



**UFSC - UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CFM - CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
QMC - DEPARTAMENTO DE QUÍMICA – CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO
LABORATÓRIO DE CROMATOGRAFIA E ESPECTROMETRIA ATÔMICA**

**APLICAÇÃO DA TÉCNICA DE SPME-GC-MS NA
DETERMINAÇÃO DOS PRODUTOS VOLÁTEIS GERADOS NA
DEGRADAÇÃO TÉRMICA DE POLÍMEROS**

Janaína Heberle Bortoluzzi

Florianópolis-SC
2007

JANAÍNA HEBERLE BORTOLUZZI

APLICAÇÃO DA TÉCNICA DE SPME-GC-MS NA DETERMINAÇÃO DOS
PRODUTOS VOLÁTEIS GERADOS NA DEGRADAÇÃO TÉRMICA DE
POLÍMEROS

Tese submetida ao Curso de Pós-Graduação
em Química da Universidade Federal de
Santa Catarina para a obtenção do Grau de
Doutor em Química.

Área de Concentração: Química Analítica

Orientador: Dr. Eduardo Carasek

Co-orientador: Dr. Valdir Soldi

CFM- Centro de Ciências Físicas e Matemáticas
QMC- Departamento de Química
Curso de Pós-graduação em Química
Florianópolis, 28 de fevereiro de 2007

Título: Aplicação da técnica de SPME-GC-MS na determinação dos produtos voláteis gerados na degradação térmica de polímeros

JANAÍNA HEBERLE BORTOLUZZI

Esta Tese foi julgada e aprovada em sua forma final pelo orientador e membros da Banca Examinadora para a obtenção do título de Doutor em Química Analítica na Universidade Federal de Santa Catarina.

Prof. Dr. Eduardo Carasek
Orientador (UFSC)

Prof. Dr. Valdir Soldi
Co-orientador (UFSC)

Prof. Dr. Ademir Neves
Coordenador do Curso de Pós-Graduação em Química (UFSC)

Banca Examinadora

Prof. Dra. Eline Bastos Caramão
Relatora (UFRGS)

Prof. Dr. Antônio Carlos de Souza
(FURB)

Prof. Dr. Gustavo Amadeu Micke
(UFSC)

Prof. Dr. José Roberto Bertolino
(UFSC)

Prof. Dr. Luiz Augusto dos Santos Madureira
(UFSC)

Dedico este trabalho aos meus queridos pais,
Hélio e Noeli, pelo carinho e apoio durante
toda a minha trajetória.

AGRADECIMENTOS

À minha família pela compreensão e carinho a mim dedicado.

Aos professores Dr. Eduardo Carasek e Dr. Valdir Soldi que me orientaram neste trabalho.

Aos professores da banca examinadora Antônio Carlos de Souza (FURB), Elina Bastos Caramão (UFRGS), Gustavo Amadeu Micke (UFSC), José Roberto Bertolino (UFSC) e Luiz Augusto dos Santos Madureira (UFSC).

À Deus por ter me orientado e iluminado em todas as horas.

Ao meu namorado César pelo carinho e compreensão nos momentos em que estive ausente.

As minhas queridas amigas Andréia e Rosi pela amizade sincera.

Aos meus colegas de laboratório Aline, Anelise, Daniel, Eliane, Eric, Fábio, Heloisa, Jéferson, Joice, Kalya, Karen, Péricles, Tatiane, Vanira e em especial aos queridos companheiros e amigos da cromatografia Dilma e Edmar.

Aos doutorandos Vanderlei e Rodrigo que me ajudaram com a parte físico-química e orgânica deste trabalho.

Ao grupo de estudo em materiais polímeros (POLIMAT), em especial Gilmene, Pinheiro e Marly.

Ao corpo de bombeiros de Florianópolis, ao professor Madureira e a central de análises pela disposição dos equipamentos para a realização deste trabalho.

As minhas amigas que me ajudaram a descontrair nos momentos difíceis Ale, Lisi, Lola, Márcia, Nádia e Kika.

Aos meus colegas de faculdade Rusi, Eliandra, Anelise, Cristiano, Fábio, Paulo e Bianca.

À todos os professores do departamento de Química que foram muito importantes na minha formação.

À secretaria da Pós-Graduação, Graça e Jadir.

À todos os meus amigos pelo carinho e amizade.

Ao CNPq pelo suporte financeiro.

ÍNDICE GERAL

| | |
|---|------------|
| LISTA DE ABREVIações E SIGLAS..... | i |
| ÍNDICE DE FIGURAS..... | v |
| ÍNDICE DE TABELAS..... | iv |
| RESUMO..... | xi |
| ABSTRACT..... | xii |
| 1. INTRODUÇÃO..... | 01 |
| <u>1.1. A microextração em fase sólida.....</u> | 04 |
| 1.1.1. Condições que afetam a eficiência da SPME..... | 07 |
| 1.1.2. Limitações em SPME..... | 10 |
| <u>1.2. Caracterização dos produtos de degradação térmica de polímeros</u> | 11 |
| 1.2.1. Análise térmica..... | 14 |
| 1.2.1.1. Cinética da reação de degradação | 15 |
| 1.2.2. Espectroscopia de infravermelho em fase gasosa..... | 18 |
| <u>1.3. Polímeros.....</u> | 19 |
| 1.3.1. Poli(propileno)..... | 19 |
| 1.3.2. Poli(estireno)..... | 24 |
| 1.3.3. Poli(metil metacrilato)..... | 30 |
| 1.3.4. Poli(estireno)-co-poli(metil metacrilato)..... | 39 |
| 2. OBJETIVOS..... | 43 |
| 2.1. Objetivo Geral..... | 43 |
| 2.2. Objetivos Específicos | 43 |
| 3. PARTE EXPERIMENTAL..... | 44 |
| 3.1. Polímeros..... | 44 |

| | |
|---|-----------|
| 3.2. Desenvolvimento e otimização de metodologias analíticas..... | 44 |
| 3.2.1. Determinação das temperaturas de máxima degradação..... | 44 |
| 3.2.2. Otimização do sistema do forno acoplado a SPME..... | 45 |
| 3.3. Caracterização dos homopolímeros e copolímero..... | 46 |
| 3.3.1. Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)..... | 46 |
| 3.3.2. Espectroscopia de FTIR..... | 46 |
| 3.3.3. Espectrometria de Massas..... | 47 |
| 3.3.4. Influência da temperatura e do tempo de degradação..... | 48 |
| 3.3.5. Estudo dos parâmetros cinéticos..... | 49 |
| 3.4. Proposta de mecanismos de degradação térmica..... | 50 |
| 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 51 |
| 4.1. Desenvolvimento e otimização de metodologias analíticas para o estudo da degradação térmica do poli(propileno) (PP)..... | 51 |
| 4.1.1. Determinação da temperatura de máxima degradação do poli(propileno)..... | 51 |
| 4.1.2. Otimização do sistema cromatográfico..... | 51 |
| 4.2. Determinação dos produtos de degradação do poli(propileno) por FTIR e SPME-GC-MS..... | 53 |
| 4.2.1. Espectroscopia de FTIR..... | 53 |
| 4.2.2. Espectrometria de massas..... | 55 |
| 4.2.3. Influência da temperatura e do tempo de degradação..... | 58 |
| 4.2.4. Parâmetros cinéticos da degradação térmica do PP..... | 63 |
| 4.3. Proposta do mecanismo de degradação térmica do poli(propileno)..... | 64 |
| 4.4. Desenvolvimento e otimização de metodologias analíticas para o estudo da degradação térmica do copolímero poli(estireno)-b-poli(metil metacrilato) e homopolímeros..... | 66 |
| 4.4.1. Determinação das temperaturas de máxima degradação..... | 67 |
| 4.4.2. Otimização do sistema do forno acoplado a SPME..... | 68 |

| | |
|--|------------|
| 4.5. Caracterização do copolímero e dos homopolímeros..... | 70 |
| 4.5.1. Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)..... | 70 |
| 4.5.2. Espectroscopia de FTIR..... | 70 |
| 4.5.3. Espectrometria de massas..... | 81 |
| 4.5.4. Influência da temperatura de degradação do copolímero e seus homopolímeros..... | 94 |
| 4.5.5. Estudo dos parâmetros cinéticos..... | 105 |
| 4.6. Proposta de mecanismos de degradação térmica do PS-b-PMMA..... | 113 |
| 5. CONCLUSÕES..... | 118 |
| 6. PERSPECTIVAS..... | 119 |
| 7. PRODUÇÃO COMPLEMENTAR..... | 120 |
| 7.1. Artigos..... | 120 |
| 7.2. Congressos..... | 121 |
| 7.2. Trabalhos extras..... | 124 |
| 8. BIBLIOGRAFIA..... | 125 |
| 9. ANEXOS..... | 136 |
| 9.1. Anexo I - Espectros de massa dos compostos majoritários tentativamente identificados na degradação térmica do PP..... | 137 |
| 9.2. Anexo II - Espectros de massa dos compostos majoritários tentativamente identificados na degradação térmica do PS..... | 141 |
| 9.3. Anexo III - Espectros de massa dos compostos majoritários tentativamente identificados na degradação térmica do PMMA..... | 145 |
| 9.4. Anexo IV - Espectros de massa dos compostos majoritários tentativamente identificados na degradação térmica do PS-b-PMMA..... | 149 |

LISTA DE ABREVIações E SIGLAS

| | |
|----------------------|---|
| A | fator pré-exponencial |
| AFM | microscopia de força atômica (<i>Atomic Force Microscopy</i>) |
| BHT | hidroxi tolueno butilado (<i>Butylated Hydroxytoluene</i>) |
| BTEX | benzeno, tolueno, etil benzeno e xilenos |
| Carboxen-PDMS | carboxen-poli(dimetil siloxano) |
| CW-DVB | carbowax-divinilbenzeno |
| DETA | análise termodielétrica |
| DOM | matéria orgânica dissolvida (<i>Dissolved Organic Material</i>) |
| DP | grau de polimerização (<i>Degree of Polymerization</i>) |
| DSC | calorimetria diferencial de varredura (<i>Differential Scanning Calorimetry</i>) |
| DTA | análise térmica diferencial (<i>Differential Thermal Analysis</i>) |
| DTG | termogravimetria derivativa |
| DTMA | análise termodinâmico-mecânica |
| Ea | energia de ativação |
| EPDM | copolímero de etileno-propileno-5-etilideno-2-norborneno |
| FID | detector por ionização em chama (<i>Flame Ionization Detector</i>) |
| FTIR | espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (<i>Fourier Transform Infra Red</i>) |
| GC | cromatografia gasosa (<i>Gas Chromatography</i>) |
| GCxGC | cromatografia gasosa bidimensional abrangente (<i>Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography</i>) |

| | |
|-------------------------------|--|
| GC-MS | cromatografia gasosa com espectrometria de massas (<i>Gas Chromatography with Mass Spectrometer</i>) |
| GPC | cromatografia de permeação em gel (<i>Gel Permeation Chromatography</i>) |
| PAH | hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (<i>Polycyclic Aromatic Hydrocarbon</i>) |
| HS | <i>headspace</i> |
| IBM | isobutiril macroradical (<i>Isobutyryl Macroradical</i>) |
| IR | Infravermelho (<i>Infrared</i>) |
| I.D. | diâmetro interno (<i>Inside Diameter</i>) |
| LLE | extração líquido-líquido (<i>Liquid-Liquid Extraction</i>) |
| MMA | metil metacrilato (<i>Methyl Methacrylate</i>) |
| M_n | massa molecular numérica média |
| m/z | razão massa carga (<i>Mass-to-Charge Ratio</i>) |
| M_w | massa molecular ponderal média |
| n | ordem de reação |
| nd | não detectado |
| NMR | ressonância magnética nuclear (<i>Nuclear Magnetic Resonance</i>) |
| O.D. | diâmetro externo (<i>Outside Diameter</i>) |
| PA | poli(acrilato) |
| PDMS | poli(dimetilsiloxano) |
| PDMS-DVB | poli(dimetil siloxano)-divinil benzeno |
| PMMA | poli(metil metacrilato) (<i>Polymethyl Methacrylate</i>) |
| PMMA-CH=CH₂ | PMMA com terminação vinil |
| PMMA-H | PMMA saturado |

| | |
|-------------------|---|
| PMMA-HH | PMMA que apresenta ligações cabeça-cabeça |
| PMMA-tiol | PMMA usando tióis como iniciadores |
| PP | poli(propileno) (<i>Polypropylene</i>) |
| PPO | poli(óxido de propileno) (<i>Poly(Propylene Oxide)</i>) |
| PS | poli(estireno) (<i>Polystyrene</i>) |
| PS/PMMA | blenda de poli(estireno) e poli(metil metacrilato) |
| PS-b-PMMA | copolímero em bloco de poli(estireno) e poli(metil metacrilato) |
| PS-co-PMMA | copolímero de poli(estireno) e poli(metil metacrilato) |
| Py-FI-MS | pirólise por ionização de campo acoplado a espectrometria de massa |
| R | reverso |
| S | similaridade |
| SCAN | varredura de espectros |
| SFG | soma da geração de frequência (<i>Sum Frequency Generation</i>) |
| SIMS | espectrometria de massas de íon secundário (<i>Secondary Ion Mass Spectrometry</i>) |
| SPE | extração em fase sólida (<i>Solid Phase extraction</i>) |
| SPME | microextração em fase sólida (<i>Solid Phase Microextraction</i>) |
| SPME-GC-MS | microextração em fase sólida acoplada a cromatografia gasosa com espectrometria de massas |
| t | tempo |
| T | temperatura |
| TA-FTIR | análise térmica e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier |
| TG | Termogravimetria (<i>Thermogravimetry</i>) |

| | |
|--------------|---|
| TIC | cromatograma de íons totais (<i>Total Ion Chromatogram</i>) |
| TMA | análise termomecânica (<i>Thermo-mechanical analysis</i>) |
| TOFMS | espectrometria de massas por tempo de voo (<i>Time of Flight Mass Spectrometer</i>) |
| UV | ultravioleta (<i>Ultraviolet</i>) |
| VOC | compostos orgânicos voláteis (<i>Volatile Organic Compounds</i>) |
| α | fração de degradação |
| ϕ | taxa de aquecimento |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1 - Dispositivo de SPME baseado numa seringa Hamilton série 7000..... | 4 |
| Figura 2 – Dispositivo de SPME comercializado pela Supelco..... | 5 |
| Figura 3 – Representação do processo de sorção dos analitos: A) perfura-se o septo do frasco com a agulha; B) expõe-se a fibra revestida diretamente a amostra; C) a fibra permanece exposta até alcançar o tempo de equilíbrio e D) à fibra é recolhida para dentro da agulha e então retirada do frasco..... | 6 |
| Figura 4 – Representação do processo de dessorção térmica dos analitos no injetor do cromatógrafo aquecido: A) perfura-se o septo do injetor do cromatógrafo com a agulha; B) expõe-se a fibra revestida ao injetor do cromatógrafo aquecido para que ocorra a dessorção térmica dos analitos e C) à fibra é recolhida para dentro da agulha e então retirada do injetor do cromatógrafo. | 7 |
| Figura 5 – Formas de extração usando fibras de SPME: (A) direta, (B) <i>headspace</i> , (C) protegida com membranas..... | 8 |
| Figura 6 – Representação esquemática de curvas características de análise de polímeros utilizando técnicas de análise térmica, em função da temperatura (T) ou do tempo (t). A) termogravimetria (TG) e B) termogravimetria derivativa (DTG). | 15 |
| Figura 7 – Representação da estrutura do monômero do poli(propileno)..... | 19 |
| Figura 8 - Representação da estrutura do monômero do poli(estireno)..... | 24 |
| Figura 9 – Espécies formadas na degradação térmica do poli(estireno), segundo Faravelli e colaboradores, 2001..... | 27 |
| Figura 10 – Representação da estrutura do monômero do poli(metil metacrilato).... | 31 |
| Figura 11 – Representação de um possível mecanismo de degradação térmica do PMMA-CH=CH ₂ , proposto por Manring em 1989..... | 33 |
| Figura 12 – Representação do possível mecanismo de degradação térmica do PMMA-HH, proposto por Manring, <i>et al.</i> em 1989..... | 34 |
| Figura 13 – Representação do possível mecanismo de degradação térmica do PMMA, proposto por Manring, <i>et al.</i> em 1991..... | 35 |

| | |
|--|----|
| Figura 14 – Representação do possível mecanismo de degradação térmica do PMMA, proposto por Kashiwagi, <i>et al.</i> em 1989..... | 39 |
| Figura 15 – Estrutura química do copolímero poli(estireno)-co-poli(metil metacrilato)..... | 40 |
| Figura 16 – Desenho esquemático do sistema de SPME acoplado ao forno tubular..... | 45 |
| Figura 17 - Desenho esquemático do forno tubular acoplado ao infravermelho..... | 47 |
| Figura 18 - Desenho esquemático do forno tubular acoplado as ampolas de gás...49 | |
| Figura 19 - Curva termogravimétrica do poli(propileno) medidas a 10°C/min em atmosfera de nitrogênio..... | 52 |
| Figura 20 – Espectros de infravermelho na região de 3500 – 2500 cm ⁻¹ dos produtos da degradação térmica do poli(propileno) a diferentes temperaturas.. | 53 |
| Figura 21 – Espectros de infravermelho na região de 2000 – 400 cm ⁻¹ dos produtos da degradação térmica do poli(propileno) a diferentes temperaturas..... | 54 |
| Figura 22 – Cromatograma de íons totais do PP degradado a 470°C, região ampliada até 15 minutos de análise. Os picos 1 a 29 são os compostos que estão representados nas Tabelas 8 e 9..... | 59 |
| Figura 23 – Influência da temperatura na formação dos cinco compostos majoritários da degradação térmica do poli(propileno)..... | 62 |
| Figura 24 – Proposta do mecanismo de formação do 2,4-dimetil 1-hepteno e 2-metil 1-penteno na degradação térmica do poli(propileno)..... | 65 |
| Figura 25 - Proposta do mecanismo de formação do 1,3,5-trimetil ciclohexano na degradação térmica do poli(propileno)..... | 66 |
| Figura 26 - Curva termogravimétrica do poli(estireno) obtida a 10°C/min em atmosfera de nitrogênio..... | 67 |
| Figura 27 - Curva termogravimétrica do poli(metil metacrilato) obtida a 10°C/min em atmosfera de nitrogênio..... | 68 |
| Figura 28 - Curva termogravimétrica do poli(estireno)-b-poli(metil metacrilato) obtida a 10°C/min em atmosfera de nitrogênio..... | 69 |
| Figura 29 – Espectros de infravermelho na região de 3500 – 2500 cm ⁻¹ dos produtos da degradação térmica do poli(estireno) a diferentes temperaturas.... | 71 |
| Figura 30 – Espectros de infravermelho na região de 2000 – 400 cm ⁻¹ dos produtos da degradação térmica do poli(estireno) a diferentes temperaturas.... | 72 |

