-laranja (†).

Mesmo em concentrações baixas (1 % m/m), a presença de colorantes no policarbonato provoca um deslocamento da faixa de temperatura de decomposição para valores maiores ou menores, dependendo do tipo de colorante utilizado (Figura 3). Nas amostras PC-amarelo e PC-laranja a faixa de temperatura deslocou-se para valores maiores em comparação ao PC sem aditivos. Já para as amostras PC-vermelho e PC-azul estes valores foram menores. Uma pequena mudança no perfil das curvas de TG também é observada nas amostras contendo os colorantes. Estas mudanças se tornam mais nítidas observando as curvas diferenciais de perda de massa ou conversão (α) por temperatura (Figura 4).

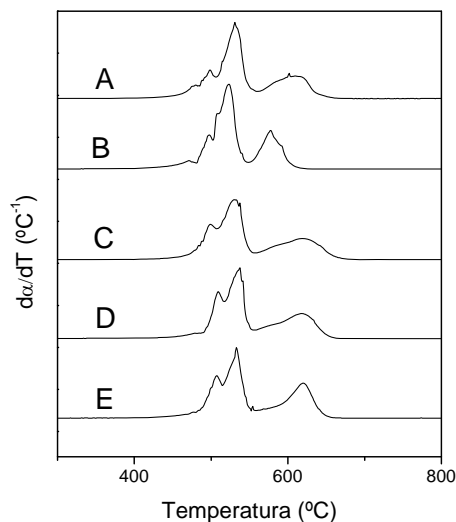


Figura 4: Taxa de conversão em função da temperatura, obtida de curvas termogravimétricas à taxa de 15 °C/min: PC-vermelho (A), PC-azul (B), PC (C), PC-laranja (D) e PC-amarelo (E).

Verifica-se (Figura 4) que a conversão (α) em função da temperatura ocorre em pelo menos três estágios distintos de perda de massa para todas as amostras. A temperatura em que estes processos ocorrem depende do colorante utilizado. Na tabela 2 encontram-se os valores de temperatura correspondentes aos pontos de máximo dos picos das curvas mostradas na Figura 4. Os pontos de máximo correspondem à taxa máxima de perda de massa para cada etapa.

Tabela 2: Temperaturas de taxa máxima de conversão (°C)

| AMOSTRAS | PC | PC-vermelho | PC-azul | PC-laranja | PC-amarelo |
|----------|-----|-------------|---------|------------|------------|
| 1ª etapa | 498 | 498 | 497 | 509 | 507 |
| 2ª etapa | 530 | 531 | 523 | 537 | 532 |
| 3ª etapa | 619 | 609 | 577 | 618 | 621 |

O comportamento cinético da decomposição das amostras também pode ser analisado por meio da taxa de conversão em função da conversão (Figura 5). Neste caso, a velocidade de decomposição durante a ocorrência do evento é o fator que se torna explícito.

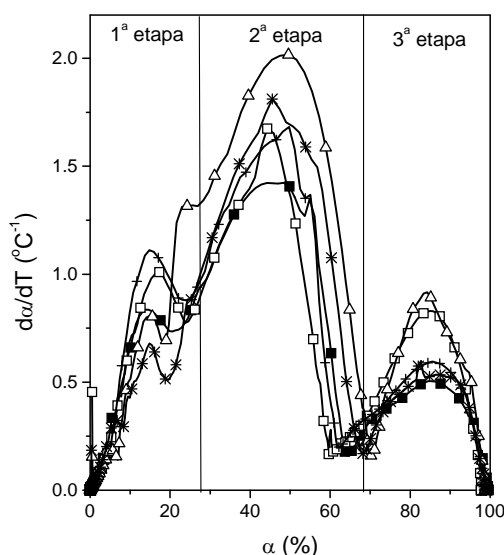


Figura 5: Taxa de conversão em função conversão obtida de curvas termogravimétricas a 15 °C/min: PC (■), PC-vermelho (*), PC-azul (Δ), PC-laranja (†) e PC-amarelo (□).