- Figura 31** – Espectros de infravermelho na região de 3500 – 2500 cm^{-1} dos produtos da degradação térmica do poli(metil metacrilato) a diferentes temperaturas.....73
- Figura 32** – Espectros de infravermelho na região de 2000 – 400 cm^{-1} dos produtos da degradação térmica do poli(metil metacrilato) a diferentes temperaturas.....74
- Figura 33** – Espectros de infravermelho na região de 3500 – 2500 cm^{-1} dos produtos da degradação térmica do copolímero a diferentes temperaturas.....75
- Figura 34** – Espectros de infravermelho na região de 3500 – 2500 cm^{-1} dos produtos da degradação térmica do PS, do PMMA e do copolímero nas duas diferentes temperaturas de máxima degradação.....77
- Figura 35** – Espectros de infravermelho na região de 2000 – 400 cm^{-1} dos produtos da degradação térmica do copolímero a diferentes temperaturas.....78
- Figura 36** – Espectros de infravermelho na região de 2000 – 400 cm^{-1} dos produtos da degradação térmica do PS, do PMMA e do copolímero nas duas diferentes temperaturas de máxima degradação.....80
- Figura 37** – Cromatograma de íons totais do PS degradado a 448°C. Os picos 1 a 26 são os compostos que estão representados na Tabela 10.....81
- Figura 38** - Cromatograma de íons totais do PMMA degradado a 388°C. Os picos 1 a 40 são os compostos que estão representados na Tabela 12.....85
- Figura 39** - Cromatograma de íons totais do PS-b-PMMA degradado a 373°C, ampliação dos primeiros 25 minutos. Os picos 1 a 38 são os compostos que estão representados na Tabela 14.....89
- Figura 40** - Cromatograma de íons totais do PS-b-PMMA degradado a 373°C, ampliação dos últimos 25 minutos. Os picos 39 a 76 são os compostos que estão representados na Tabela 14.....90
- Figura 41** – Influência da temperatura na formação dos sete compostos majoritários da degradação térmica do poli(estireno)96
- Figura 42** – Influência da temperatura na formação dos oito compostos majoritários da degradação térmica do poli(metil metacrilato).....99
- Figura 43** – Influência da temperatura na formação dos cinco compostos majoritários da degradação térmica do poli(estireno)-co-poli(metil metacrilato).....104

| | |
|--|-----|
| Figura 44 – Influência da temperatura na formação dos próximos seis compostos majoritários da degradação térmica do poli(estireno)-co-poli(metil metacrilato) obtidos em 373 e 403°C..... | 105 |
| Figura 45 – Curvas termogravimétricas do PS obtidas com taxas de aquecimento de 5, 10 e 20°C min ⁻¹ em N ₂ | 106 |
| Figura 46 – Dados utilizados para a determinação dos valores de energia de ativação do PS..... | 107 |
| Figura 47 – Curvas termogravimétricas do PMMA obtidas com taxas de aquecimento de 5, 10 e 20°C min ⁻¹ em N ₂ | 108 |
| Figura 48 – Dados utilizados para a determinação dos valores de energia de ativação do PMMA..... | 109 |
| Figura 49 – Curvas termogravimétricas do PS-b-PMMA obtidas com taxas de aquecimento de 2,5, 5 e 10°C min ⁻¹ em N ₂ | 111 |
| Figura 50 – Dados utilizados para a determinação dos valores de energia de ativação do PS-b-PMMA..... | 111 |
| Figura 51 - Variação da energia de ativação com a fração de decomposição do copolímero em relação aos homopolímeros, comparando os valores de energia de ativação obtidos pelo método de Ozawa..... | 114 |
| Figura 52 – Proposta do mecanismo de formação do p-metil estireno, estireno e metil metacrilato na degradação térmica do copolímero..... | 116 |
| Figura 53 – Proposta do mecanismo de formação da indanona na degradação térmica do copolímero..... | 117 |

ÍNDICE DE TABELAS

| | |
|---|-------|
| Tabela 1: Principais etapas das técnicas de preparação de amostras: extração líquido-líquido (LLE), extração em fase sólida (SPE) e microextração em fase sólida (SPME)..... | 2 |
| Tabela 2: Fibras comerciais utilizadas para SPME..... | 8 |
| Tabela 3 – Parâmetros cinéticos obtidos a partir da reação de pirólise do PP..... | 23 |
| Tabela 4 – Parâmetros cinéticos obtidos da reação de pirólise do PS..... | 29 |
| Tabela 5 – Copolímeros formados por dois tipos de monômeros..... | 41 |
| Tabela 6 - Produtos da degradação térmica do PP extraídos através do sistema de SPME-CG-MS..... | 56-57 |
| Tabela 7 – Estrutura dos compostos majoritários da degradação térmica do PP..... | 58 |
| Tabela 8 – Valores das áreas normalizadas para os compostos voláteis formados durante a degradação térmica do PP a diferentes temperaturas..... | 60 |
| Tabela 9 – Valores das áreas normalizadas para os compostos voláteis formados durante a degradação térmica do PP a 470°C em diferentes tempos.... | 61 |
| Tabela 10 - Produtos da degradação térmica do PS extraídos através do sistema SPME-CG-MS..... | 82 |
| Tabela 11 - Estrutura dos compostos majoritários da degradação térmica do PS.... | 83 |
| Tabela 12 - Produtos da degradação térmica do PMMA extraídos através do sistema SPME-CG-MS..... | 85-86 |
| Tabela 13 - Estrutura dos compostos majoritários da degradação térmica do PMMA..... | 88 |
| Tabela 14 - Produtos da degradação térmica do PS-b-PMMA extraídos através do sistema SPME-CG-MS..... | 90-92 |
| Tabela 15 - Estrutura dos onze compostos majoritários da degradação térmica do PS-b-PMMA em ambas as temperaturas (373 e 403°C)..... | 93 |
| Tabela 16 – Valores das áreas normalizadas para os compostos voláteis formados durante a degradação térmica do PS a diferentes temperaturas..... | 95 |
| Tabela 17 – Valores das áreas normalizadas para os compostos voláteis formados durante a degradação térmica do PMMA a diferentes temperaturas..... | 98 |

| | |
|--|-----|
| Tabela 18 – Valores das áreas normalizadas para os compostos voláteis formados durante a degradação térmica do PS-b-PMMA a diferentes temperaturas..... | 101 |
| Tabela 19 – Compostos encontrados apenas na degradação térmica do PS-b-PMMA a 242°C..... | 102 |
| Tabela 20 - Tabela de valores de Energia de ativação na correspondente perda de massa do PS fornecido pelo gráfico de Ozawa..... | 107 |
| Tabela 21 - Tabela de valores de Energia de ativação na correspondente perda de massa do PMMA fornecido pelo gráfico de Ozawa..... | 110 |
| Tabela 22 - Tabela de valores de Energia de ativação na correspondente perda de massa do PS-b-PMMA fornecido pelo gráfico de Ozawa..... | 112 |

RESUMO

Neste trabalho a técnica de microextração em fase sólida aliada a cromatografia gasosa com espectrometria de massas foi aplicada para o estudo da degradação térmica do poli(propileno) (polímero modelo) e do poli(estireno)-b-poli(metil metacrilato) (um sistema mais complexo devido às poucas informações existentes quanto a sua degradação térmica). São discutidos principalmente os produtos formados, mecanismos de formação dos principais produtos e parâmetros cinéticos de degradação. Degradaram-se os polímeros em um forno tubular em diversas temperaturas e na saída deste forno acoplou-se uma célula para acomodar a fibra de SPME (microextração em fase sólida) para a concentração dos produtos da degradação dos polímeros carregados por um gás de arraste. A fibra ficou exposta por 30 min e então foi levada para o injetor aquecido do cromatógrafo a gás acoplado ao detector de massas. O forno tubular também foi acoplado diretamente ao espectrômetro de infravermelho para a análise dos compostos voláteis. Cerca de 41 compostos foram sugeridos para a degradação do PP sendo estes formados por alcanos, alcenos e dienos. Para o copolímero e seus homopolímeros, poli(estireno) (PS) e poli(metil metacrilato) (PMMA) foram sugeridos 76, 26 e 40 compostos, respectivamente. No copolímero foram encontrados compostos provenientes da degradação de seus homopolímeros e ainda compostos provenientes da interação entre estes. O PS gerou principalmente seu monômero e dímero e o PMMA gerou seu monômero e ésteres. Foram propostos mecanismos de formação dos três compostos majoritários do PP e dos quatro compostos majoritários do PS-b-PMMA. Conclui-se que o sistema de SPME-GC-MS é eficaz e promissor para estudos de degradação térmica de polímeros.

ABSTRACT

In the present work the solid-phase microextraction technique allied to gas chromatography-mass spectrometry was applied to study the thermal degradation of poly(propylene) (model polymer) and poly(styrene)-co-poly(methyl methacrylate) (a more complex model due to the lack of information in the literature about its thermal degradation). The generated products, mechanisms of formation of the main products, and kinetic parameters of degradation are discussed. The degradation was performed into a tubular oven in several temperatures and, at the end of this oven, a flow through cell was coupled to accommodate the SPME (solid-phase microextraction) fiber for concentration of the degradation products generated, which are carried through an flow of on inert gas. The fiber was exposed for 30 minutes, and immediately desorbed into the hot injector of the gas chromatograph coupled to mass spectrometer. The tubular oven also was connected directly to the infrared spectrometer for the analysis of the volatile compounds. About 41 compounds were suggested for PP degradation, being constituted by alkanes, alkenes and alkadienes. For the copolymer and its homopolymers, poly(styrene) (PS) and poly(methyl methacrylate) (PMMA), 76, 26 and 40 compounds were suggested, respectively. In the copolymer studied, it was found compounds from the degradation of its homopolymers and also compounds generated from interactions between both homopolymers. PS generated mainly its monomer and dimer, and PMMA generated its monomer and esters. Mechanisms of formation of the three major compounds of PP degradation and the four major compounds of PS-b-PMMA were proposed. It can be concluded that SPME-GC-MS system was efficient and it is promising for the study of thermal degradation of polymers.

Capítulo I - Introdução

A qualidade das etapas envolvidas num procedimento analítico determina a viabilidade para a aplicação da metodologia desenvolvida. Entre as várias etapas envolvidas em uma metodologia analítica temos a amostragem, quantificação, avaliação estatística e tomada de decisão. Na etapa de amostragem, seleciona-se uma fração presumivelmente representativa da amostra primária. Nesta fração deve-se identificar e quantificar as espécies de interesse, que são os componentes químicos que, a princípio, a definem. É comum não se analisar quimicamente matrizes na forma bruta, pois elas costumam ter e gerar interferências que são incompatíveis com os equipamentos analíticos.

Uma alternativa viável para contornar tais problemas é o emprego de procedimentos de preparo da amostra, com os quais procura-se isolar e, concomitantemente, concentrar as espécies de interesse a níveis adequados e obter um nível de limpeza da amostra que não comprometa a sua análise química. Desta forma, o preparo também inclui a sua adequação com a técnica analítica que fornecerá os dados químicos.

Diversas técnicas já foram desenvolvidas para o preparo de amostra. Entre elas, extração líquido-líquido e extração em fase sólida são as mais utilizadas em procedimentos de análises químicas. Entretanto, estas técnicas apresentam o inconveniente da utilização de solventes orgânicos (normalmente inflamáveis e tóxicos) e excessiva manipulação da amostra, levando a riscos de contaminações e perda de analitos (Koester, *et al.*, 1999).

Uma alternativa promissora para metodologias de preparo de amostras é a microextração em fase sólida (SPME do inglês, *Solid Phase Microextraction*), a qual é uma opção relativamente recente (Arthur, *et al.*, 1990; Pawliszyn, *et al.*, 1997 e Salleh, *et al.*, 2000). Ela vem sendo utilizada quando há necessidade de criar um elo entre a matriz da amostra e o instrumental analítico, ou seja, com a técnica de SPME não são necessárias às etapas de preparação da amostra para a introdução no instrumento analítico, já que com ela extraem-se os analitos diretamente da amostra. A SPME apresenta-se como uma técnica de preparo de amostras que dispensa o uso de solventes orgânicos e apresenta poucas etapas em seu procedimento. A

Capítulo I - Introdução

Tabela 1 apresenta, resumidamente, as principais etapas para a realização de extrações via extração líquido-líquido (LLE do inglês, *Liquid-Liquid Extraction*), extração em fase sólida (SPE do inglês, *Solid Phase Extraction*) e microextração em fase sólida (SPME).

Tabela 1: Principais etapas das técnicas de preparação de amostras: extração líquido-líquido (LLE), extração em fase sólida (SPE) e microextração em fase sólida (SPME).

| Técnicas | Etapas |
|-----------------|---|
| LLE | Adição de solvente orgânico na amostra; Agitação no funil de separação; Separação das fases aquosa e orgânica; Remoção da fase orgânica; Evaporação/concentração da fase orgânica; Injeção no instrumento analítico. |
| SPE | Condicionamento dos cartuchos ou membranas; Eluição da amostra; Eluição do solvente para remover interferentes e analitos dessorvidos; Evaporação/concentração da fase orgânica; Injeção no instrumento analítico. |
| SPME | Exposição da fibra de SPME à amostra; Dessorção dos analitos no instrumento analítico. |

Em função de suas vantagens, a SPME é agora amplamente utilizada, com constante aumento de novas publicações em diversas áreas da ciência, entre as quais a quantificação e identificação de diversos compostos químicos em uma grande variedade de matrizes (Eisert, *et al.*, 1997 e Augusto, *et al.*, 2002). Dentre as muitas aplicações da SPME nos diversos ramos da ciência podemos citar alguns trabalhos recentes. Na área da saúde a SPME foi aplicada na determinação dos óleos essenciais na tradicional medicina chinesa (Li, *et al.*, 2006) e na determinação de anfetaminas no cabelo humano (Nishida, *et al.*, 2006). Na indústria alimentícia a

Capítulo I - Introdução

SPME foi aplicada na determinação da vitamina K em nove marcas de chá verde (Reto, *et al.*, 2007), compostos orgânicos voláteis em alcaparras (Romeo, *et al.*, 2007), formaldeído em 12 espécies de peixes (Bianchi, *et al.*, 2007), compostos voláteis e semi-voláteis presentes no cozimento do feijão francês (Barra, *et al.*, 2007), compostos voláteis presentes no mel (Alissandrakis, *et al.*, 2007, Odeh, *et al.*, 2007) e ainda na remoção de pesticidas dos vegetais (Wu, *et al.*, 2007). Além disto, há estudos na indústria de bebidas, como a determinação de terpenos, em 18 marcas de tequilas (Peña-Alvarez, *et al.*, 2006) e em 36 marcas de vinho (Câmara, *et al.*, 2007).

Recentemente, uma área da química de grande importância, os materiais poliméricos, foi alvo de estudos com o auxílio da SPME. Neste caso, estudos de caracterização de materiais poliméricos (Hakkarainen, *et al.*, 2003 e Hakkarainen, 2003) foram realizados via SPME em substituição a tradicional técnica de análise de *headspace*.

A grande importância dos materiais poliméricos deve-se ao fato da utilização destes em vários setores e são freqüentemente usados em aplicações que requerem características técnicas específicas. Na indústria automobilística, por exemplo, são particularmente importantes devido seu baixo preço e alta versatilidade. Um dos polímeros comumente usado é o poli(propileno), que devido aos requerimentos de alta tecnologia tornou-se necessário conhecer com profundidade as propriedades inerentes ao material. Por exemplo, um dos aspectos ainda não totalmente elucidado é o processo de degradação de polímeros, que é responsável pela perda das propriedades mecânicas e a falência do material utilizado. Pesquisas relacionadas com processos de degradação são prioritárias para estes materiais (Salvador, *et al.*, 2003).

Considerando a técnica de microextração em fase sólida, uma ferramenta analítica eficiente para atuar em diversos campos da ciência, ela pode ser especialmente útil no estudo de caracterização e degradação de materiais poliméricos que é um tema atual de grande importância. Em função disto, é descrito a seguir o estado da arte da SPME e dos polímeros estudados neste trabalho.

1.1. A microextração em fase sólida

Os primeiros experimentos com SPME foram realizados usando fibra ótica, com e sem revestimento com fases poliméricas líquidas e sólidas. Um rápido desenvolvimento desta técnica resultou na incorporação de fibras revestidas dentro de uma micro-seringa gerando o primeiro dispositivo de SPME (Arthur, *et al.*, 1990).

A Figura 1 apresenta um dispositivo de SPME baseado numa micro-seringa Hamilton™ série 7000, enquanto a Figura 2 representa a primeira versão comercial do dispositivo de SPME introduzida pela Supelco em 1993. Em ambos os casos, a haste de metal, que serve como pistão na micro-seringa, é substituída por um micro-tubo de aço inoxidável com um diâmetro interno (I.D. do inglês, *Inside Diameter*) ligeiramente maior que o diâmetro externo (O.D. do inglês, *Outside Diameter*) do suporte de sílica fundida. Tipicamente, os primeiros 5 mm de revestimento são retirados da fibra ótica de 1,5 cm, a qual é então inserida no micro-tubo. Uma cola epóxi resistente a altas temperaturas é usada para montar a fibra. A movimentação do êmbolo permite expor a fibra durante a extração e dessorção e protegê-la dentro da agulha durante a estocagem e perfuração do septo (Lord, *et al.*, 2000).

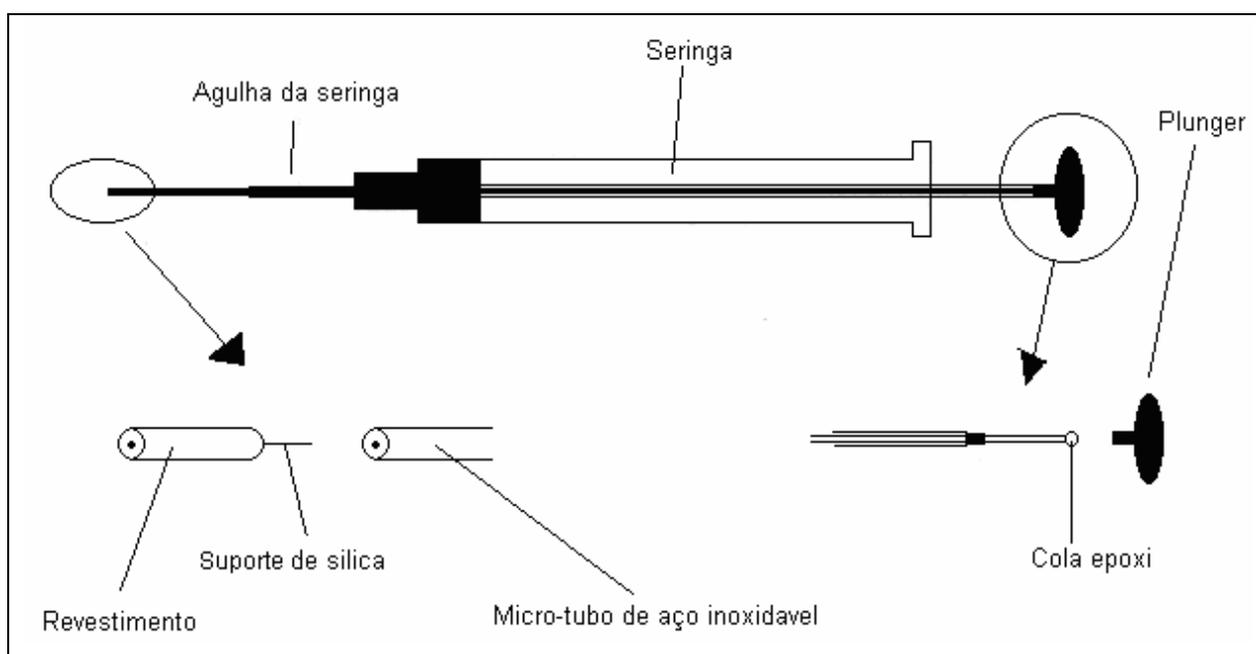


Figura 1 - Dispositivo de SPME baseado numa seringa Hamilton série 7000.

Capítulo I - Introdução

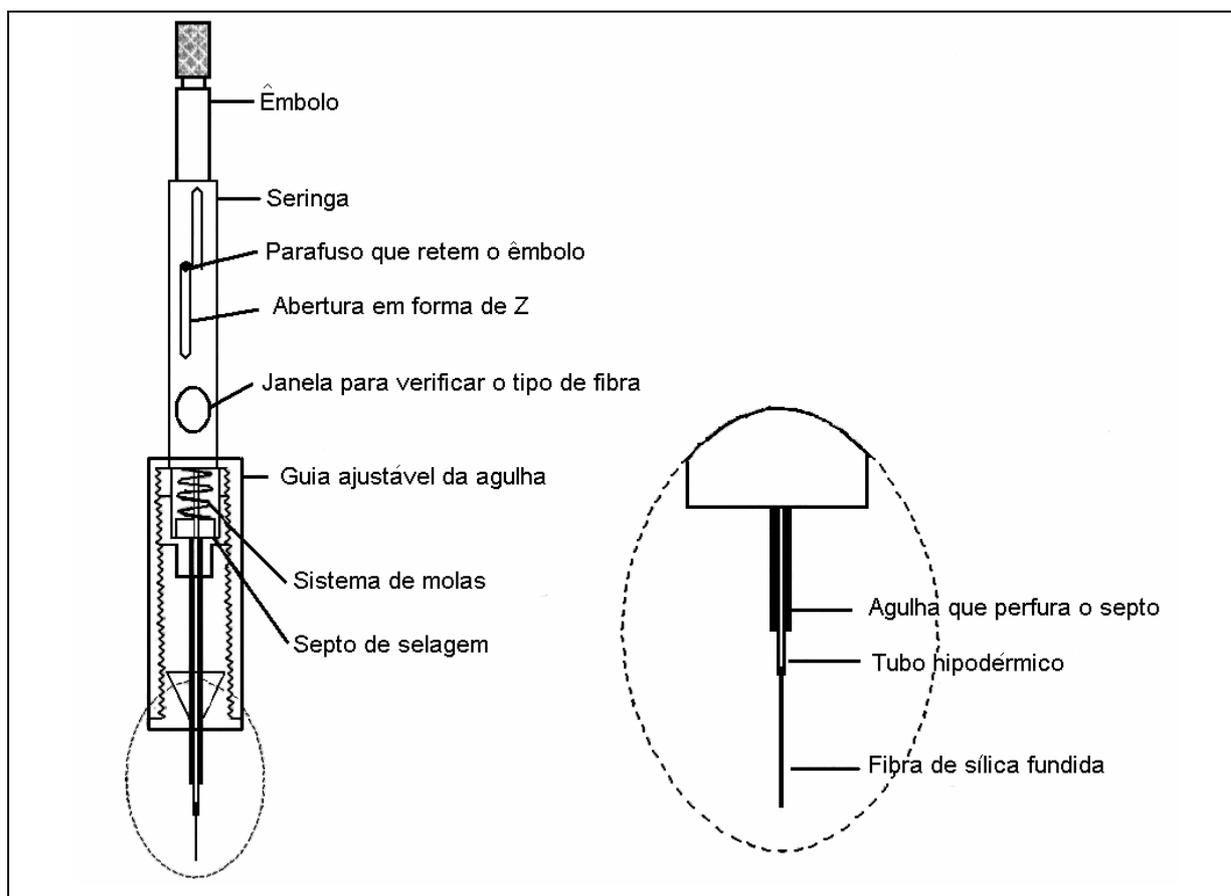


Figura 2 – Dispositivo de SPME comercializado pela Supelco.