Três etapas de decomposição também podem ser verificadas nas curvas da Figura 5. Entretanto, a taxa de conversão das amostras varia de forma significativa para cada amostra nas diferentes etapas, mostrando que a decomposição térmica do policarbonato é afetada pela presença dos colorantes. A primeira etapa é marcada por uma taxa de conversão mais acentuada para o policarbonato contendo o corante laranja e o pigmento amarelo, enquanto o policarbonato contendo o pigmento vermelho apresentou taxa de conversão menos intensa que o policarbonato sem colorantes. Na segunda etapa de conversão, a intensidade da taxa de conversão é maior para o policarbonato contendo o corante azul, o que se repete para a última etapa de conversão. Entretanto, nesta etapa o policarbonato contendo o pigmento amarelo apresenta comportamento similar.

Outra forma de avaliar a ação dos colorantes na decomposição térmica do policarbonato é a partir do cálculo da energia de ativação do processo que pode ser feita por meio do método de FLYNN e WALL. A Figura 6 mostra as curvas logarítmicas de taxa de aquecimento ($\ln\beta$) em função do inverso da temperatura ($1/T$) em diferentes conversões para a amostra policarbonato sem aditivos.

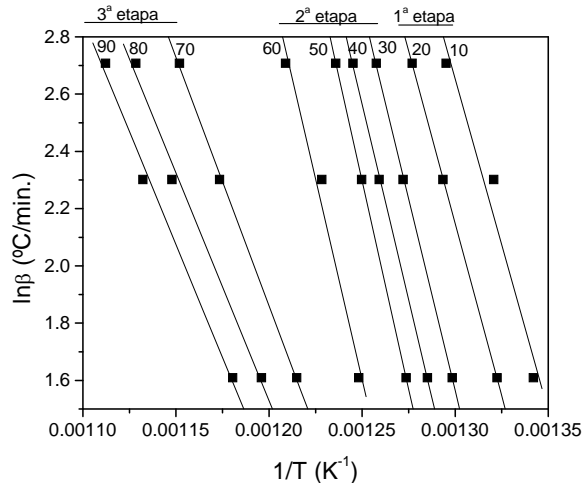


Figura 6: Aplicação do método de Flynn-Wall para o Polycarbonato: $\ln\beta$ em função $1/T$ (equação 2).

Aplicando-se este procedimento individualmente para todas as amostras de polycarbonato com os colorantes foi verificado que em todas as situações a regressão linear resultou em um coeficiente de correlação em torno de 0,99, mostrando que a dispersão dos pontos experimentais foi baixa.

A figura 7 ilustra o comportamento da energia de ativação calculada a partir dos dados de regressão linear (equação 2) em função da conversão.

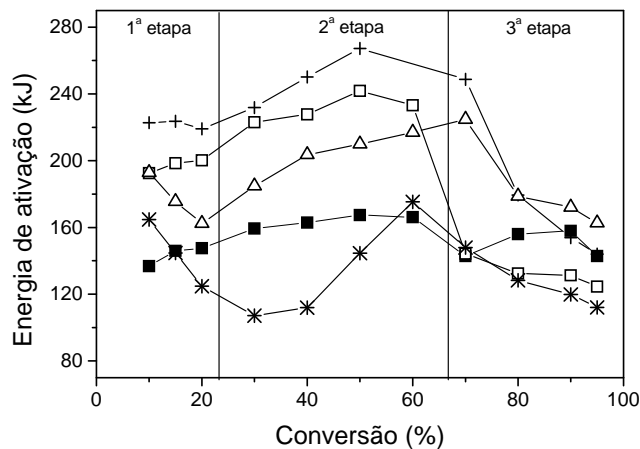


Figura 7: Energia de ativação para a decomposição do polycarbonato em função da conversão: PC (■), PC-vermelho (*), PC-azul (Δ), PC-amarelo (\diamond) e PC-laranja (\dagger).

Excetuando o pigmento diazo de condensação (vermelho), todos os demais colorantes causaram um aumento da energia de ativação para a primeira e segunda etapas de decomposição do polycarbonato em relação ao polímero sem colorante. A terceira etapa apresenta um comportamento mais complexo.