A técnica de SPME envolve apenas duas etapas de manipulação. A primeira etapa consiste em expor a fibra revestida diretamente à amostra ou ao seu *headspace* (HS). Nesta etapa ocorre a partição dos analitos alvo entre a matriz da amostra e o revestimento. A etapa de sorção dos analitos está representada na Figura 3. Na segunda etapa, a fibra contendo os analitos concentrados é transferida para o instrumento analítico onde ocorre a dessorção, separação e quantificação dos analitos extraídos. A etapa de dessorção dos analitos geralmente é realizada colocando a fibra no injetor aquecido do cromatógrafo (Eisert, *et al.*, 1996 e Motlagh, *et al.*, 1993) e está representada na Figura 4.

Existem três formas de extração dos analitos usados em SPME: direta, *headspace* e protegida com membranas (Figura 5). Na amostragem direta (Fig. 5A), a fibra é colocada em contato direto com a amostra e os analitos são transportados diretamente da matriz da amostra para a fase extratora. Para facilitar esta forma de

Capítulo I - Introdução

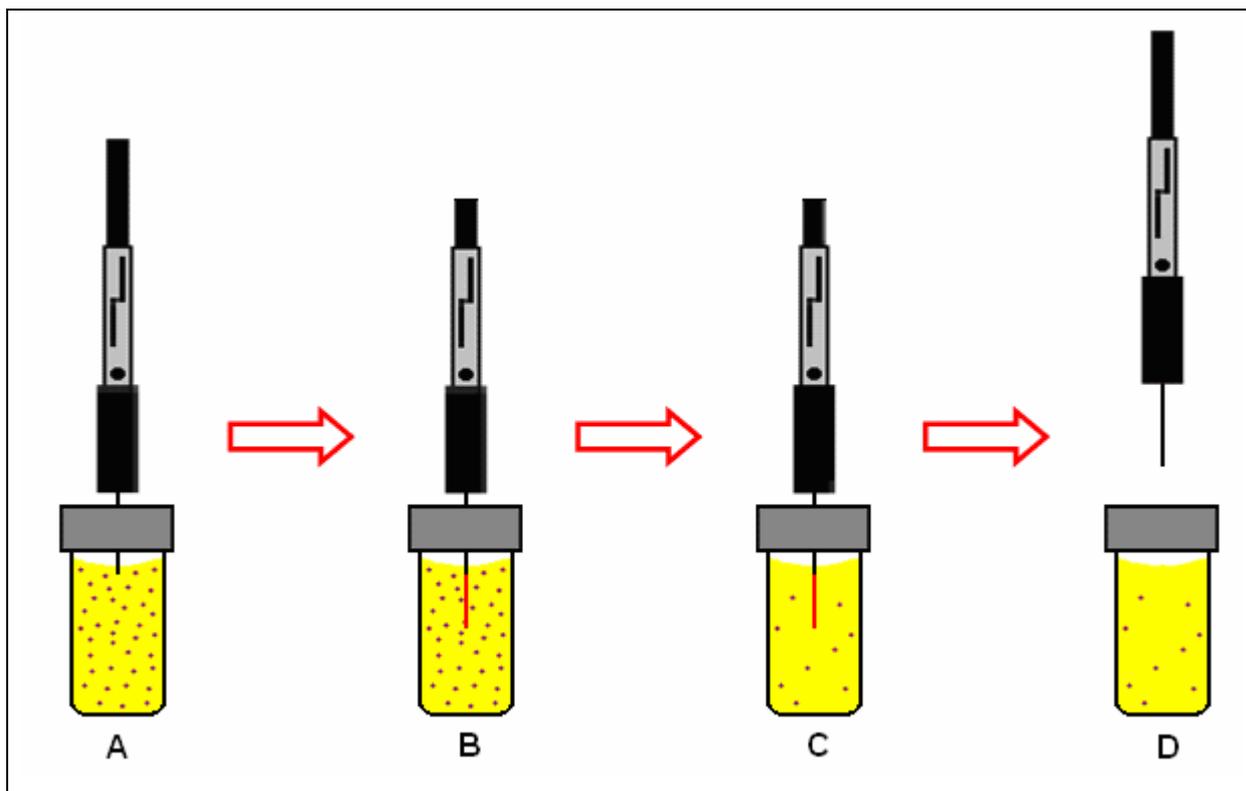


Figura 3 – Representação do processo de sorção dos analitos: A) perfura-se o septo do frasco com a agulha; B) expõe-se a fibra revestida diretamente a amostra; C) a fibra permanece exposta até alcançar o tempo de equilíbrio e D) à fibra é recolhida para dentro da agulha e então retirada do frasco.

extração é necessário agitação da amostra. Para amostras gasosas, o fluxo natural do gás já é suficiente para facilitar o tempo de equilíbrio mais rápido, mas nas amostras líquidas é necessária alguma técnica de agitação. Na amostragem por *headspace* (Fig. 5B), a fibra é suspensa na região confinada sobre a matriz da amostra. A principal razão para esta modificação na amostragem é para proteger a fibra de efeitos desfavoráveis, causados por substâncias não voláteis ou com massa molecular muito grande, presentes na matriz da amostra. No terceiro tipo (Fig. 5C), extração protegida com membranas, a fibra é separada da amostra com uma membrana seletiva. O principal motivo da utilização desta forma de extração é a extração de analitos presentes em amostras muito sujas. O processo de extração dos analitos nesta forma é mais lento do que na amostragem direta porque os analitos precisam difundir na membrana (Pawliszyn, 1997, Pawliszyn, 1999).

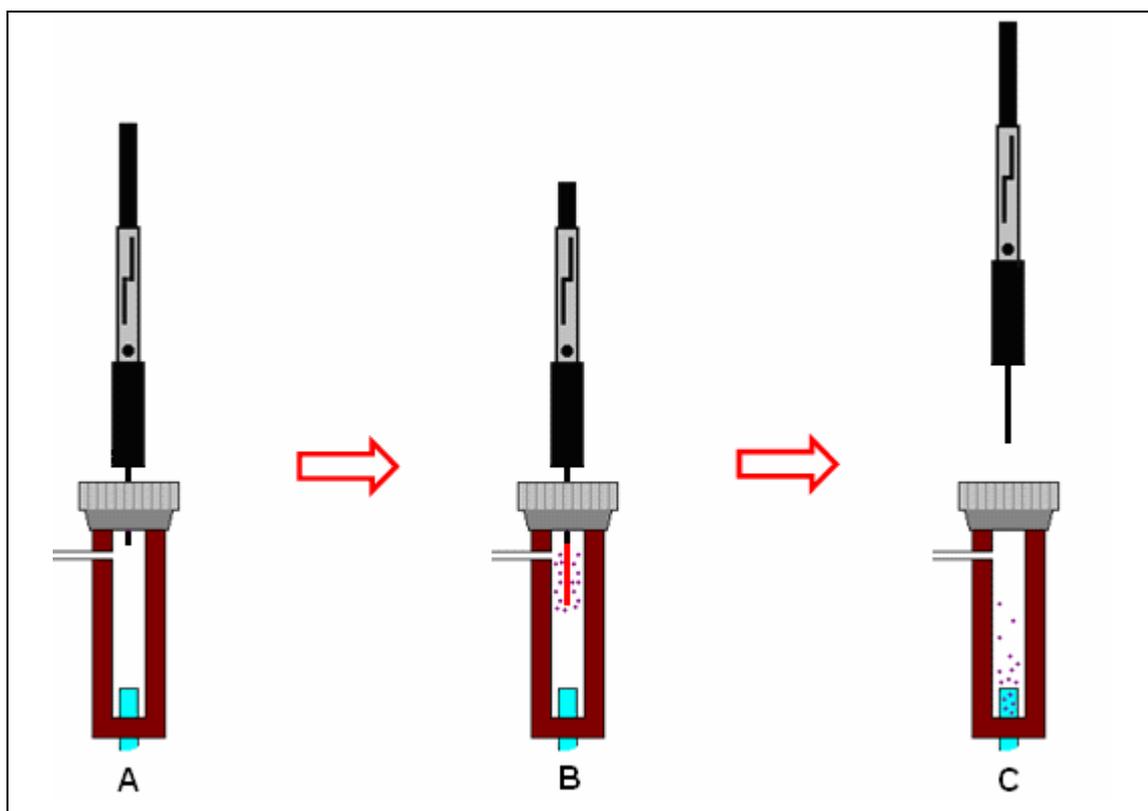


Figura 4 – Representação do processo de dessorção térmica dos analitos no injetor do cromatógrafo aquecido: A) perfura-se o septo do injetor do cromatógrafo com a agulha; B) expõe-se a fibra revestida ao injetor do cromatógrafo aquecido para que ocorra a dessorção térmica dos analitos e C) à fibra é recolhida para dentro da agulha e então retirada do injetor do cromatógrafo.

1.1.1. Condições que afetam a eficiência da SPME

A quantidade de analitos extraídos pela fibra em SPME pode ser afetada por alguns parâmetros, tais como, as características do revestimento, a temperatura e o tempo do processo de extração, a adição de sal ou um solvente orgânico na amostra, modificações de pH, agitação e o volume da amostra. Efeito da matriz e a introdução de uma etapa de derivatização podem também afetar a extração dos analitos em SPME (Peñalver, *et al.*, 1999).

Capítulo I - Introdução

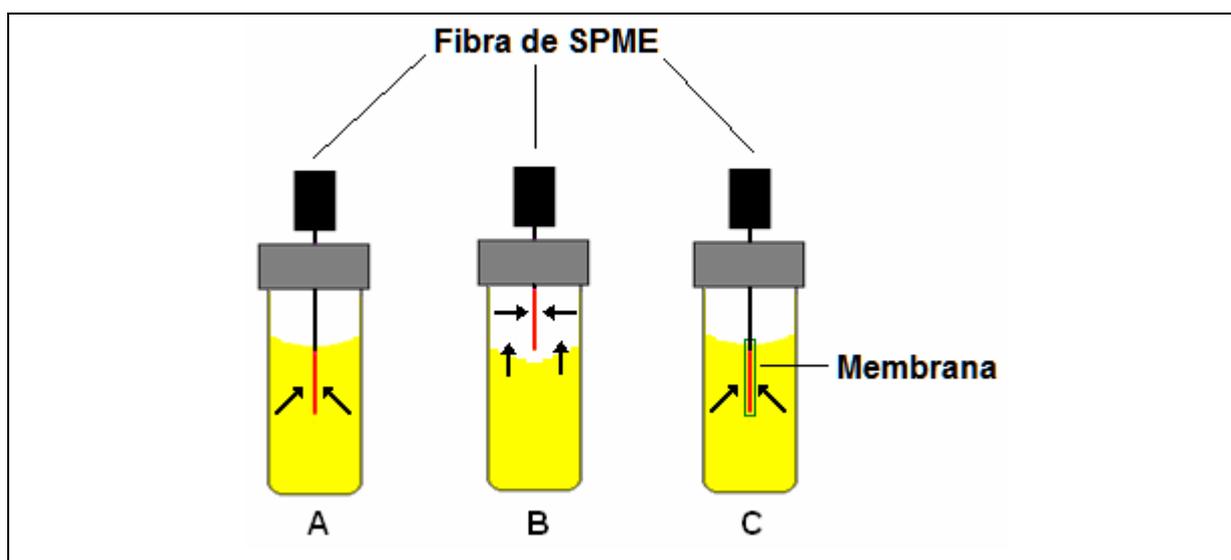


Figura 5 – Formas de extração usando fibras de SPME: (A) direta, (B) *headspace*, (C) protegida com membranas.

A escolha do revestimento apropriado é muito importante para alcançar uma boa seletividade dos analitos alvo. O princípio “semelhante dissolve semelhante” pode ser aplicado à seleção da fibra. Na Tabela 2 estão representadas algumas fibras comerciais de SPME com suas respectivas aplicações.

Tabela 2: Fibras comerciais utilizadas para SPME.

| Composição Química do Recobrimento | Aplicação |
|--|--|
| Poli(dimetilsiloxano) (PDMS) | Compostos orgânicos pouco polares como VOC, PAH e BTEX |
| Poli(acrilato) (PA) | Compostos orgânicos polares como triazinas e fenóis |
| Poli(dimetilsiloxano)-divinilbenzeno (PDMS-DVB) | Hidrocarbonetos aromáticos e pouco voláteis |
| Carboxen-poli(dimetilsiloxano) (Carboxen-PDMS) | VOC e hidrocarbonetos |
| Carbowax-divinilbenzeno (CW-DVB) | Compostos orgânicos polares como os álcoois |

Capítulo I - Introdução

A técnica de SPME é baseada em um processo de distribuição do analito entre a matriz da amostra e a fibra de SPME, sendo uma quantidade máxima de analito extraída no tempo de equilíbrio. Compostos com baixas constantes de distribuição necessitam de longos tempos para o equilíbrio ser alcançado, então um tempo de extração menor que o tempo de equilíbrio tem que ser utilizado. Neste caso, o tempo de exposição deve ser muito bem controlado para garantir uma boa reprodutibilidade dos dados (Peñalver, *et al.*, 1999).

O aumento da temperatura durante a extração aumenta a difusão do analito ao redor da fibra. Contudo, no modo de extração utilizando o *headspace* da amostra, a temperatura ajuda na transferência dos analitos da matriz da amostra para o seu *headspace*. Entretanto, um aumento na temperatura reduz a constante de distribuição porque a etapa de sorção dos analitos na fibra é um processo exotérmico (Peñalver, *et al.*, 1999).

Um dos caminhos que aumenta a quantidade de analitos retidos no revestimento da fibra é o ajuste do pH. O pH da amostra pode ser ajustado para valores que aumentam a presença da forma neutra na extração de analitos ácidos ou básicos como os fenóis e aminas. A adição de sal para aumentar a força iônica da amostra, levando a redução na solubilidade dos analitos que são mais facilmente retidos pela fibra. Muitos estudos mostraram um aumento da sorção dos analitos no revestimento da fibra de SPME pela adição de sal, usualmente cloreto de sódio, na matriz da amostra. No entanto, a presença de solventes orgânicos na amostra aquosa usualmente reduz a quantidade de analito extraído devido à competição entre os analitos e o solvente orgânico pela fibra de SPME (Peñalver, *et al.*, 1999).

Quando a amostra é agitada o tempo necessário para alcançar o equilíbrio é reduzido porque aumenta a difusão dos analitos ao redor da fibra, tanto para imersão direta quanto para exposição ao *headspace*. Diversas formas de agitação da amostra ao redor da fibra foram estudadas, sendo a agitação com barra magnética a mais amplamente utilizada (Peñalver, *et al.*, 1999).

O volume da amostra é outro importante parâmetro para ser otimizado em SPME, porque ele é diretamente relacionado com a sensibilidade do método. O volume da amostra é usualmente muito maior que o volume da fibra, e a quantidade

Capítulo I - Introdução

de analito extraído é somente proporcional ao coeficiente de partição, à concentração da amostra e ao volume da fibra. O coeficiente de partição entre matriz da amostra e fibra deve ser considerado, porque compostos com grande constante de distribuição são mais afetados por mudanças no volume da amostra que com compostos com pequena afinidade pela fibra. Se o volume do *headspace* também é muito grande, a sensibilidade reduz consideravelmente (Peñalver, *et al.*, 1999, Gorecki, *et al.*, 1997, Gorecki, *et al.*, 1998).

A matéria orgânica como ácidos húmicos e fúlvicos que estão presentes em amostra de água podem reduzir a quantidade de analito extraído, através de interações entre a matéria orgânica dissolvida (DOM) e os analitos (Peñalver, *et al.*, 1999).

A derivatização de compostos polares em amostras ambientais permite que estes compostos sejam analisados por SPME. Esta etapa de derivatização e a técnica de SPME podem ser combinadas de três formas diferentes: derivatização direta na matriz da amostra, derivatização no revestimento da fibra, e derivatização no início do injetor do cromatógrafo (Peñalver, *et al.*, 1999).

1.1.2. Limitações em SPME

A qualidade das fibras depende do fornecedor, e algumas vezes o desempenho varia de lote para lote. Esta característica requer a otimização de cada fibra antes de seu uso. Além disso as fibras são frágeis e podem ser facilmente quebradas. O condicionamento térmico das fibras pode causar sangramento do revestimento. Quando a amostra apresenta uma grande porcentagem de material suspenso a fibra pode ser prejudicada durante a agitação; compostos com alta massa molecular também podem adsorver na fibra irreversivelmente, mudando as propriedades da fibra inutilizando-a. A formação de bolhas de ar na superfície da fibra que muitas vezes não é possível evitar, afetam a taxa de transferência de massa (Alpendura, 2000) sendo, portanto, de interesse o desenvolvimento de formas eficazes de contato amostra-fibra.

1.2. Caracterização dos produtos de degradação térmica de polímeros

A degradação térmica de polímeros tem sido extensivamente analisada via análise termogravimétrica e espectroscopia de infravermelho (Souza, *et al.*, 2002, Villetti, *et al.*, 2002, Bianco, *et al.*, 2003, Berwng, *et al.*, 2003, Barreto, *et al.*, 2003, Vieira, *et al.*, 2001). Foram determinados parâmetros cinéticos como energia de ativação, fator pré-exponencial e análise dos produtos de degradação de polímeros e copolímeros. Com os parâmetros cinéticos e a caracterização dos principais produtos da degradação foram sugeridos os mecanismos de degradação envolvidos.

Por exemplo, Souza e colaboradores, 2002 estudaram os produtos da degradação térmica de derivados do ferroceno e poli(amidas).contendo ferroceno. Através dos valores de energia de ativação aparente e os espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR do inglês, *Fourier Transform Infra Red*) dos produtos, os autores sugeriram que o mecanismo de degradação ocorre via quebra das ligações fracas ou quebra randômica da cadeia. Villetti e colaboradores, 2002 estudaram a degradação de polímeros naturais e concluíram que para baixas temperaturas (até 100°C), somente ocorre a quebra de ligações fracas para ambos os polissacarídeos (hialuronato de sódio e xantan). Contudo, a temperaturas maiores (entre 250 e 400°C), a quebra de ligações fortes também ocorre. Bianco e colaboradores, 2003 estudaram a degradação térmica de copolímeros como o poli(N-vinil-2-pirrolidona-co-ácido meta-acrílico), e observarm os valores de energia de ativação na faixa de 160-200 kJ mol⁻¹, sugerindo que a degradação ocorre via quebra randômica da cadeia. Através dos resultados obtidos por FTIR, os autores concluíram que os produtos voláteis da degradação são CO₂, CO e hidrocarbonetos (estruturas insaturadas) com baixo peso molecular. Berwig e colaboradores, 2003 estudaram a degradação térmica de polímeros do tipo ioneno (polímeros com centros de carga, que são balanceados por contra-íons), e concluíram que o processo de degradação ocorre por quebra das ligações fracas e quebra randômica da cadeia. Barreto e colaboradores, 2003 estudaram a degradação de filmes comestíveis baseados na proteína do leite e gelatina, e concluíram que o mecanismo de reação inclui ao mesmo tempo, a quebra de

Capítulo I – Introdução

ligações C-N, C(O)-NH, C(O)-NH₂, -NH₂ e C(O)-OH. Vieira e colaboradores, 2001 estudaram os parâmetros cinéticos e o mecanismo de reação de poliamidas, borracha EPDM, poliamida/EPDM e poliamida/poli(etileno tereftalato), e concluíram que para as poliamidas alifáticas, ocorre primeiramente a quebra de ligações fracas como C-N e -C(O)-NH e posterior quebra randômica da cadeia.