4 DISCUSSÃO

Nas curvas termogravimétricas da Figura 1, a alta estabilidade do pigmento amarelo pode ser explicada pela natureza inorgânica do material e pelo próprio método de produção. O pigmento amarelo vanadato de bismuto é obtido por reações no estado sólido em temperaturas acima de 600 °C. Portanto, é bastante estável termicamente [16]. A estabilidade térmica do corante ftalocianina de cobre também é relativamente alta, sendo um dos motivos do uso intenso desta substância como colorante [17, 18]. Já os

colorantes do tipo azo e antraquinona são orgânicos e apresentam grande variação de estabilidade térmica, dependendo da estrutura química particular de cada produto comercial [19, 20].

É importante ressaltar que em condições de processamento do polímero no estado fundido, a incorporação dos colorantes e a formação da massa polimérica tornam o contato dos colorantes com o oxigênio menor do que nas condições de ensaio realizadas por TG, além de que o tempo de exposição às temperaturas elevadas é pequeno. Assim, assume-se que a degradação térmica dos colorantes induzida pelas condições de incorporação ao policarbonato seja mínima.

Antes do processamento do material, todas as formulações são submetidas a um aquecimento em estufa a 120 °C durante 4 horas, o que permite a eliminação de umidade ou de voláteis, formados abaixo desta temperatura, como no caso do pigmento amarelo.

A faixa de temperatura utilizada no processamento também não é suficiente para provocar a degradação do policarbonato, conforme pode ser observado pelas curvas termogravimétricas do policarbonato realizadas em três taxas de aquecimento diferentes e apresentadas na Figura 2. Nota-se que a degradação do policarbonato ocorre somente em temperaturas superiores a 400 °C, 150 °C acima da temperatura máxima de processamento utilizada.

Acima de 400 °C a decomposição térmica ou termo-oxidativa do policarbonato tem início com o rearranjo do grupo carbonato, originando produtos como ácidos fenoxibenzoicos e fenilsalicilatos. Reações subsequentes envolvendo a perda de CO ou CO₂ podem levar à formação de diversos éteres e fenóis ou então à reticulação e formação de compostos como xantonas, fenil-fenoxibenzoatos e dibenzofuranos. Em atmosfera oxidante, estes produtos podem se decompor, gerando inúmeros compostos voláteis. Já na ausência de oxigênio a decomposição do policarbonato resulta na formação de resíduos de material reticulado [21, 22, 23]. O mecanismo de decomposição térmica do policarbonato é representado na Figura 8.