Em estudos recentes, para a identificação dos produtos voláteis gerados pela degradação de polímeros, tem sido aplicada a técnica de SPME acoplada a cromatografia gasosa com espectrometria de massas (SPME-GC-MS). Enquanto que por FTIR é apenas possível identificar as classes químicas presentes, via SPME-GC-MS é possível gerar informações mais exatas sobre os compostos gerados pela degradação (Khabbaz, *et al.*, 1999, (A) Gallet, *et al.*, 2002, (B) Gallet, *et al.*, 2002, Tehrani, *et al.*, 2002, Hall, *et al.*, 2006).

Khabbaz, e colaboradores, 1999 estudaram a termo-oxidação de filmes de polietileno modificados. As amostras foram colocadas em frascos de vidros selados e submetidas a temperaturas de 60 e 100°C, por um período de 14 dias. Para a extração dos compostos voláteis foi utilizada a SPME, onde a fibra foi colocada no *headspace* do frasco por 30 minutos a 60°C. Esses compostos voláteis foram então analisados por GC-MS (cromatografia gasosa com espectrometria de massas do inglês, *Gas Chromatography with Mass Spectrometer*). Através deste estudo os autores identificaram 93 compostos, sendo que estes são constituídos de uma série homóloga de ácidos carboxílicos, cetoácidos, lactonas, cetonas, hidrocarbonetos, aldeídos, ésteres e ftalatos.

Gallet e colaboradores, 2002 estudaram a degradação termo-oxidativa de um copolímero de tribloco, o poli(óxido de etileno - óxido de propileno – óxido de etileno) através da técnica de SPME-GC-MS. As amostras foram colocadas em frascos de vidros selados e submetidas a temperaturas de 80°C, por um período de 53 dias. Para a extração destes compostos a fibra de SPME era colocada no *headspace* do frasco por 30 minutos a 80°C. Os compostos voláteis foram então analisados por GC-MS. Através deste estudo, os autores verificaram que a degradação começa a partir de 21 dias, sendo identificado o primeiro composto 1,2-prapanodieol, 1-acetato 2-formato. Foi determinado que a degradação é iniciada no meio do copolímero no PPO, ou seja, o poli(óxido de propileno) do inglês, *poly(propylene oxide)*. Na

Capítulo I – Introdução

continuação deste trabalho, Gallet e colaboradores, 2002 utilizaram duas temperaturas diferentes, 50 e 80°C, além de adicionarem ácido acético (P407AA) e o anti-oxidante BHT (hidroxi tolueno butilado do inglês, *Butylated Hydroxytoluene*) (P407AABHT) ao copolímero. As duas temperaturas escolhidas neste trabalho foram relacionadas a etapa anterior (50°C) e posterior (80°C) da fusão do copolímero. A amostra de P407AA foi a menos estável, onde foi observada a diminuição de 90% na massa molecular numérica média (M_n). Neste estudo foram identificados 20 compostos. Os autores ainda propuseram três mecanismos de degradação do copolímero. No primeiro, um radical hidroperoxil terciário formado no bloco do PPO é formado na reação de decomposição intramolecular de seis anéis, gerando 1,2-propanodiol 1-acetato, 1,2-propanodiol 1-acetato 2-formato, formaldeído e ácido fórmico; no segundo, um radical hidroperoxil secundário também participa da decomposição gerando os compostos 1,2-propanodiol 2-formato, 1,2-propanodiol 1-acetato 2-formato, acetaldeído e ácido acético, e finalmente no terceiro mecanismo, ocorre a despropagação de algumas ramificações formando 2-propanona, 1-hidroxi.

Tehrani e colaboradores, 2002 estudaram a degradação térmica de polímeros naturais, melanoidins glucose/glicina em uma faixa de 100 a 300°C. Através da técnica de SPME-GC-MS identificaram vários compostos voláteis, como pirazinas, pirróis e furanos. Os autores observaram que, em geral, a quantidade de compostos voláteis aumenta com a temperatura. Quando os melanoidins insolúveis em água foram aquecidos, especialmente nas maiores temperaturas, resultaram em uma maior diversidade de compostos. Os furanos, pirróis, pirazinas e compostos carbonílicos foram encontrados principalmente em temperaturas na faixa de 200-220°C, e em melanoidins com massa molecular maior. Piridinas e oxazóis totais foram geradas em maior quantidade com o aumento da temperatura. Os resultados demonstraram a possibilidade de produzir alguns voláteis com aromas originários do aquecimento de melanoidins padrão em temperaturas relacionadas com a preparação de comida.

Hall e colaboradores, 2006 estudaram a estabilidade térmica de borrachas de poli(siloxano) através da técnica de SPME-GC-MS, utilizando o *headspace* das amostras. Foram avaliadas as composições químicas dos produtos voláteis e a distribuição destas espécies com o seu envelhecimento. Através deste estudo foi

Capítulo I – Introdução

verificado que os compostos voláteis consistem basicamente de várias moléculas de poli(dimetil siloxano) cíclicas (D_3 - D_8 , sendo que o D representa a unidade de dimetilsiloxano e o número subscrito refere-se a ligação Si-O que compõe o ciclo). Também foi detectado o ácido 2-etil hexanóico, que é um subproduto da catálise com estanho, realizada na síntese da borracha. O envelhecimento térmico das amostras apresentou aumentos significativos de octa metil ciclo tetrasiloxano (D_4), sendo este efeito atribuído à reação de despolimerização ativada termicamente.

Em relação aos produtos formados na degradação térmica de polímeros, estes podem ser classificados em três grupos. No primeiro grupo há uma distribuição aleatória dos produtos, no qual se encaixam o poli(propileno). No segundo grupo os polímeros geram (quase que exclusivamente) a produção do seu monômero, como o poli(metil metacrilato). No terceiro grupo o polímero gera o seu monômero e mais oligômeros, como dímeros e trímeros, como no poli(estireno)

1.2.1. Análise térmica

Os métodos de análise térmica medem variações de um determinado parâmetro ocorridas como uma função da temperatura, T , (aquecimento ou resfriamento) ou como uma função do tempo, t , a uma temperatura constante (modo isotérmico). As técnicas termoanalíticas empregadas com maior frequência na caracterização de polímeros são: termogravimetria (TG do inglês, *Thermogravimetry*), termogravimetria derivativa (DTG), análise térmica diferencial (DTA do inglês, *Differential Thermal Analysis*), calorimetria diferencial de varredura (DSC do inglês, *Differential Scanning Calorimetry*), análise termomecânica (TMA do inglês, *Thermo-mechanical analysis*), análise termodinâmico-mecânica (DTMA) e análise termodielétrica (DETA).

Neste trabalho foram utilizadas somente as técnicas de termogravimetria (TG) e termogravimetria derivativa (DTG), exemplificadas na Figura 6.

Na termogravimetria (TG), o parâmetro medido é a massa, isto é, detecta-se, utilizando-se uma termobalança, o ganho ou perda de massa que ocorre na amostra em função de uma variação de temperatura, ou tempo, (a T constante). O transdutor

Capítulo I – Introdução

ou sensor utilizado na análise termogravimétrica é uma balança registradora. Na termogravimetria derivativa (DTG), o parâmetro medido é a variação de massa em função de tempo (dm/dt), que também pode ser descrito como velocidade ou taxa de variação de massa (Lucas, *et al.*,2001).

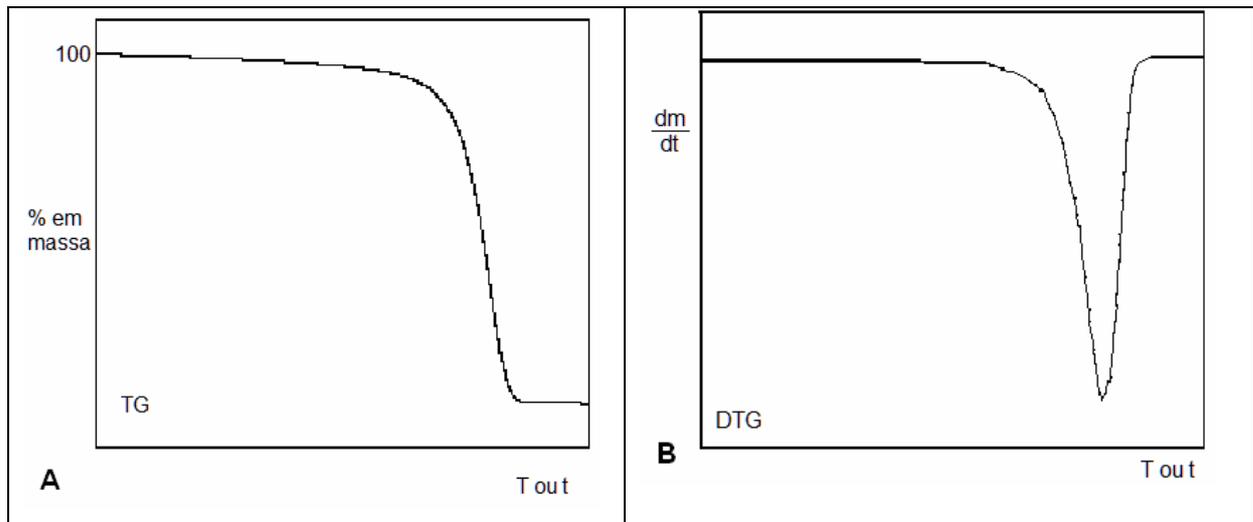


Figura 6 – Representação esquemática de curvas características de análise de polímeros utilizando técnicas de análise térmica, em função da temperatura (T) ou do tempo (t). A) termogravimetria (TG) e B) termogravimetria derivativa (DTG).

1.2.1.1. Cinética da reação de degradação

Instrumentos termoanalíticos podem ser usados para investigar a cinética da reação de degradação térmica de polímeros. Os dois caminhos básicos para se determinar os parâmetros cinéticos são: o método isotérmico e o não isotérmico (ou dinâmico). Admite-se que uma simples curva dinâmica é equivalente a um grande número de curvas isotérmicas e que as teorias desenvolvidas para avaliar os parâmetros cinéticos em experimentos isotérmicos podem ser aplicadas a dados não isotérmicos.

A constante de velocidade da reação de degradação é determinada medindo-se o decréscimo na concentração do(s) reagente(s) ou o aumento da concentração

Capítulo I – Introdução

do(s) produto(s). A velocidade da reação é dependente da temperatura e da composição e é definida por (Hatakeyama, *et al.*, 1994):

$$\frac{d[X]}{dt} = -k(T)f([X]) \quad (\text{equação 1})$$

A relação da constante de velocidade com a temperatura é dada pela equação de Arrhenius (equação 2), na qual geralmente um gráfico de $\ln k$ vs $(1/T)$ é linear. De acordo com essa equação o fator pré-exponencial (A) e a energia de ativação (E_a) podem ser calculados com os valores dos coeficientes linear e angular da reta.

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (\text{equação 2})$$

A energia de ativação é a mínima quantidade de energia cinética que os reagentes devem ter para que a degradação aconteça. Por exemplo, em uma reação na fase gasosa acontecem numerosas colisões por segundo, mas somente uma quantidade mínima de colisões tem energia suficiente para promover a reação. A fração de colisões com energia cinética maior ou igual à E_a é dada pela distribuição de Boltzmann e é definida como $e^{(-E_a/RT)}$. Portanto, o fator pré-exponencial pode ser interpretado como a fração de colisões que tem energia cinética suficiente para reagir (Atkins, 1999). Monitorando-se a mudança na concentração do reagente em função do tempo, A e E_a podem ser determinados graficamente.

O cálculo dos parâmetros cinéticos da reação de degradação é baseado nos dados adquiridos nas curvas termoanalíticas. Visto que a mudança de massa representa com mais confiança a evolução de conversão do reagente havendo uma absoluta correlação numérica com a propriedade medida (α), o progresso da reação pode ser observado. Onde α é a fração de degradação, m_i é a massa inicial, m_f é a massa final e m é a massa medida.

$$\alpha = \frac{m_i - m}{m_i - m_f} \quad (\text{equação 3})$$

A expressão para a velocidade da reação em sistemas afins tem a seguinte forma geral:

Capítulo I – Introdução

$$\frac{d\alpha(t)}{dt} = k(T)f[\alpha(t)] \quad (\text{equação 4})$$

Apesar da natureza heterogênea do sistema e a inerente suposição da equação de Arrhenius, a constante de velocidade é geralmente expressa como na equação 2.

A forma funcional de $f[\alpha(t)]$ mais comum para reações no estado sólido é definida pela equação 5, onde n é a ordem da reação, assumindo-se ser constante durante o processo.

$$f[\alpha(t)] = (1-\alpha)^n \quad (\text{equação 5})$$

A equação 4 é então, usualmente reescrita como:

$$\frac{d\alpha(t)}{dt} = Ae^{\left(\frac{-Ea}{RT}\right)}(1-\alpha)^n \quad (\text{equação 6})$$

Sob condições dinâmicas a temperatura da amostra é assumida como sendo função somente do tempo e igual à temperatura do forno $[dt = \psi(T)dT]$.

Substituindo na equação 6 obtemos:

$$\frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = \psi(T)Ae^{\left(\frac{-Ea}{RT}\right)}dT \quad (\text{equação 7})$$

Idealmente, a equação 7 reproduz a curva termogravimétrica de uma dada amostra. A integração pode ser facilmente obtida se um programa de aquecimento da forma $T = T_{inicial} + \phi \cdot t$ for usado, onde $T_{inicial}$ e a taxa de aquecimento (ϕ) são constantes. A equação 7 pode ser reescrita como:

$$\frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = \frac{A}{\phi}e^{\left(\frac{-Ea}{RT}\right)}dT \quad (\text{equação 8})$$

Como o lado direito da equação 8 não pode ser integrado, inúmeros métodos para estimar parâmetros cinéticos não-isotérmicos foram desenvolvidos (Hatakeyama, *et al.*, 1994). Nestes métodos, A , Ea e n podem ser calculados a partir de uma única curva ou de uma série de curvas termogravimétricas com diferentes taxas de aquecimento. Esses métodos são baseados na hipótese de que A , Ea e n caracterizam unicamente uma dada reação independentemente das condições experimentais.

Capítulo I – Introdução

Existe uma série de métodos para tratar a equação 8, porém neste trabalho será utilizado somente o método de Ozawa (Ozawa, 1975, Ozawa, 1976). Segundo Ozawa α independe da taxa de aquecimento, ou seja:

$$\frac{AEa}{\phi_1 R} p\left(\frac{Ea}{RT_1}\right) = \frac{AEa}{\phi_2 R} p\left(\frac{Ea}{RT_2}\right) = \dots \quad (\text{equação 9})$$

Assim, construindo-se o gráfico de $\log\phi$ vs $1/T$, e considerando-se cada valor de α , obtém-se a Ea como sendo o coeficiente angular da reta (Severgnini, 2002).

1.2.2. Espectroscopia de infravermelho em fase gasosa

Quando a radiação do infravermelho (IR do inglês, *Infrared*) atinge uma molécula, a forma de absorção em determinadas regiões de frequência pode ser relacionada com um movimento específico de deformação axial e/ou angular das ligações de grupos específicos da molécula. Dessa forma, examinando o espectro de absorção do IR é possível identificar a espécie molecular. FTIR é amplamente empregada em análises envolvendo gás, devido à sensibilidade relativamente alta e curto tempo de aquisição do espectro. Para melhorar o desempenho, é recomendável um fluxo baixo do gás de arraste, para aumentar a concentração dos produtos gasosos (Hatakeyama, *et al.*, 1994).

O espectro de FTIR de fase gasosa é importante e sua interpretação é similar ao espectro de sólido ou líquido. Em solução, a frequência de uma banda pode mudar se a polaridade do solvente for alterada, devido à variação das forças intermoleculares. O vapor pode ser comparado com uma solução não-polar diluída ao extremo, onde as interações são muito fracas ou negligenciáveis. A posição das bandas é alterada conforme o esperado em soluções diluídas infinitamente.

Quando há mudança de estado físico, as bandas de um espectro mudam suas posições para maior ou menor frequência sendo isso válido para todas as moléculas. Bandas associadas com estiramento, no estado vapor movem-se para frequências maiores, enquanto que bandas associadas à deformação angular movem-se para frequências menores (Weiti, 1970 e Severgnini, 2002).

1.3. Polímeros

1.3.1. Poli(propileno)

O poli(propileno) (PP) é um polímero derivado do monômero propeno, que a temperatura ambiente é um gás, subproduto da refinação de petróleo. A estrutura do monômero está representada na Figura 7. É um tipo de polímero que quando sujeito à ação de calor facilmente se deforma podendo ser remodelado e novamente solidificado mantendo a sua nova estrutura, ou seja, é um termoplástico. Isto significa que ele é altamente reciclável, já que é classificado como plástico termoplástico e não termofixo. Pertence ao grupo das olefinas que inclui os poli(etilenos) e poli(butenos), com ampla faixa de propriedades e grande facilidade de processamento. Estas características têm permitido o crescimento contínuo no consumo mundial deste material.

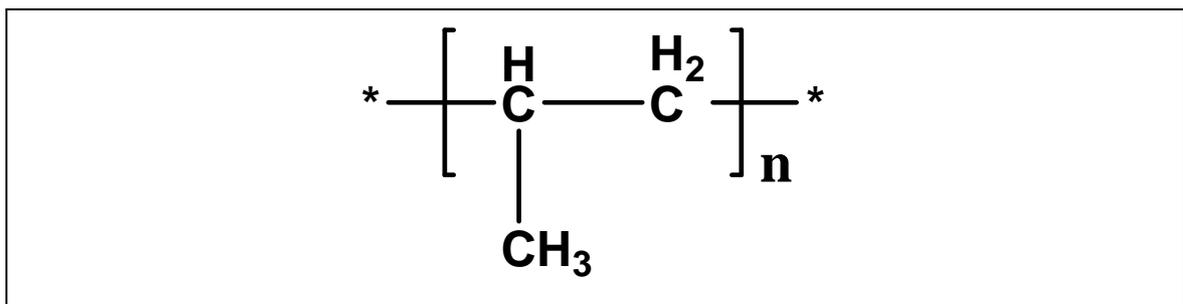


Figura 7 – Representação da estrutura do monômero do poli(propileno) .

O PP apresenta muitas características entre as quais podemos citar: baixo custo, baixa absorção de umidade, baixa permeabilidade ao vapor de água, baixa condutividade elétrica, elevada resistência química e a solventes, fácil moldagem, fácil coloração, alta resistência à fratura por flexão ou fadiga, boa resistência ao impacto acima de 15°C, boa estabilidade térmica, maior sensibilidade à luz UV (ultra violeta do inglês, *Ultraviolet*) e agentes de oxidação, comprovadamente atóxico, antiaderente, fácil usinagem e densidade de 0,905 g cm⁻³ (o mais leve dos plásticos).

Capítulo I – Introdução

O PP é utilizado em inúmeras aplicações tais como fabricação de brinquedos, recipientes para alimentos, remédios, produtos químicos, carcaças para eletrodomésticos, fibras, filmes orientados, tubos para cargas de canetas esferográficas, carpetes, seringas de injeção, material hospitalar esterilizável, autopeças (pára-choques, pedais, carcaças de baterias, lanternas, ventoinhas, ventiladores) e peças para máquinas de lavar. (Wikipédia, Vick Brasil, Suzano Petroquímica).

O PP é um polímero majoritário na reciclagem e sua degradação tem sido estudada por vários pesquisadores (Day, *et al.*, 1995, Bockhorn, *et al.*, 1999, Ballice, *et al.*, 2002, Chan, e Balke, 1997).

Day e colaboradores, 1995 descobriram que a presença de contaminantes metálicos, como cobre, ferrugem e sujeira fundida nos plásticos recicláveis de automóveis, diminuía a temperatura de decomposição dos polímeros, entre eles o PP. Aplicando a cinética de primeira ordem nos parâmetros de Arrhenius, os autores mostraram que o processo de degradação era acelerado em 100%, sugerindo que a pirólise poderia ser usada como técnica de reciclagem para os componentes plásticos contidos nos automóveis.

O poli(propileno) tem ligações uniformes $-\text{CH}_2\overset{|}{\text{C}}\text{HCH}_3$ em sua cadeia sendo sua degradação facilmente compreendida através de sua quebra aleatória e devido à presença de grupos metílicos na cadeia há a transferência do hidrogênio intramolecular (Amorim, *et al.*, 1982, Lattimer, 1995; Gao, *et al.*, 2003).

Para a degradação do poli(propileno) foi determinada uma energia de ativação entre 200-300 kJ/mol que sugere uma quebra aleatória da cadeia (Westerhout, *et al.*, 1997; Chan, *et al.*, 1997). Especificamente com relação ao PP a curva termogravimétrica mostra uma única perda de massa entre 300-500°C.

Bockhorn e colaboradores, 1999 estudaram a degradação térmica do PP em isotermas utilizando um reator com um espectrômetro de massas *on-line*. Com o espectrômetro de massas foi possível determinar os parâmetros cinéticos e com um cromatógrafo gasoso acoplado a um espectrômetro de massas (GC-MS) foi possível determinar e quantificar os produtos formados na pirólise. Os autores determinaram que a energia de ativação é de aproximadamente 220 kJ mol⁻¹ e a ordem de reação

Capítulo I – Introdução

de 1,1. Os autores identificaram ainda 7,6% de dienos, 7,6% de alcanos e 84,8% de alcenos.

Lattimer, 1995 estudou a pirólise de 5 olefinas entre elas o PP, através de pirólise por ionização de campo acoplado a espectrometria de massa (Py-FI-MS). Com esta técnica foi possível obter espectros de massas grandes, com até 100 átomos de carbono, 1400 Da, o que não é possível quando se usa o GC, o qual possibilita a identificação de compostos com no máximo 40 átomos de carbono.

Gao e colaboradores, 2003 estudaram os parâmetros cinéticos da degradação térmica do PP através de análise termogravimétrica. Neste trabalho o modelo de reação de primeira ordem não pode ser adotado para descrever a degradação térmica do PP. A ordem de reação foi determinada como sendo 0,35 e a energia de ativação de 129 kJ mol^{-1} . A validade desta ordem de reação de 0,35 para a degradação dinâmica foi verificada pela similaridade dos valores de energia de ativação comparados pelo gráfico com uma única taxa de aquecimento e o gráfico isoconversional.

Amorim e colaboradores, 1982 estudaram a degradação do PP isotático e atático com pirólise rápida e pirólise de destilação. Foi acoplado o *flash pyrolysis* ao GC e MS para a determinação dos produtos formados. Os principais produtos foram 2,4-dimetil hepteno, propeno, propano, pentano e 2,4,6,8-tetrametil hendeceno. A proporção dos produtos formados foi de 84,5% de alcenos, 9,4% de alcanos e 1,9% de alcadienos no PP isotático e 77,5% de alcenos, 12,0% de alcanos e 1,0% de alcadienos no PP atático. Em estudos posteriores, Amorim e colaboradores, 1982 estudaram os parâmetros cinéticos da degradação do PP e determinaram uma energia de ativação experimental de 265 kJ mol^{-1} , a qual corresponde a mesma ordem de magnitude da energia teórica. Com estes resultados concluíram que o mecanismo de decomposição é orientado pela reação de despolimerização, gerando compostos com $3n$ átomos de carbono.

Chan e Balke, 1997 estudaram a cinética da degradação térmica do PP através da distribuição da massa molecular com cromatografia por exclusão de tamanho a altas temperaturas. Eles obtiveram uma energia de ativação menor do que a esperada, ($123,8 \text{ kJ mol}^{-1}$), sendo este fato atribuído a faixa de temperatura utilizada neste trabalho (275 a 315°C) que foi menor do que nos estudos

Capítulo I - Introdução

encontrados na literatura, possibilitando a presença de ligações fracas devido a parte oxidada do polímero. Com os valores de polidispersidade é possível propor o mecanismo de transferência predominante. Para a transferência intramolecular, a decomposição para as moléculas maiores é maior do que as menores. Em trabalho posterior, Chan e Balke, 1997 estudaram os parâmetros cinéticos do PP através da análise termogravimétrica em uma faixa de temperatura maior (45 a 580°C). Contudo nesta faixa de temperatura ocorre uma mudança no mecanismo de decomposição e uma maior limitação do método. Em temperaturas menores (404 e 421°C), dependendo da taxa de aquecimento, ocorre uma reação de primeira ordem com energia de ativação de 98,3 kJ mol⁻¹. Para temperaturas maiores a reação é de pseudo primeira ordem com energia de ativação de 327,9 kJ mol⁻¹. A menor energia de ativação obtida em temperaturas de degradação menores corresponde a quebra das ligações fracas do polímero enquanto que a maior energia de ativação é similar a energia de dissociação da ligação C-C e associada a quebra randômica da cadeia polimérica.

Ballice e colaboradores, 2002 estudaram a classificação dos produtos voláteis através de pirólise com temperatura programada e os parâmetros cinéticos através de termogravimetria do PP e APP. Os autores estudaram a degradação térmica do PP e APP em condições não isotérmicas utilizando uma faixa de temperatura de 25 a 600°C. Através da termogravimetria determinaram que a máxima decomposição térmica do PP e do APP ocorrem em 420 e 425°C, respectivamente. Através do método de Flynn e Wall eles determinaram os valores de energia de ativação médios de 222,3 e 209,0 kJ mol⁻¹, respectivamente, para PP e APP. Utilizando a GC-MS eles determinaram que o PP decompõe-se em um grande número de compostos alifáticos com ausência de resíduos. Foi observada ainda a formação de estruturas saturadas, insaturadas e estruturas ramificadas, com composição de 84,8% de alcenos, 7,6% de alcanos e 7,6% de dienos. Os compostos majoritários obtidos foram os compostos com 9 átomos de carbono, dentre eles, 2-metil 4-octeno, 2-metil 2-octeno, 2,6-dimetil 2,4-heptadieno, 2,4-dimetil 1-hepteno e 2-metil 1-octeno.

Capítulo I - Introdução

Em função de uma ampla faixa de estudos do PP presentes na literatura foi construída uma tabela com os parâmetros cinéticos obtidos para este polímero através de processos pirolíticos (Tabela 3).

Tabela 3 – Parâmetros cinéticos obtidos a partir da reação de pirólise do PP.

| autores | T (°C) | α (% massa) | ordem | Ea (kJ mol ⁻¹) |
|---|---------|--------------------|-------|----------------------------|
| Dickens (1982), iPP | 380-435 | 50-90 | | 258 |
| | 380-435 | 26-90 | | 230 |
| Dickens (1982), aPP | 380-435 | 26-90 | | 213 |
| Gambiroza, <i>et al.</i> , (1992) | 100-600 | 5-90 | | 83-128 |
| | 100-600 | 9-53 | | 99 |
| | 100-600 | 10-50 | | 99 |
| Kiang, <i>et al.</i> , (1980), iPP | 388-438 | | 1 | 213 |
| Kiang, <i>et al.</i> , (1980), aPP | 388-438 | | 1 | 234 |
| Madorsky, <i>et al.</i> , (1954) | 400 | | | 243 |
| Murata, <i>et al.</i> , (1975) | 370-410 | | 1 | 251 |
| Sawaguchi, <i>et al.</i> , (1981) aPP | | | 1 | 173,9 |
| Sawaguchi, <i>et al.</i> , (1981) iPP | | | 1 | 171,8 |
| Straus, <i>et al.</i> , (1961) | | | 1 | 247 |
| Stuetz, <i>et al.</i> , (1975) | | | 1 | 243 |
| Wu, <i>et al.</i> , (1993) | 367-487 | | 0,90 | 184 |
| Westerhout, <i>et al.</i> , (1997), 250000 g mol ⁻¹ | 400-440 | 70-90 | 1 | 244 |
| Westerhout, <i>et al.</i> , (1997), 427000 g mol ⁻¹ | 400-440 | 70-90 | 1 | 188 |
| Ballice, <i>et al.</i> , (2002) PP | 370-450 | 20-60 | 1 | 222,3 |
| Ballice, <i>et al.</i> , (2002) APP | 370-450 | 20-60 | 1 | 209,0 |

Capítulo I - Introdução

1.3.2. Poli(estireno)

O poli(estireno) (PS) (Figura 8), é um polímero derivado do monômero aromático estireno, que é um hidrocarboneto líquido e é fabricado a partir do petróleo. À temperatura ambiente, o PS é normalmente sólido, mas pode ser fundido para processos de moldagem ou extrusão, e então ressolidificado. É um termoplástico duro e quebradiço com transparência cristalina, muito semelhante ao vidro, e foi descoberto acidentalmente em 1939 por Eduard Simon, em Berlim, a partir da resina de âmbar destilada.

O PS apresenta inúmeras características, como fácil processamento, fácil coloração, aspecto brilhante, dureza, baixo custo, semelhante ao vidro, elevada resistência a álcalis e ácidos, baixa densidade e absorção de umidade, baixa resistência a solventes orgânicos, calor e intempéries e facilidade de processamento.

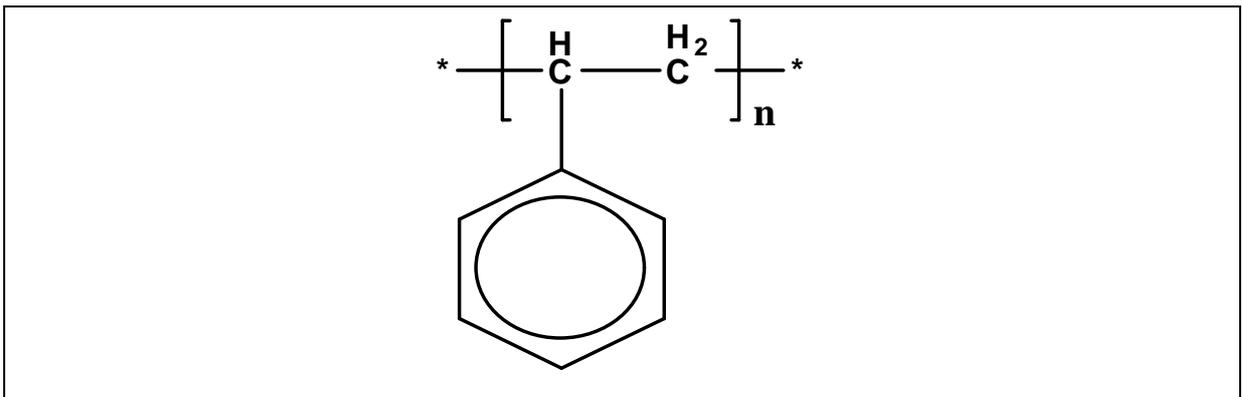


Figura 8 - Representação da estrutura do monômero do poli(estireno).

Existem quatro tipos básicos de PS no mercado:

→ PS cristal, homopolímero amorfo, duro, com brilho e elevado índice de refração. Pode receber aditivos lubrificantes para facilitar o processamento. Usado em artigos de baixo custo.

→ PS resistente ao calor (maior massa molecular) tem o seu processamento mais difícil. Variante ideal para confecção de peças de máquinas ou automóveis, gabinetes de rádios e TV, grades de ar condicionado, peças internas e externas de

Capítulo I - Introdução

eletrodomésticos e aparelhos eletrônicos, circuladores de ar, ventiladores e exaustores.

→ PS de alto impacto, contém de 5 a 10% de elastômero (borracha), que é incorporado através de mistura mecânica ou diretamente no processo de polimerização através de enxerto na cadeia polimérica. Obtém-se desse modo uma blenda. Muito usado na fabricação de utensílios domésticos (gavetas de geladeiras) e brinquedos.

→ PS expandido, espuma semi-rígida com marca comercial isopor. O plástico é polimerizado na presença do agente de expansão ou então o mesmo pode ser absorvido posteriormente. Durante o processamento do material aquecido volatiliza, gerando as células do material. Apresenta baixa densidade e bom isolamento térmico. É aplicado como protetor de equipamentos, isolantes térmicos, pranchas para flutuação, geladeiras isotérmicas, etc. Sua produção no Brasil em 1998 foi de 10.000 toneladas (Wikipédia, Viki-Brasil). Aproximadamente 18% do consumo mundial de PS é representado pelo poli(estireno) expandido, e o restante 82% é composto pelo poli(estireno) cristal e de alto impacto (Montenegro, 1997).

O PS é um polímero majoritário na reciclagem e tem tido extensivamente estudado por vários pesquisadores relativamente a sua degradação (Faravelli, *et al.*, 2001, Dolezal, *et al.*, 2001).

Apresenta ligações uniformes $-\text{CH}_2\overset{|}{\text{CH}}(\text{C}_6\text{H}_6)$ em sua cadeia e sua degradação é facilmente compreendida através da quebra aleatória da cadeia. Enquadrando-se no terceiro tipo de degradação térmica onde, gera o monômero e mais oligômeros, como dímeros e trímeros (Cameron, *et al.* 1968, Dong, *et al.*, 2001).

Para a degradação do poli(estireno) foi determinada uma energia de ativação entre $100\text{-}440 \text{ kJ mol}^{-1}$ que sugere uma quebra aleatória da cadeia (Murata, *et al.*, 2002, Krauze, *et al.*, 2004). A curva termogravimétrica do PS mostra uma única perda de massa entre $150\text{-}470^\circ\text{C}$.

Cameron e colaboradores, 1968 estudaram a degradação térmica do poli(estireno) em temperaturas baixas onde não há a formação de compostos

Capítulo I - Introdução

voláteis. Gráficos obtidos a partir do grau de polimerização versus o tempo foram lineares, confirmando que a quebra da cadeia ocorre aleatoriamente.

Faravelli e colaboradores, 2001 desenvolveram um modelo cinético detalhado para a degradação térmica do PS. O prognóstico da taxa global de degradação e a distribuição dos produtos voláteis foram comparados com os resultados obtidos por outros autores que usaram diferentes condições de pressão e temperatura. Conforme a literatura, a etapa de propagação é o resultado da competição entre três diferentes mecanismos de reações: perda de monômero, transferência intramolecular e intermolecular de hidrogênio. A degradação térmica do PS ocorre por mecanismo radicalar na cadeia, onde as reações relevantes são iniciação, propagação e terminação. Na análise do mecanismo cinético da degradação térmica do PS ocorre a formação progressiva de insaturações na posição final das moléculas. Cada molécula no sistema é identificada pelo número de grupos fenílicos contidos e nas diferentes localizações das insaturações na cadeia principal. Assim, é possível ter no sistema componentes com alceno (P), alcenos (O) e dialcenos (D), na cadeia principal (Figura 9). Estas nove famílias de espécies podem ainda ser reduzidas a cinco, se for considerado que o polímero que formou estes compostos, era formado por alceno na sua cadeia principal. Estas cinco espécies estão assinaladas com asteriscos na Figura 9. Os três tipos de experimentos, dados em isotermas, curvas de TGA e a distribuição dos produtos gasosos com os modelos existentes foram comparados pelos autores. A energia de ativação proposta por Bockhorn, Bouster e Madorsky foram 41, 49 e 55 kcal mol⁻¹ e por Faravelli e colaboradores foi de 47 kcal mol⁻¹. Portanto, a maior concordância foi com o modelo de Bouster. A distribuição dos produtos gasosos também foi comparada com o modelo cinético. O estireno foi o principal produto da degradação térmica, sendo, portanto o mecanismo de degradação governado pela despolimerização radicalar.

Dolezal e colaboradores, 2001 estudaram o efeito do envelhecimento controlado (termo-oxidação) do PS na degradação térmica, estudada por pirólise com posterior análise em cromatografia gasosa. As amostras de PS foram submetidas ao envelhecimento controlado a 100°C, em ar por um período de três meses. As amostras foram coletadas em períodos regulares e analisadas por Py-GC-MS. O produto principal da pirólise do PS foi o estireno (aproximadamente 70%). Os

Capítulo I - Introdução

outros produtos formados foram hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos. A quantidade relativa de 1,4-dimetil benzeno, etil benzeno e hidrocarbonetos alifáticos C_3 e 1-hexeno decresce com o tempo de envelhecimento, enquanto a quantidade de C_1 , C_2 e C_4 aumenta. Mudanças na quantidade de benzeno e tolueno não foram estatisticamente significativas. A dependência da quantidade relativa de estireno no período de envelhecimento passa por um máximo em 21 dias. As propriedades mecânicas gradualmente aumentam de $33,0 \text{ kJ m}^{-2}$ para $40,3 \text{ kJ m}^{-2}$ em duas semanas de envelhecimento, ocorrendo um contínuo decréscimo novamente para $24,6 \text{ kJ m}^{-2}$ depois de oito semanas de exposição a 100°C . Os autores concluíram que as mudanças ocorridas nos produtos formados pelo PS, foram provavelmente causadas pelo rearranjo estrutural ocorrido nos três meses de envelhecimento.

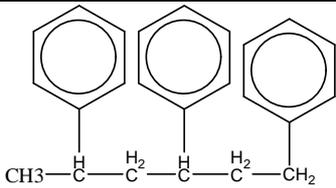
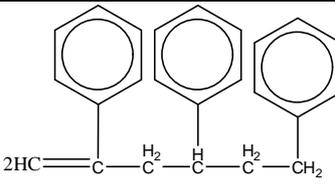
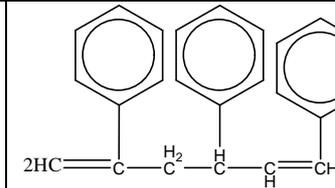
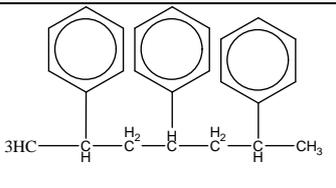
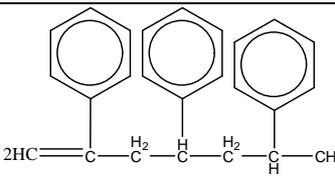
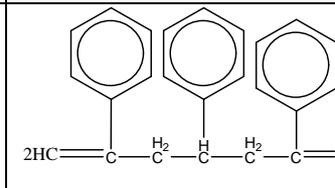
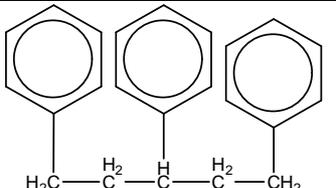
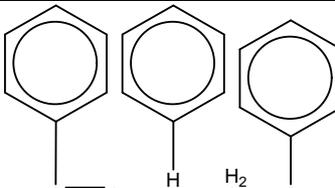
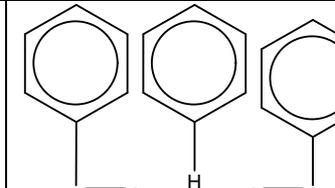
| | Alcano (P) | Alceno (O) | Dieno (D) |
|-----------------|--|--|--|
| Tipo I |  $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{Ph})-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{Ph})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ * |  $2\text{HC}=\text{C}(\text{Ph})-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{Ph})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ * |  $2\text{HC}=\text{C}(\text{Ph})-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{Ph})-\text{CH}=\text{CH}_2$ |
| Tipo II |  $3\text{HC}-\text{CH}(\text{Ph})-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{Ph})-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{Ph})-\text{CH}_3$ |  $2\text{HC}=\text{C}(\text{Ph})-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{Ph})-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{Ph})-\text{CH}_3$ |  $2\text{HC}=\text{C}(\text{Ph})-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{Ph})-\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}_2$ * |
| Tipo III |  $\text{H}_2\text{C}-\text{CH}(\text{Ph})-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{Ph})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ * |  $\text{HC}=\text{C}(\text{Ph})-\text{CH}(\text{Ph})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ * |  $\text{HC}=\text{C}(\text{Ph})-\text{CH}(\text{Ph})-\text{CH}=\text{CH}_2$ |

Figura 9 – Espécies formadas na degradação térmica do poli(estireno), segundo Faravelli e colaboradores, 2001.

Capítulo I - Introdução

Dong e colaboradores, 2001 estudaram a degradação térmica do poli(estireno) monodisperso em óleo de feijão na faixa de 305-350°C, com o objetivo de conhecer melhor a degradação térmica de polímero em óleo de plantas e ainda de desenvolver uma nova técnica de reciclagem. Os produtos da degradação térmica foram analisados por cromatografia de permeação em gel (GPC do inglês, *Gel Permeation Chromatography*), espectroscopia de infravermelho com transformada Fourier, cinética e reações de degradação. Quando o PS foi pirolisado a 350°C por 1 hora ocorreu uma completa decomposição, com a ausência de resíduo. As curvas de distribuição da massa molecular indicaram que os maiores fragmentos gerados do PS são devido a quebra aleatória da cadeia. Comparando a degradação do PS com a mesma em óleo de feijão, esta última é obviamente mais lenta. A quantidade de óleo de feijão na fração sólida diminui o tempo de reação. A investigação da degradação térmica do PS no óleo de feijão sugeriu que quase todos os produtos voláteis formados são provenientes do óleo de feijão. Além disso, há a presença do monômero ou oligômero. Os parâmetros cinéticos indicaram que a degradação térmica do PS no óleo de feijão é uma degradação de primeira ordem com energia de ativação de 215 kJ mol⁻¹. Acreditam que a quebra da cadeia é aleatória envolvendo a transferência de radical intermolecular entre o óleo de feijão e os macrorradicais intermediários do PS.