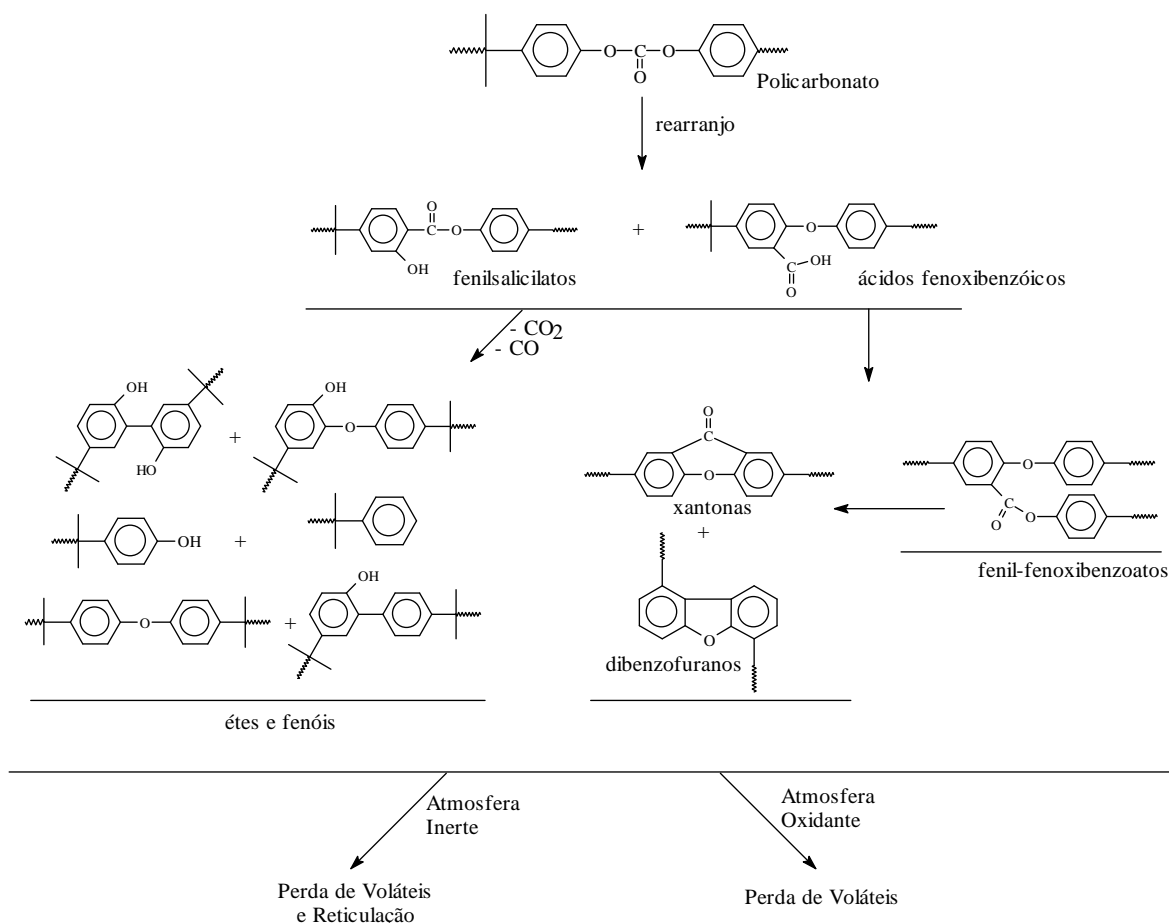


Figura 8: Mecanismo de decomposição térmica do policarbonato.

A formação de compostos voláteis é acompanhada por um decaimento na curva de TG que corresponde à perda de massa do material. O aumento da taxa de aquecimento nas análises causa o deslocamento do perfil da curva de TG para temperaturas mais altas e este efeito constitui a base do método de FLYNN e WALL para a determinação de parâmetros cinéticos.

Para as amostras de policarbonato analisadas, cada etapa de decomposição apresenta taxa máxima de conversão em intervalos de temperatura (Figura 4) e de conversão (Figura 5) praticamente independentes da presença do colorante. Este fato indica que não há alterações no mecanismo de decomposição térmica do PC. Entretanto, a taxa máxima de conversão, dada pelo máximo dos picos das curvas da Figura 5, é influenciada pelo colorante. Por exemplo, para a primeira etapa de decomposição, que ocorre na faixa de temperatura de 470 °C a 510 °C e de conversão de 0 a 25%, a ordem de taxa máxima de decomposição oxidativa é: PC-laranja > PC-amarelo > PC > PC-azul > PC-vermelho. Para a segunda etapa, ocorrendo entre 510 °C e 550 °C e conversão de 25 a 70%, a ordem de taxa máxima de decomposição é: PC-azul > PC-vermelho > PC-amarelo ~ PC-laranja > PC. Finalmente, para a terceira etapa, ocorrendo entre 550 e 700 °C e conversões entre 70 e 100%, a ordem de taxa de decomposição oxidativa é: PC-azul > PC-amarelo > PC-laranja > PC-vermelho ~ PC.

A taxa de conversão em um determinado valor de conversão reflete diretamente a velocidade de decomposição do material naquela conversão. Ou seja, um aumento da taxa de conversão nas amostras contendo um determinado colorante com relação ao policarbonato sem aditivos significa que este colorante acelera a decomposição térmica do material. Desta forma, as sequências apresentadas acima para as três etapas de decomposição térmica representam a ação dos colorantes na degradação térmica do policarbonato em cada etapa.

Embora as diferenças nas taxas de decomposição sejam pequenas e insuficientes para causar danos significativos ao material durante o processamento, é clara a influência da incorporação de colorantes em concentração de 1% na degradação do polímero. Estes resultados podem ser um indicativo de que em processos de degradação térmica em longo prazo também possa haver influência dos colorantes na estabilidade do polímero. Porém, nenhuma afirmação contundente a este respeito pode ser feita sem a realização de experimentos voltados a este propósito.