Murata e colaboradores, 2002 estudaram a degradação térmica do poli(estireno) em um reator com fluxo contínuo. Esta técnica é adequada para converter plásticos poliméricos em hidrocarbonetos líquidos os quais podem ser usados para suprir o estoque destes materiais. Determinaram os valores de energia de ativação para o PS de 208 e 166 kJ mol⁻¹ para volatilização e formação de duplas ligações, respectivamente. O mecanismo proposto é o da quebra aleatória da cadeia e quebra da cadeia terminal. Com o aumento da temperatura de degradação, a distribuição da massa molecular dos produtos voláteis e do conteúdo do reator muda para valores maiores. Conseqüentemente, a massa molecular média de ambos componentes aumenta com a temperatura. A degradação do PS gera uma pequena quantidade de produtos voláteis, menos que 0,15%, já a parte líquida gerada é 99,9%. Entre os produtos líquidos gerados estão, benzeno, tolueno, etil benzeno,

Capítulo I - Introdução

estireno (monômero), cumeno, aril benzeno, α -metil estireno, estireno (dímero) e estireno (trímero).

Devido à existência de uma ampla faixa de estudos do PS presentes na literatura, foi possível construir uma tabela com os parâmetros cinéticos obtidos para este polímero através de pirólise (Tabela 4).

A grande variação dos valores de energia de ativação e fator pré-exponencial presentes na literatura para a degradação térmica do PS são essencialmente devido a duas razões, diferenças nas características e propriedades do PS utilizado e diferentes condições experimentais utilizadas para realizar os cálculos cinéticos.

Tabela 4 – Parâmetros cinéticos obtidos da reação de pirólise do PS.

| autores | T (°C) | α (% massa) | ordem | Ea (kJ mol ⁻¹) |
|---|---------|--------------------|-------|----------------------------|
| Anderson, <i>et al.</i> , (1961) | 246-430 | 0-10 | 0 | 193 |
| | 246-430 | 15-95 | 1 | 231-273 |
| Jellinek (1950) | 348-400 | | 0 | 188 |
| Kishore, <i>et al.</i> , (1976) | 290-390 | 50-90 | 0 | 134 |
| Kokta, <i>et al.</i> , (1973) menor M _w | 200-500 | | 1 | 100-140 |
| Kokta, <i>et al.</i> , (1973) maior M _w | 200-500 | | 1 | 190-230 |
| Kuroki, <i>et al.</i> , (1982) | 310-390 | | 1 | 152 |
| Madorsky (1953) | 335-355 | | 1 | 244 |
| Malhotra, <i>et al.</i> , (1975) | 180-390 | | 1 | 189-440 |
| Mehmet, <i>et al.</i> , (1976) | 200-700 | | 1 | 219-229 |
| Risby, <i>et al.</i> , (1982) M _w 100000 | 200-600 | | 1 | 176 |
| Risby, <i>et al.</i> , (1982) M _w 390000 | 200-600 | | 1 | 165 |
| Sato, <i>et al.</i> , (1983) | 100-600 | | 0,75 | 177 |
| Wu, <i>et al.</i> , (1993) | 367-487 | | 0,5 | 173 |
| Westerhout <i>et al.</i> , (1997) | 365-400 | 70-90 | 1 | 204 |

Capítulo I - Introdução

Krauze e colaboradores, em 2004 estudaram a influência da temperatura e do tipo de atmosfera na degradação térmica do PS. A degradação térmica do PS foi realizada em um forno tubular em condições isotérmicas e a análise térmica em condições dinâmicas. Os experimentos foram realizados em atmosfera de nitrogênio e ar. O processo de degradação térmica do PS no forno tubular foi realizado em várias temperaturas: 300, 400, 500 e 600°C por 30 minutos. Os produtos menos voláteis formados foram coletados em lã de vidro e depois extraídos com metanol, enquanto que os produtos gasosos foram coletados em pipetas de gás. Os produtos da degradação térmica formados, voláteis e menos voláteis foram analisados usando GC-MS e FTIR. Cerca de 64 produtos foram identificados, sendo que os majoritários foram estireno, dímero e trímero. A predominância do estireno entre os produtos formados pode confirmar a hipótese de que o processo de degradação ocorre pela reação de despolimerização. Análises de FTIR indicaram a presença de compostos aromáticos, álcoois, fenóis, e compostos com alceno e alceno substituídos. O tipo de atmosfera influenciou o processo de degradação térmica do PS, ou seja, em atmosfera de nitrogênio a amostra de PS geram decomposição de 98%, enquanto que em ar 92%. Os compostos de massas moleculares maiores degradam mais a temperaturas maiores, sendo o trímero degradado mais em 400 e 500°C.

1.3.3. Poli(metil metacrilato)

O poli(metil metacrilato) (PMMA do inglês, *Polymethyl Methacrylate*) é um polímero derivado do monômero metacrilato de metila (MMA) e sua estrutura está representada na Figura 10. Este polímero foi sintetizado pela primeira vez em 1902 pelo químico alemão Rohm e patenteado como Plexiglas em 1928. No mercado ele é encontrado em forma de grãos ou lâminas.

O PMMA apresenta como características: densidade de 1,19 g cm⁻³ (cerca de metade da densidade do vidro); é inquebrável; pode ser moldado por aquecimento a temperaturas relativamente baixas (cerca de 100°C); é macio e sensível a abrasão e rachaduras; é mais transparente que o vidro a luz visível; é transparente a luz infravermelha até 2800 cm⁻¹, no entanto a luz com comprimento de onda maiores é

Capítulo I - Introdução

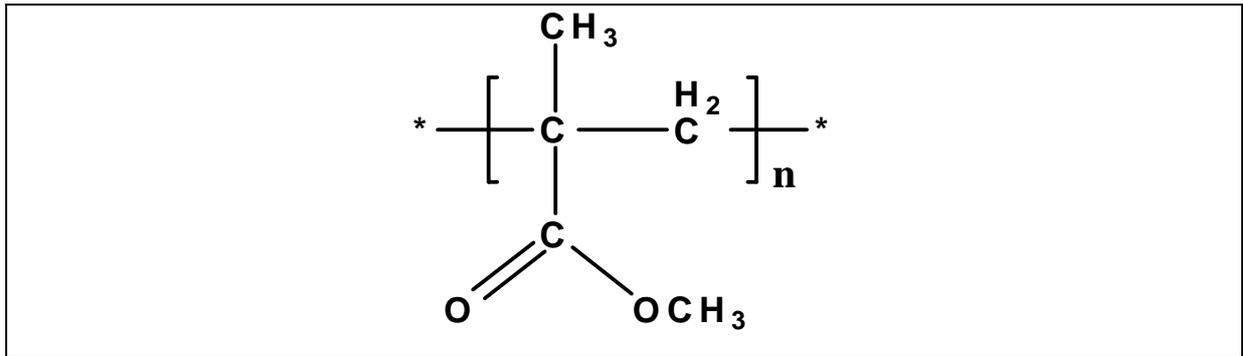


Figura 10 – Representação da estrutura do monômero do poli(metil metacrilato) .

bloqueada. Existem alguns tipos de PMMA que bloqueiam a luz visível e deixam a luz de infravermelho passar em certo intervalo de frequência (usados, por exemplo, em controle remoto e em sensores de fonte de calor), entre outras (Wikipédia, italiano e espanhol).

O polímero PMMA é utilizado na indústria automobilística, em barreiras em estradas, janelas de aquários, iluminação, cosméticos, construção civil, ótica, entre outras aplicações. Na medicina é utilizado desde 1950, principalmente na ortopedia (próteses ósseas), próteses dentárias, em pastilhas que podemos tomar via oral, na oftalmologia (em lentes utilizadas dentro do olho) (Júnior, *et al.*, 2005, Locatelli, *et al.*, 2004, Gonzáles, *et al.*, 2000), na neurocirurgia (proteção craniana), em aderentes cirúrgicos e até em cirurgias estéticas (Nascimento, 2005). O PMMA foi usado na medicina estética pelo cirurgião plástico brasileiro Almir Moojen Nácul, que adaptou a técnica criada pelo norte-americano Robert Ersek no início dos anos 90 (Bioplastia). O polímero PMMA é ainda usado como matéria prima para resinas usadas em revestimento de superfícies, plásticos, resinas trocadoras de íons e próteses dentárias.

A degradação térmica do PMMA tem sido o objeto de inúmeras publicações nos últimos 60 anos (Manring, 1988, Gao, *et al.*, 1997, Holland, *et al.*, 2001, Holland, *et al.*, 2002, Hu, *et al.*, 2003, Gao, *et al.*, 2004). O PMMA é considerado um polímero que despolimeriza gerando o seu monômero quando degradado termicamente a temperaturas acima de 550°C.

Capítulo I - Introdução

O poli(metil metacrilato) tem ligações uniformes $-\text{CH}_2\overset{\text{C}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}(\text{COOCH}_3)$ em sua cadeia e a degradação térmica do PMMA tem sido relatada como a eliminação do grupo lateral da cadeia, levando a produção de compostos insaturados (Manring, 1989, Manring, *et al.*, 1989, Manring, 1991, Kashiwagi, *et al.*, 1989).

Algumas amostras de PMMA polimerizadas com radicais livres como iniciador degradam em duas etapas (até quatro) separadas por temperatura (Ferriol, *et al.*, 2003). A temperaturas menores ocorre a quebra das ligações fracas, produzidas pela adição de ligações cabeça-cabeça nas terminações provenientes da propagação radicalar e em temperaturas superiores a degradação inicia nos grupos terminais e aleatoriamente na cadeia. A segunda etapa apresenta valores de energia de ativação duas vezes maior que na primeira etapa.

Manring, 1988 determinou os parâmetros de ativação de Arrhenius para a degradação do PMMA saturado. Através dos gráficos de Arrhenius para o PMMA com M_w de 6100 e 19300 g mol^{-1} foram determinadas as energias de ativação de 62,4 kcal mol^{-1} para ambas as amostras de PMMA. Porém, o processo de despolimerização do PMMA com M_w maior 19300 g mol^{-1} foi duas vezes mais rápido do que o do PMMA com M_w menor 6100 g mol^{-1} . Este comportamento está relacionado com a iniciação aleatória seguida pela completa despolimerização da cadeia polimérica.

Manring, 1989 estudou a degradação térmica do poli(metil metacrilato) com terminação vinil e observou que a cinética de degradação térmica deste polímero é dependente da espessura da amostra. Observou ainda que o PMMA com terminação vinil degrada a temperaturas menores que o PMMA saturado, o (PMMA- $\text{CH}=\text{CH}_2$) degrada em temperaturas entre 230 e 300°C e o (PMMA-H) degrada entre 300 e 400°C. A energia de ativação de Arrhenius determinada para PMMA- $\text{CH}=\text{CH}_2$ foi de $\sim 114 \text{ kJ mol}^{-1}$. Propôs ainda um mecanismo de degradação para o PMMA com terminação vinil que está representado na Figura 11. O autor sugere que uma vez iniciado este processo de degradação na cadeia do PMMA- $\text{CH}=\text{CH}_2$ este continuará até que o radical $R\cdot$ seja retirado do sistema. O mecanismo descreve brevemente o que está acontecendo.

Capítulo I - Introdução

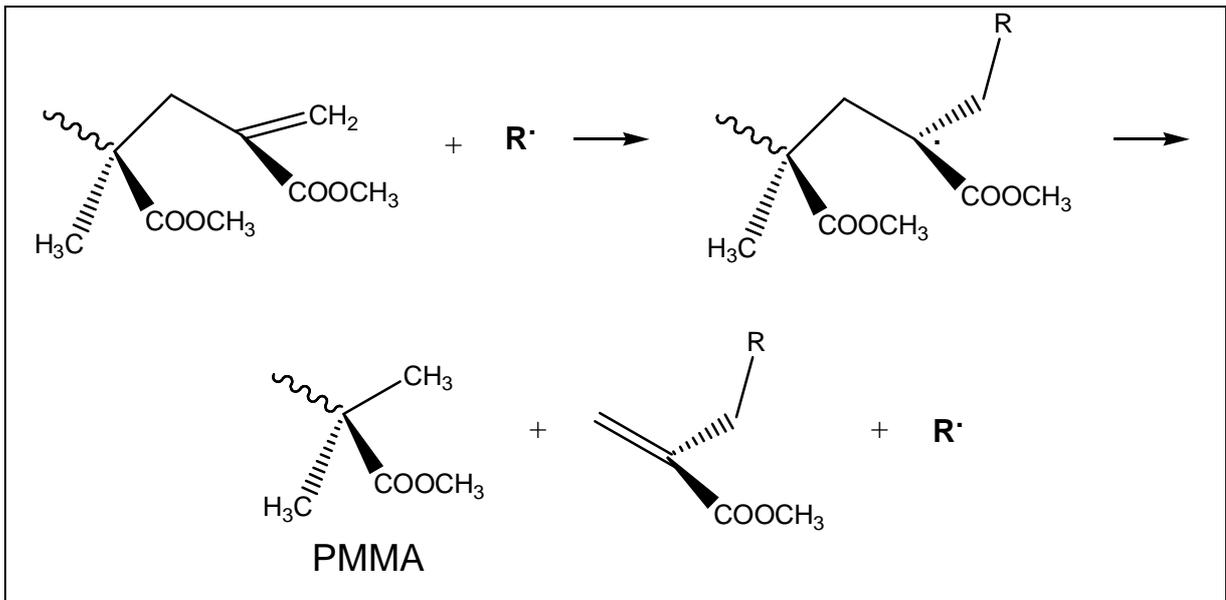


Figura 11 – Representação de um possível mecanismo de degradação térmica do PMMA-CH=CH₂, proposto por Manring em 1989.

Manring e colaboradores, 1989 estudaram ainda a degradação térmica do PMMA que apresentava ligações cabeça-cabeça (PMMA-HH). Observaram que o PMMA-HH apresenta uma degradação inicial, antes da temperatura esperada, onde ocorrem os processos de inicialização da quebra aleatória, mostrando que esse processo é complexo (certamente não de primeira ordem). Compararam a degradação térmica do PMMA-HH com o PMMA-H e observaram que para os polímeros com grau de polimerização (DP do inglês, *Degree of Polymerization*) maior que 200 a degradação de ambos é similar, já para um DP menor que 100, a degradação do PMMA-H-H é favorecida, ou seja, ocorre em menores temperaturas. Determinaram ainda que o PMMA-HH é menos estável que o PMMA= e com base nestas informações propuseram um mecanismo de degradação que está representado na Figura 12. Neste mecanismo descreve brevemente o que está acontecendo.

Capítulo I - Introdução

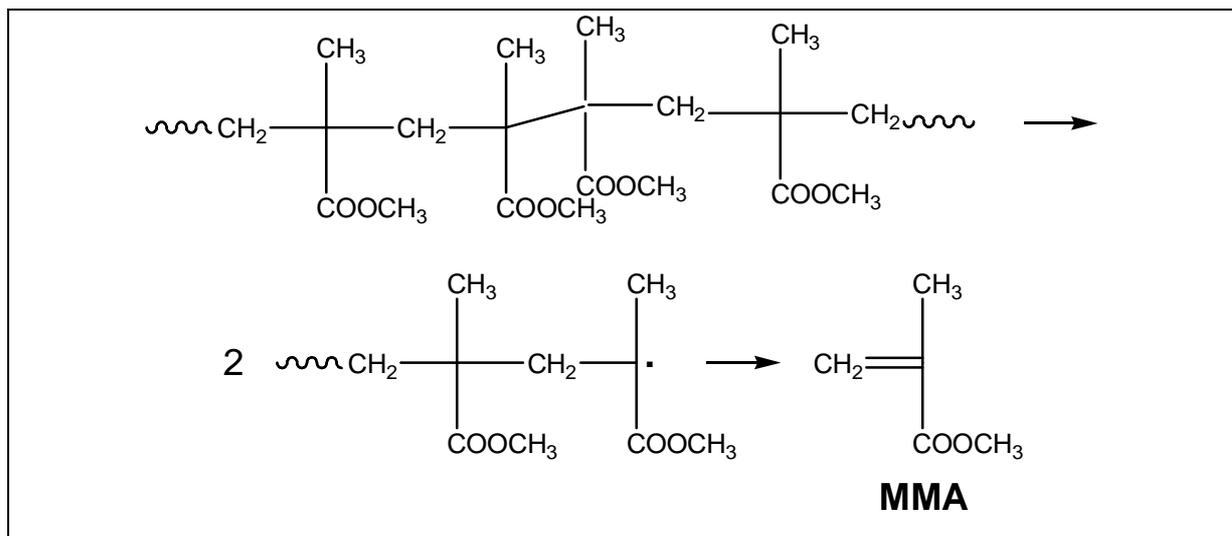


Figura 12 – Representação do possível mecanismo de degradação térmica do PMMA-HH, proposto por Manring, *et al.* em 1989.

Manring, 1991 estudou a quebra aleatória do grupo lateral na degradação térmica do PMMA. Evidências recentes mostraram que a quebra da cadeia principal é cineticamente inibida em relação a quebra dos grupos terminais e dos grupos laterais. Com a técnica de GC-MS estudaram ainda os gases envolvidos na degradação térmica do PMMA e com proposição do respectivo mecanismo de degradação (Figura 13). Os principais compostos identificados na degradação térmica do PMMA por GC-MS foram: metil propionato, metil isobutirato, dimetil itaconato e metil metacrilato (MMA). Eles observaram ainda que conforme aumenta a massa molecular do polímero aumenta a quantidade de MMA formado. Pode-se observar pelo mecanismo proposto abaixo, que a degradação é iniciada pela quebra homolítica aleatória do grupo lateral, metoxi carbonil. O radical polimérico gerado passará por uma nova quebra, gerando IBM' (isobutirill macroradical do inglês, *Isobutyryl Macroradical*) e a cadeia de PMMA com terminação metilil. O IBM' despolimeriza formando MMA até que termine a cadeia (essas condições indicam que ocorrem também terminações de segunda ordem). Os autores sugerem que a quebra dos grupos laterais é favorecida devido ao efeito de recombinação e que a degradação do PMMA inicia com a quebra dos grupos laterais sempre que a energia

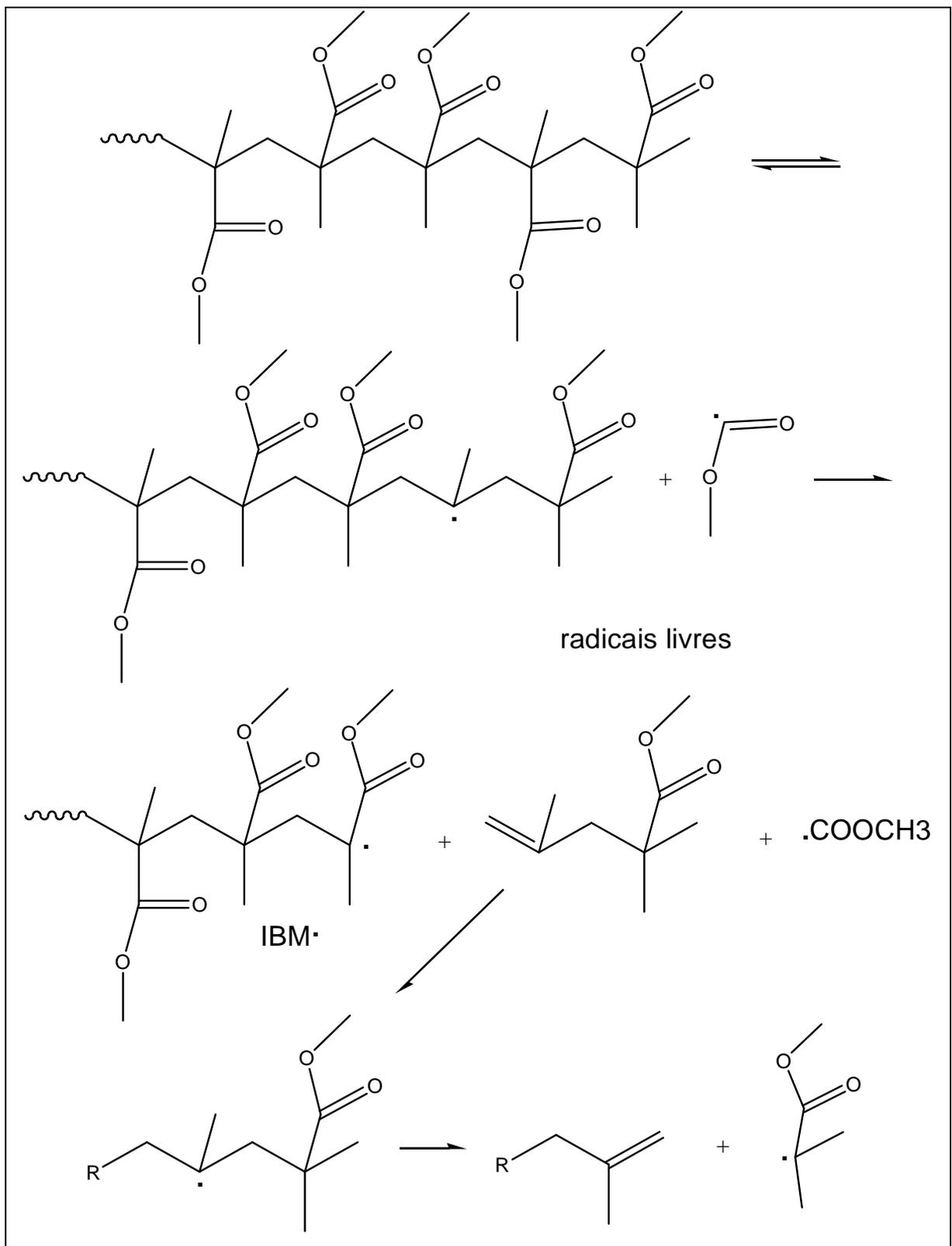


Figura 13 – Representação do possível mecanismo de degradação térmica do PMMA, proposto por Manning, *et al.* em 1991.