A comparação entre o comportamento da energia de ativação em função da conversão (Figura 6) e da taxa de conversão pela conversão (Figura 5) mostra algumas discrepâncias. A análise dos dados de taxa de conversão (Figura 5) sugere que a energia de ativação para a decomposição do policarbonato contendo os colorantes deveria ser menor do que para o policarbonato puro em praticamente todas as etapas e composições, o que não ocorre.

As diferenças entre as informações obtidas por meio dos dois métodos empregados para a avaliação da cinética podem ser explicadas pelas condições de contorno impostas pelo modelo usado no cálculo de energia de ativação. As curvas de taxa de conversão foram obtidas derivando diretamente os dados experimentais de porcentagem de perda de massa por temperatura. Portanto, refletem o comportamento real. Já o modelo de FLYNN e WALL parte do pressuposto que a ordem de reação é 1. Certamente este não é o caso da decomposição do policarbonato que envolve múltiplas etapas. Além desta limitação do modelo, a condição experimental utilizada de taxa de aquecimento de 15 °C/min pode ter sido muito alta e sabe-se que quanto maior a taxa de aquecimento, maior é a sobreposição dos processos de perda de massa, o que invalida o pressuposto de que para uma mesma conversão o mecanismo envolvido no processo é o mesmo.

5 CONCLUSÕES

O estudo da decomposição térmica do policarbonato mostrou que o policarbonato se decompõe termicamente em atmosfera oxidante em três etapas de decomposição e que a presença dos colorantes não altera esta característica. A análise da taxa de conversão para a decomposição nas três etapas revelou que os corantes aceleram a degradação do policarbonato. Entretanto, a energia de ativação obtida pela aplicação do método de FLYNN e WALL mostrou-se maior para o policarbonato contendo os colorantes, com exceção do pigmento vermelho, do que para o policarbonato puro. Este fato provavelmente se deve às condições de contorno impostas pelo método, que assume cinética de primeira ordem, o que possivelmente não se aplica ao caso da decomposição do policarbonato. Assim, pelo fato do cálculo da taxa de conversão ser uma simples derivada das curvas termogravimétricas e não envolver qualquer consideração em relação a mecanismo e ordem de reação, conclui-se que os colorantes estudados neste trabalho aceleram a degradação termo-oxidativa do policarbonato.

6 AGRADECIMENTOS

FAPESP (processo 00/14722-8), Ciba Especialidades Químicas Ltda e GE Plastic South America.