Capítulo I - Introdução

de ativação do grupo lateral for similar ou mais fraca que as ligações na cadeia principal.

Gao e colaboradores, 1997 estudaram a pirólise de vários polímeros e entre estes o PMMA. Compararam experimentos de pirólise gerada com laser (degradação térmica rápida), usando laser acoplado a um sistema de detecção TOFMS (espectrometria de massas por tempo de voo do inglês, *Time of Flight Mass Spectrometer*) e pirólise com baixa taxa de aquecimento, onde monitoraram a evolução dos produtos voláteis em experimentos com baixa taxa de aquecimento. Concluíram que a composição dos produtos voláteis formados na pirólise a laser do PMMA é pouco afetada com a evolução do tempo. Os maiores picos presentes com razão massa carga (m/z) foram 100, 69, 59, 41, 39 e 15, correspondem a fragmentos característicos do metil metacrilato. Portanto, a reação predominante de degradação é a despolimerização, onde ocorre a quebra da cadeia terminal.

Holland e colaboradores, 2001 estudaram a degradação térmica do PMMA através análise térmica e espectroscopia de infravermelho com transformada Fourier (TA-FTIR). Com este método, determinaram os parâmetros cinéticos e sugeriram mecanismos de degradação em diferentes faixas de temperatura e avaliaram a influência do tempo de estocagem da amostra. Em relação à dependência da taxa de degradação térmica com a massa molecular a baixas temperaturas de degradação (340-361°C), concluíram que a degradação térmica foi iniciada pela mistura de quebra da cadeia terminal e quebra aleatória da cadeia, seguida pela despropagação e terminações de primeira ordem. A quebra aleatória é atribuída a pré-oxidação do polímero estocada a temperatura ambiente. Os autores determinaram valores de energia de ativação para a iniciação da quebra da cadeia terminal e quebra da cadeia como 150 e 210 kJ mol^{-1} , respectivamente. Estes valores indicam que é mais fácil quebrar o final da cadeia do que a cadeia principal. Em temperaturas maiores (385-420°C) foi observada uma mudança na distribuição da massa molecular, relatando a despropagação do final da cadeia polimérica. Os autores determinaram os valores de energia de ativação para a iniciação da quebra da cadeia terminal e quebra da cadeia como 190 e 450 kJ mol^{-1} , respectivamente. Os valores de energia de ativação para a quebra da cadeia terminal foram similares aos valores obtidos a baixas temperaturas, porém os valores obtidos para a quebra

Capítulo I - Introdução

da cadeia foram maiores, o que indica que nesta temperatura a quebra da cadeia principal é predominante. Observaram ainda que a degradação do PMMA gera a formação de carvão, o qual esta associada a eliminação da cadeia lateral metoxicarbonil. A quantidade de carvão produzida aumenta com o aumento da concentração de grupos terminais e com a temperatura.

Holland e colaboradores, 2002 discutiram os possíveis motivos das diferenças encontradas na literatura para os parâmetros cinéticos da degradação do PMMA, embora o mecanismo de degradação seja bastante conhecido na literatura. Concluíram que esta grande variação nos parâmetros cinéticos da degradação térmica do PMMA pode ser explicado: 1) em termos da estrutura do PMMA usado nos experimentos e as condições de polimerização do polímero, 2) pelo processo de degradação em duas etapas já que o polímero foi preparado em presença de ar, ocorrendo a copolimerização com oxigênio, 3) devido ao PMMA que polimerizado termicamente é tão estável quanto os polímeros iniciados por radicais livres na ausência de oxigênio e impurezas, considerando que possui uma massa molecular maior e conseqüentemente uma menor concentração de grupos terminais livres, o que poderia justificar estas diferenças observadas, 4) o PMMA polimerizado anionicamente tem uma estabilidade similar ao polimerizado termicamente ou com iniciador de radicais livres na ausência de oxigênio e 5) não existe evidências de que os grupos terminais insaturados e copolimerizados com oxigênio aumentem a taxa de degradação do PMMA.

Ferriol e colaboradores, 2003 estudaram a degradação térmica do PMMA através de análise térmica usando curvas de TG e DTG. Utilizaram PMMA com duas massas moleculares, 996000 e 350000 g mol⁻¹ sob condições dinâmicas usando quatro diferentes taxas de aquecimento: 2, 5, 8 e 10 K min⁻¹. Verificaram que o PMMA apresenta quatro etapas de degradação. A primeira em 150°C, relacionada ao início da degradação, iniciada pela transferência radicalar para o final da cadeia insaturada. A segunda e a terceira etapas, em 230 e 279°C, respectivamente, relacionadas a quebra homolítica da cadeia devido as ligações cabeça-cabeça (H-H) e também iniciada pela transferência radicalar para o final da cadeia insaturada. A quarta etapa em temperaturas maiores, relacionada a quebra aleatória da cadeia. Os autores observaram que para o PMMA com massa molecular maior ocorreu uma

Capítulo I - Introdução

maior degradação nas temperaturas menores. Os parâmetros cinéticos foram determinados usando o método de Leven-Marquardt onde utilizaram a equação 6, sendo que α é a fração de degradação, A é o fator pré-exponencial, E_a é a energia de ativação e n é a ordem de reação. Para o PMMA com massa molecular maior, 996000 g mol⁻¹, determinaram valores de E_a de 190, 264, 119, 199 kJ mol⁻¹ e para o PMMA com massa molecular menor, 350000 g mol⁻¹, 182, 266, 125, 200 kJ mol⁻¹, para a primeira, segunda, terceira e quarta etapa respectivamente. Estes valores de E_a foram similares aos determinados pelo método de Friedman pelos mesmos autores.

$$\frac{d\alpha}{dT} = A e^{-E_a/RT} (1-\alpha)^n \quad (\text{equação 6})$$

Hu e colaboradores, 2003 estudaram a degradação térmica do PMMA usando tióis como iniciadores. Eles utilizaram três métodos para calcular os parâmetros cinéticos da degradação térmica: Flynn, Ozawa e Kissinger. Os tióis são agentes redox e promovem a polimerização de monômeros vinil. Amostras de PMMA-tiol exibiram apenas a terceira etapa de degradação e apresentaram uma temperatura de degradação próxima de 100°C. Através do método de Flynn, Ozawa e Kissinger foram determinadas as E_a de 150-170 kJ mol⁻¹, 185-219 kJ mol⁻¹ (estágio 1) e 210-220 kJ mol⁻¹ (estágio 2) e 140-162 kJ mol⁻¹, respectivamente. Os autores concluíram que com a incorporação de tióis na cadeia polimérica durante a polimerização do MMA houve um aumento da estabilidade térmica do polímero e a perda de monômero no final da cadeia a baixas temperaturas foi praticamente inexistente. Foi concluído ainda que a reação de despolimerização é predominante na degradação térmica do polímero, e somente a quebra da cadeia principal é iniciada pelos tióis.

Gao e colaboradores, 2004 estudaram os parâmetros cinéticos da degradação térmica do PMMA com valores de conversão fracional α_{max} , com taxa de reação máxima. Eles observaram neste estudo apenas uma etapa de degradação e utilizando cinco taxas de aquecimento e nove frações de conversão, determinaram uma energia de ativação de 172 kJ mol⁻¹ e ordem de reação igual a 1.

Kashiwagi, e colaboradores 1989 estudaram o comportamento dos radicais primários na degradação térmica do PMMA. Através da quebra aleatória da ligação C-C geram-se radicais primários e secundários, do radical primário formam-se CO,

Capítulo I - Introdução

CO₂, CH₄ e CH₃OH como ilustrado na Figura 14. Através do método de Kissinger determinaram o valor de energia de ativação de 265 kJ mol⁻¹, utilizando diferentes taxas de degradação. Utilizando um cold trap acoplado a um espectrômetro de massas determinaram a variação de CO e CO₂ com a mudança na massa molecular do polímero e verificaram que conforme aumenta-se a massa molecular do polímero a formação de ambos, CO e CO₂ diminui.

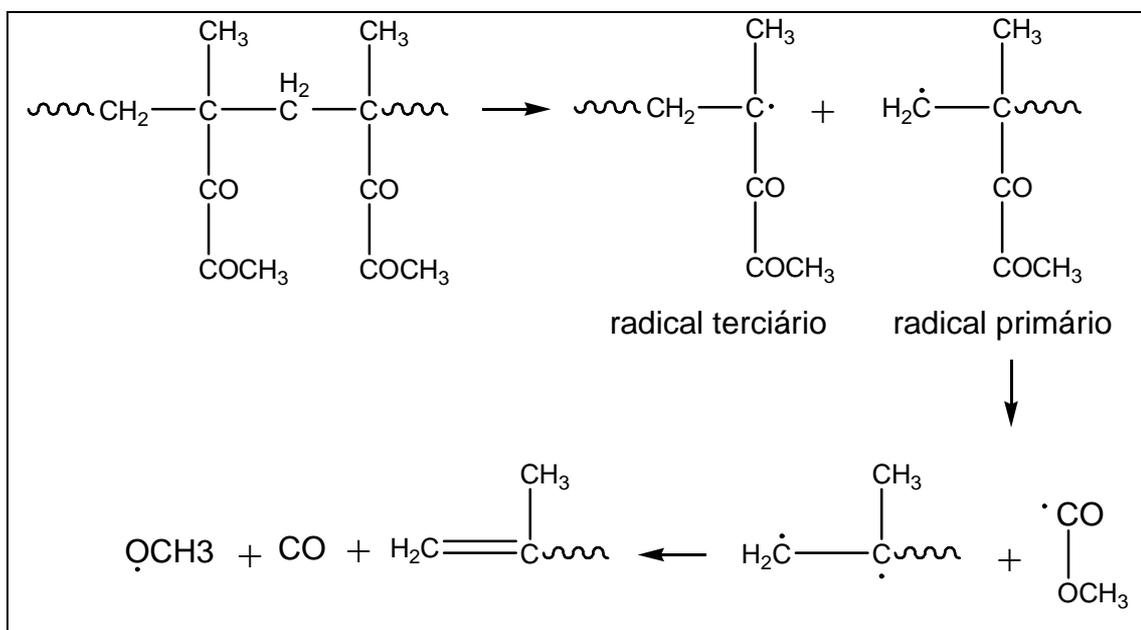


Figura 14 – Representação do possível mecanismo de degradação térmica do PMMA, proposto por Kashiwagi, *et al.* em 1989.

1.3.4. Poli(estireno)-co-poli(metil metacrilato)

Uma cadeia polimérica pode ser formada por mais de um tipo de monômero por exemplo, uma cadeia constituída por monômeros A e B. Neste caso, o polímero é denominado de copolímero.

Quando esses monômeros A e B fazem parte da mesma cadeia polimérica podem ser formadas estruturas diferentes. Dependendo da disposição das unidades químicas ao longo da estruturas da macromolécula, os copolímeros apresentam diferentes denominações. Na Tabela 5 estão apresentadas os diversos tipos de copolímeros que podem ser formados (Lucas, *et al.*, 2001).

Capítulo I - Introdução

Neste trabalho foi estudado o copolímero formado pelos monômeros, estireno e metil metacrilato, (estrutura na Figura 15) o copolímero em bloco PS-b-PMMA. Não foram encontrados estudos relacionados a degradação térmica do copolímero, mas apenas sobre os homopolímeros, poli(estireno) e poli(metil metacrilato). Existem sim trabalhos sobre o copolímero (PS-co-PMMA), porém em outras linhas de pesquisa (Cho, *et al.*, 1996, Li, *et al.*, 1998, Kailas, *et al.*, 2004, Johnson, *et al.*, 2005) e portanto, serão descritos rapidamente.

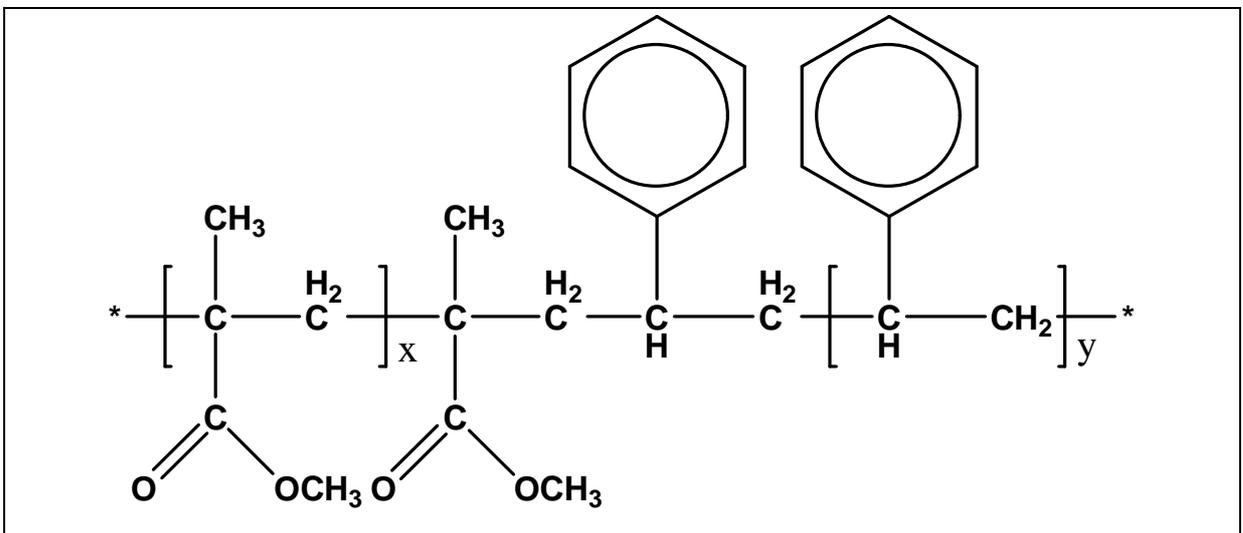


Figura 15 – Estrutura química do copolímero poli(estireno)-co-poli(metil metacrilato).

A interação entre o PS e o PMMA é muito fraca na ausência do copolímero, visto que o PS e o PMMA não são miscíveis no senso termodinâmico. O PS e o

PMMA possuem temperaturas de transição vítrea muito próximas. Cho e colaboradores, 1996 estudaram o efeito do tipo do copolímero, isto é, em bloco, grafítico, ou aleatório, na adesão interfacial entre polímeros imiscíveis. Verificaram que a fratura sem resistência na interface aumenta com a espessura da camada do copolímero. Verificaram ainda, que a fratura sem resistência aumenta na seguinte ordem de copolímero: bloco > grafítico > aleatório. O copolímero aleatório foi tão efetivo quanto o copolímero em bloco em pequenas espessuras. Com o aumento na incorporação da camada de copolímero, o copolímero dibloco foi um agente de acoplamento mais efetivo no sistema de PS/PMMA.

Capítulo I - Introdução

Tabela 5 – Copolímeros formados por dois tipos de monômeros.

| Denominação do copolímero | Estrutura genérica | Definição |
|-------------------------------------|--|--|
| Copolímero estatístico | ~A-A-A-B-A-B-B-A~ | A distribuição das unidades químicas na cadeia é, essencialmente, aleatória. |
| Copolímero alternado | ~A-B-A-B-A-B-A-B~ | As unidades químicas diferentes estão dispostas de modo alternado perfeitamente regular. |
| Copolímero em bloco | ~A-A-A-A-B-B-B-B~ | Seqüência de um tipo de unidade química é seguida por seqüência de outro tipo de unidade química formando blocos. |
| Copolímero grafitizado ou enxertado | $ \begin{array}{c} \text{B} \\ \\ (\text{B})_n \\ \\ \sim\text{A-A-A-A-A-A-A-A}\sim \\ \qquad \qquad \\ (\text{B})_n \qquad (\text{B})_n \\ \qquad \qquad \\ \text{B} \qquad \qquad \text{B} \end{array} $ | Blocos de um tipo de monômero encontram-se “pendurados” no bloco formado pelo outro tipo de monômero. OBS: os índices n podem ser iguais ou diferentes. |

Li e colaboradores, 1997 estudaram a morfologia de uma série de copolímeros PS-b-PMMA com diferentes razões de massas moleculares de PS e PMMA através da técnica de ^{13}C NMR (do inglês, *Nuclear Magnetic Resonance*) no estado sólido de alta resolução. Para o poli(estireno) (PS) foram observados três picos de ressonância, carbono aromático não protonado, carbono aromático protonado e carbono de cadeia alifática. Para o poli(metil metacrilato) (PMMA) foram determinados vários picos, carbonila (C=O), metileno (CH₂), metoxi (CH₃O), carbono alifático não protonado (C) e metil (CH₃). Já para o copolímero, PS-b-PMMA a análise foi meramente uma sobreposição de espectros. Concluíram que nas diferentes razões de massas moleculares ocorrem diferenças na conformação dos copolímeros. Para as amostras de copolímeros com os valores de M_w/M_n 1,34, 1,43, 1,80 e 1,82 somente a primeira é homogênea enquanto as outras três heterogêneas. Os autores concluíram ainda que a segunda amostra consiste de laminas de PS e PMMA, a terceira é esférica e a quarta provavelmente consiste de uma fase cilíndrica de PS em matriz de PMMA.

Capítulo I - Introdução

Kailas e colaboradores, 2004 caracterizaram filmes finos de blendas de poli(estireno)(PS)/poli(metil metacrilato)(PMMA) e copolímeros de bloco PS-b-PMMA através de SIMS (espectrometria de massas de íon secundário do inglês, *Secondary Ion Mass Spectrometry*). TOF-SIMS foi usado para obter a composição molecular da superfície externa e nano-SIMS para visualizar a morfologia da superfície. A blenda e o copolímero apresentaram diferentes efeitos na vulcanização. Espectros de TOF-SIMS da blenda apresentaram um decréscimo na concentração de PS e acréscimo na concentração de PMMA, enquanto que um comportamento contrário foi observado para o copolímero. Os resultados obtidos com as imagens de nano-SIMS apresentaram tanto para a blenda como para o copolímero domínios de submicron nas superfícies enrijecidas. No caso das blendas, as imagens apresentaram um forte sinal de oxigênio na superfície sugerindo uma maior concentração de PMMA, enquanto que no copolímero este sinal foi menor. Espectros de TOF-SIMS combinados com nano-SIMS ajudaram a interpretar as mudanças topográficas ocorridas na superfície de filmes finos de blendas de PS/PMMA e copolímeros PS-b-PMMA no enrijecimento.

Johnson e colaboradores, 2005 compararam a estrutura das superfícies de blendas e de copolímeros usando espectroscopia vibracional SFG (soma da geração de frequência, do inglês, *Sum Frequency Generation*) suplementada com AFM (microscopia de força atômica do inglês, *Atomic Force Microscopy*). Os autores demonstraram neste estudo que a estrutura superficial e a morfologia do copolímero são as mesmas antes e depois da vulcanização. Entretanto, para as blendas, o PS segrega mais na superfície depois da vulcanização. Com as análises de AFM, observaram que o copolímero tem uma superfície lisa e a blenda uma superfície rugosa.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho é desenvolver uma metodologia analítica adequada ao uso da técnica de SPME no estudo dos produtos voláteis gerados da degradação térmica dos polímeros, poli(propileno), poli(estireno), poli(metil metacrilto) e do copolímero poli(estireno)-co-poli(metil metacrilato).