7 BIBLIOGRAFIA

- [1] MOLLER, J., STROMBERG, E., KARLSSON, S., “Comparison of extraction methods for sampling of low molecular compounds in polymers degraded during recycling”, *European Polymer Journal*, v. 44, n. 6, pp. 1583-1593, 2008.
- [2] WU, D.Y., MEURE, S., SOLOMON, D., “Self-healing polymeric materials: A review of recent developments”, *Progress in Polymer Science*, v. 33, pp. 479-522, 2008.
- [3] POSPÍŠIL, J., HORÁK, Z., KRULIŠ, Z., NEŠPUREK, S., KURODA, E.S., “Degradation and aging of polymer blends. Part 1. Thermomechanical and thermal degradation”, *Polymer Degradation and Stability*, v. 65, n. 2, pp. 405- 414, 1999.
- [4] POSPÍŠIL J., NEŠPUREK S., "Photostabilisation of coatings. Mechanisms and Performance", *Progress in Polymer Science*, v.25, pp.1261-1335, 2000.
- [5] ALLEN, N.S., EDGE, M., CORRALES, T., CHILDS, A., LIAUW, C.M., CATALINA, F., PEINADO, C., MINIHAN, A., ALDCROFT, D., “Ageing and stabilisation of filled polymers: an overview”, *Polymer Degradation and Stability*, v. 61, n. 2, pp. 183-199, 1998.
- [6] SARON, C., FELISBERTI, M.I., “Ação de colorantes na degradação e estabilização de polímeros”, *Química Nova*, v. 29, n. 1, pp. 124-128, 2006.
- [7] PEÑA, J.M., ALLEN, N. S., EDGE, M., LIAUW, C.M., VALANGE, B., “Studies of synergism between carbon black and stabilisers in LDPE photodegradation”, *Polymer Degradation and Stability*, v. 72, pp. 259-270, 2001.
- [8] ALLEN, N.S., “Photofading and light stability of dyed and pigmented polymers”, *Polymer Degradation and Stability*, v. 44, n. 3, pp. 357-374, 1994.
- [9] TANELIAN, C., MECHIN, R., SHAKIRULLAH, M., “Origin of dye bleaching and polymer degradation in the methylene blue-sensitized photooxygenation of polybutadiene”, *Journal of Photochemical and Photobiology A-Chemistry*, v. 64, n. 2 pp. 191-199, 1992.
- [10] FRAGA, F., NÚÑEZ, E.R., “Activation energies for the epoxy system BADGE n = 0/m-XDA obtained using data from thermogravimetric analysis”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 80, pp. 776-782, 2001.
- [11] FRAGA, F., NÚÑEZ, E.R., “Lifetime predictions for the epoxy system BADGE n=0/m-XDA using kinetic analysis of thermogravimetry curves”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 83, pp. 1692-1696, 2002.
- [12] FLYNN, J.H., WALL, L.A., “A quick direct method for determination of activation energy from thermogravimetric data”, *Journal of Polymer Science Polymer Letters*, v. 4, n. 19, pp. 323-330, 1966.
- [13] RIGOLI, I.C., CAVALHEIRO, C.C.S., NEUMANN, M.G., CAVALHEIRO, E.T.G., “Thermal decomposition of copolymers used in dental resins formulations photocured by ultra blue IS”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 105, n. 6, pp. 3295-3300, 2007.
- [14] ACAR, I., POZAN, G.S., OZGUMUS, S., “Thermal oxidative degradation kinetics and thermal properties of poly(ethylene terephthalate)modified with poly(lactic acid)”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 109, n. 5, pp. 2747–2755, 2008.
- [15] Technical Report: “Decomposition Kinetics Using TGA (TA-075)”, *TA Instruments – Thermal Analysis & Reology*, 1993.
- [16] GALEMBECK, A., ALVES, O.L., “Bismuth vanadate synthesis by metallo-organic decomposition: thermal decomposition study and particle size control”, *Journal of Materials Science*, v. 37, n. 10, pp. 923-1927, 2002.

- [17] TOMAN, P., NESPUREK, S., YAKUSHI, K., “Quantum chemical study of oxidation processes in Cu-phthalocyanine”, *Macromolecular Symposia*, v. 212, pp. 327-334, 2004.
- [18] HIHARA, T., OKADA, Y., MORITA, Z., “Photofading, photo sensitization and the effect of aggregation on the fading of triphenodioxazine and copper phthalocyanine dyes on cellulosic film”, *Dyes and Pigment*, v. 50, n. 2 pp. 185-201, 2001.
- [19] KARPICZ, R., GULBINAS, V., STANISHAUSKAITE, A., UNDZENAS, A., “Characterization of bisazo compounds employing ultrafast spectroscopy”, *Chemical Physics*, v. 269, n. 1-3, pp. 357-366, 2001.
- [20] ITOH, T., YAMAJI, M., SHIZUKA, H., “Excited-state dynamical behavior of 1,4-anthraquinone in a fluid solution”, *Spectrochimical Acta A-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v.58, n.2, pp. 397-402, 2002.
- [21] ERICKSON, K.L., “Thermal decomposition mechanisms common to polyurethane, epoxy, poly(diallyl phthalate), polycarbonate and poly(phenylene sulfide)”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 89, n. 2, pp. 427-440, 2007.
- [22] TAGLE, L.H., DIAZ, F.R., MARGOZZINI, C., “Thermogravimetric analysis of polycarbonates and polythiocarbonates with chlorinated aromatic side-rings”, *Journal of Thermal Analysis*, v. 36, n. 7-8, pp. 2521-2527, 1990.
- [23] RUFUS, I.B., SHAH, H., HOYLE, C.E., “Identification of fluorescent products produced by the thermal-treatment of bisphenol-a-based polycarbonate”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 51, n. 9, pp. 1549-1558, 1994.