2.2. Objetivos Específicos

- Determinação das temperaturas de máxima degradação através da análise termogravimétrica;
- Acoplar e otimizar o sistema de SPME-GC ao forno tubular utilizado na degradação térmica de polímeros;
- Determinação das massas moleculares dos polímeros através da técnica de cromatografia por permeação em gel;
- Caracterização dos produtos voláteis gerados na degradação térmica dos polímeros através da técnica de FTIR;
- Determinação dos produtos voláteis gerados na degradação térmica dos polímeros através da técnica de SPME-GC-MS;
- Estudar a influência das diferentes temperaturas e do tempo de degradação térmica dos polímeros;
- Determinar os parâmetros cinéticos do PS, PMMA e PS-b-PMMA, através da análise termogravimétrica, utilizando o método de Ozawa;
- Propor mecanismos de formação dos principais compostos obtidos na degradação térmica do PP e do PS-b-PMMA.

3. PARTE EXPERIMENTAL

O presente trabalho foi realizado em três etapas. Na primeira etapa foi desenvolvida e otimizada uma metodologia analítica para estudar a degradação térmica do poli(propileno) (PP), do copolímero PS-b-PMMA e de seus respectivos homopolímeros, poli(estireno) (PS) e poli(metil metacrilato) (PMMA). Na segunda etapa foram caracterizados os homopolímeros e o copolímero utilizados neste trabalho e ainda determinados os produtos voláteis, gerados na degradação térmica destes, com FTIR e SPME-GC-MS. Na terceira etapa foram propostos os mecanismos de degradação térmica dos compostos majoritários formados na degradação do PP e do copolímero.

3.1. Polímeros

Os homopolímeros utilizados neste trabalho foram, o poli(propileno) (PP), o poli(metil metacrilato (PMMA), o poli(estireno) (PS) e o copolímero poli(estireno-co-metil metacrilato) (PS-b-PMMA). O PP isotático foi obtido em forma de peletas (Aldrich Chemical Company), massa molecular numérica média (M_n) e massa molecular ponderal média (M_w) de 67000 g/mol e 250000 g/mol, respectivamente. O copolímero em bloco PS-b-PMMA foi gentilmente cedido pelo professor Dr Redouane Borsali, da École Nationale Supérieure de Chimie et Physique de Bordeaux - França, com M_w/M_n de 1,24, onde o PS possui M_w de 310000 g mol⁻¹ e o PMMA M_w de 470000 g mol⁻¹, o PMMA foi obtido de Mahlpulver, e o PS comercial, virgem moído em 15/06/99.

3.2. Desenvolvimento e otimização de metodologias analíticas

3.2.1. Determinação das temperaturas de máxima degradação

As temperaturas de máxima degradação dos homopolímeros e do copolímero foram determinadas por análise termogravimétrica (TGA). Essas temperaturas foram

Capítulo III – Parte Experimental

utilizadas no processo de degradação térmica dos homopolímeros e copolímero, realizados num forno tubular. As análises foram realizadas em um aparelho Shimadzu mod. TGA-50, porta-amostra de platina, fluxo de N₂ de 50mL/min, taxas de aquecimento de 10°C/min da temperatura ambiente ($\cong 25^{\circ}\text{C}$) até 600°C com aquisição de pontos a cada três segundos.

3.2.2. Otimização do sistema do forno acoplado a SPME

Nesta etapa do trabalho foi utilizado um forno tubular (tubo de alumina) de marca LINDBERG/BUE, acoplado ao sistema de microextração em fase sólida, SPME (Figura 16).

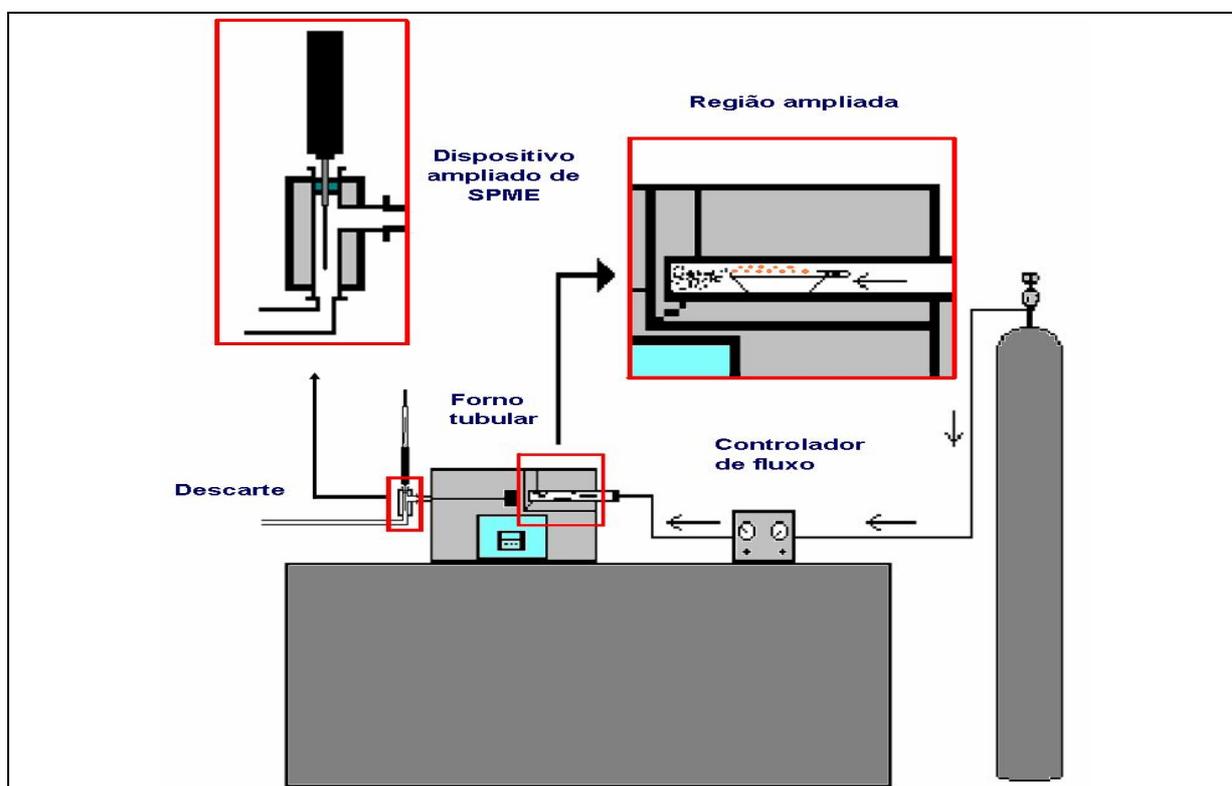


Figura 16 – Desenho esquemático do sistema de SPME acoplado ao forno tubular.

Utilizou-se nitrogênio como gás de arraste e foram utilizadas, uma fibra de poli(dimetil siloxano) (PDMS) 100 μm e uma fibra de Carboxen/PDMS 75 μm , ambas obtidas da Supelco (Bellefonte, PA, USA) para a pré-concentração dos analitos

Capítulo III – Parte Experimental

formados na degradação térmica dos polímeros. Os produtos foram então analisados em um cromatógrafo a gás Shimadzu 14B, equipado com um detector por ionização em chama (FID do inglês, *Flame Ionization Detector*) e injetor “*split-splitless*”. Foi usada coluna capilar de sílica fundida OV-5, Ohio Valley (Marietta Ohio), (5% - fenil)-metilpolisiloxano, com 30 m x 0,25 mm diâmetro interno e com fase de recobrimento de 0,25 µm. O gás de arraste utilizado foi o nitrogênio.

Nesta etapa do trabalho foram otimizados os seguintes parâmetros: massa dos homopolímeros e do copolímero a ser degradada, fluxo do nitrogênio utilizado na pré-concentração dos analitos, tempo de extração dos analitos e a corrida cromatográfica.

3.3. Caracterização dos homopolímeros e copolímero

3.3.1. Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

Neste procedimento, 250 µL de uma solução do polímero em clorofórmio (CHCl₃) foi injetada em um cromatógrafo de permeação em gel equipado com um detector por índice de refração. As análises foram realizadas empregando as seguintes condições: coluna Progel TSK G 4000 HXL (30 cm x 7,8 mm), Polymer Standards Service, Mainz); fase móvel CHCl₃ com fluxo de 1 mL/min. O clorofórmio utilizado nestas análises foi grau HPLC Tedia.

3.3.2. Espectroscopia de FTIR

As análises foram conduzidas num espectrômetro de infravermelho ABB modelo FTLA 2000-100. Foram analisadas amostras gasosas da degradação térmica dos polímeros em diferentes temperaturas. Nesta etapa utilizou-se o forno acoplado ao infravermelho como está demonstrado na Figura 17.

Capítulo III – Parte Experimental

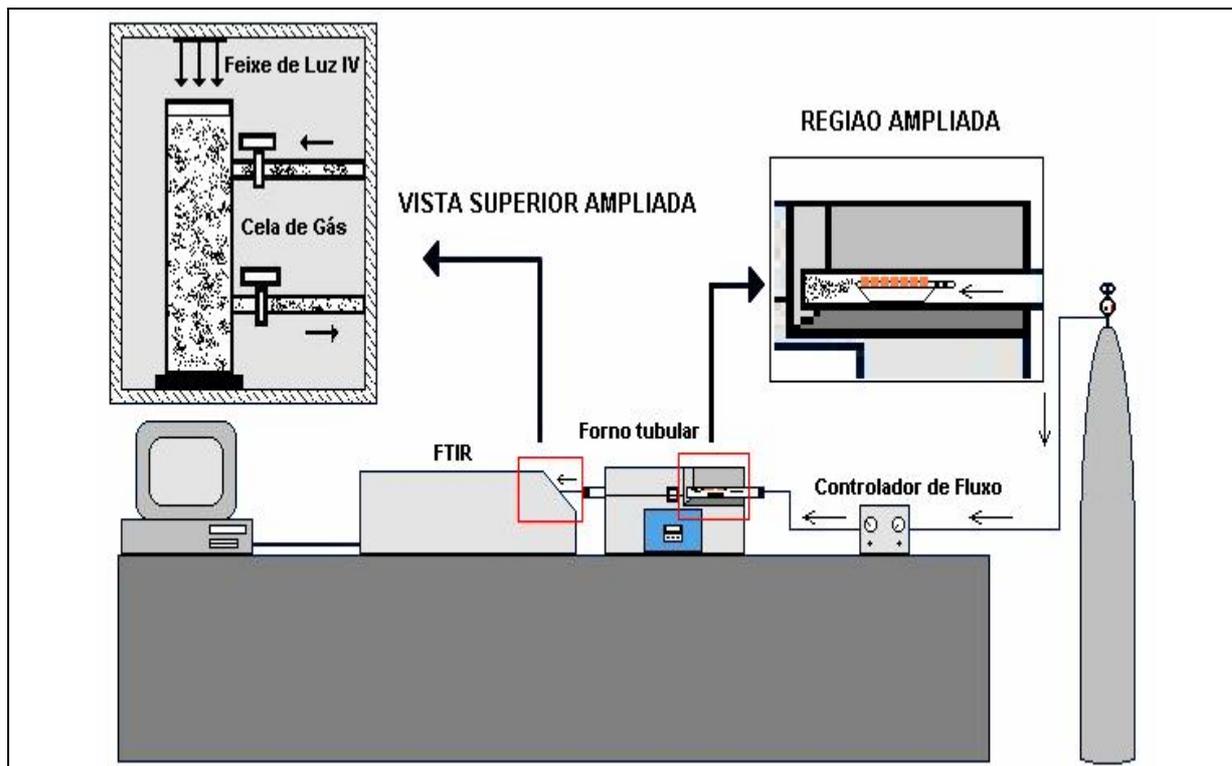


Figura 17 - Desenho esquemático do forno tubular acoplado ao infravermelho.

3.3.3. Espectrometria de Massas

Nesta etapa do trabalho foram utilizados dois espectrômetros de massas. No início do trabalho, para as análises do PP foi utilizado um GC – MS modelo Hewlett Packard 5890 Series II, com detector de massas acoplado e injetor “*split-splitless*”, uma coluna capilar de sílica fundida Agilent HP-5 MS, não-polar (5% - fenil)-metilpolisiloxano, com 30 m x 0,25 mm de diâmetro interno e com fase de recobrimento de 0,25 μm . As injeções foram executadas manualmente.

O gás de arraste utilizado foi o hélio (99,999%), com fluxo constante de 1,0 mL min^{-1} , modo de análise SCAN (varredura de espectros), modo de ionização utilizado foi o impacto eletrônico a 70 eV e variação massa carga utilizada foi de 35 - 450 m/z . As temperaturas do injetor e detector foram de 250 e 280°C, respectivamente. As amostras foram injetadas no modo “*splitless*” durante toda a análise.

Capítulo III – Parte Experimental

Os dados foram coletados e analisados usando um computador com software Hewlett Packard ChemStation, versão B-01-00.

O restante das análises foram conduzidas utilizando um espectrômetro de massa FINNIGAN POLARISQ, equipado com um injetor “*split-splitless*”. Uma coluna capilar de sílica fundida Rtx-5MS (5% difenil) de 30 m × 0,25 mm ID e com a fase de recobrimento de 0,25 μm. O gás de arraste utilizado foi o hélio, com um fluxo de 1mL/min, modo de análise SCAN (varredura de espectros), modo de ionização utilizado foi o impacto eletrônico a 70 eV. As temperaturas do injetor e detector foram de 250 e 280°C, respectivamente. As amostras foram injetadas no modo “*splitless*” e este foi aberto após 5 minutos.

Os dados foram coletados e analisados usando um computador com software Xcalibur, com a biblioteca NIST 2002.

3.3.4. Influência da temperatura e do tempo de degradação

Nesta etapa do trabalho foram monitorados os produtos voláteis gerados na degradação térmica dos homopolímeros e do copolímero em diferentes temperaturas e tempos de degradação, utilizando o sistema de SPME-GC-MS.

O estudo da influência da temperatura de degradação foi realizado no início da degradação, no máximo ($T_{máx}$) e no final da degradação de cada polímero. Todas as temperaturas foram escolhidas com base nas curvas termogravimétricas obtidas para cada polímero.

O estudo da influência do tempo de degradação foi realizado somente para o PP. Foram utilizadas três ampolas de 190 mL (Figura 18) e as amostras foram coletadas entre os respectivos intervalos de tempo, 2-7, 12-17 e 22-27 minutos, respectivamente. Nesta etapa a temperatura do forno foi mantida na temperatura máxima de degradação do PP. As ampolas contendo as amostras coletadas eram mantidas em estufa a 100°C para posterior análise. O tempo de extração utilizado para a fibra de PDMS foi de 30 minutos.

Capítulo III – Parte Experimental

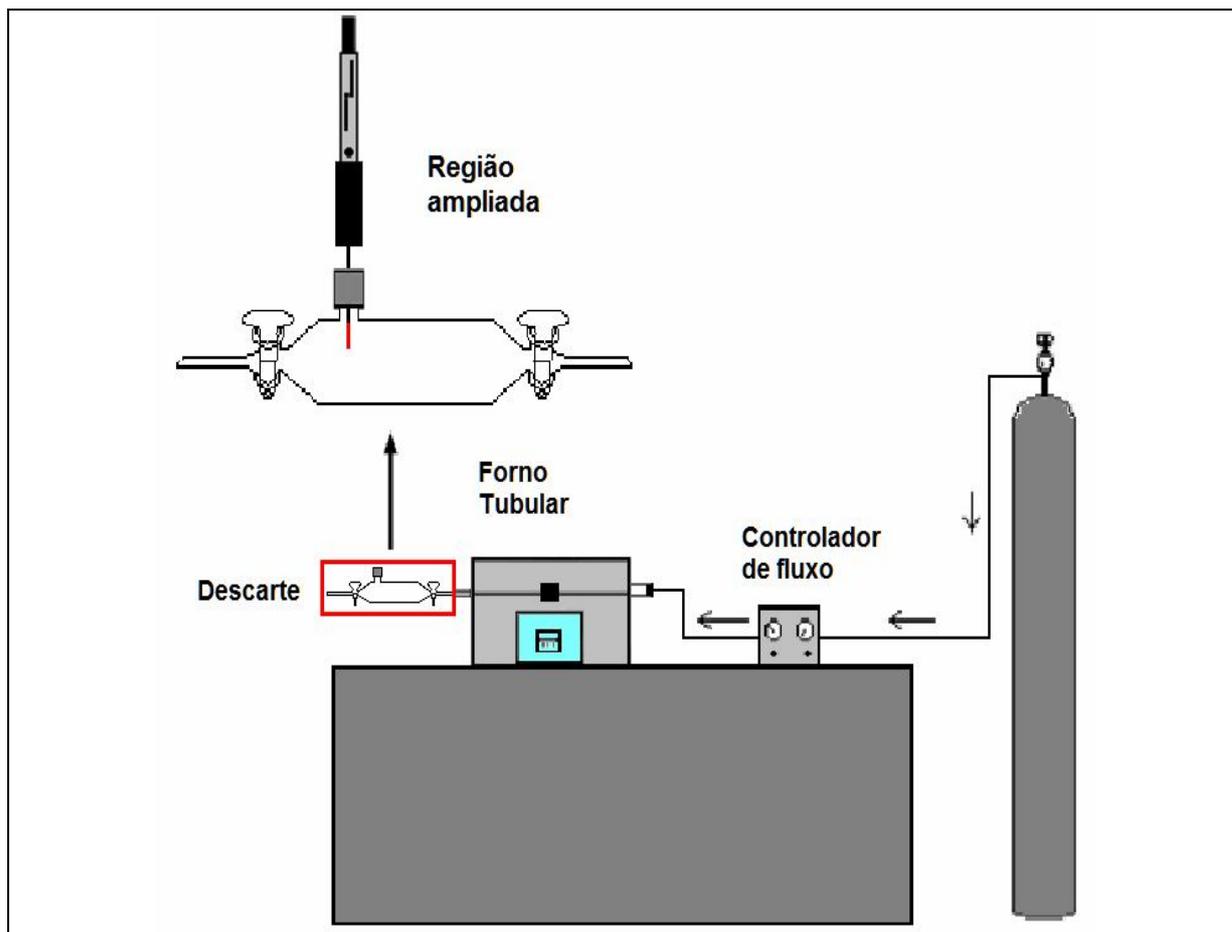


Figura 18 - Desenho esquemático do forno tubular acoplado as ampolas de gás.

3.3.5. Estudo dos parâmetros cinéticos

Os dados de perda de massa em função do tempo e da temperatura foram analisados usando-se o método de Ozawa.

Para o método de Ozawa, os parâmetros foram determinados usando-se o programa associado TGA-50, e a energia de ativação aparente foi obtida através da inclinação da dependência da constante de velocidade com o recíproco da temperatura absoluta, em uma definida perda de massa, a diferentes velocidades de aquecimento.

Capítulo III – Parte Experimental

3.4. Proposta de mecanismos de degradação térmica

Nesta etapa do trabalho foram propostos os mecanismos de degradação térmica para os três compostos majoritários encontrados no estudo do PP e para os cinco compostos majoritários encontrados no estudo do copolímero, sendo que dois são provenientes do PS e um do PMMA.

Capítulo IV – Resultados e Discussão

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

São apresentados neste capítulo os resultados associados a aplicação da técnica de SPME-GC-MS no estudo da degradação térmica do poli(propileno) (polímero modelo) e do poli(estireno)-co-poli(metil metacrilato). São discutidos principalmente os produtos formados, mecanismos de formação dos principais produtos e parâmetros cinéticos de degradação.

4.1. Desenvolvimento e otimização de metodologias analíticas para o estudo da degradação térmica do poli(propileno) (PP)

O PP foi escolhido neste trabalho como polímero “modelo”, porque sua degradação térmica foi extensivamente estudada e apresenta apenas um estágio de perda de massa entre 300 e 500°C.

4.1.1. Determinação da temperatura de máxima degradação do poli(propileno)

Na Figura 19 são mostradas as curvas de perda de massa (TG) e derivada primeira (DTG) para a degradação térmica do PP. De acordo com a DTG a temperatura de máxima degradação ocorre em 470°C. Esta temperatura foi utilizada no estudo da degradação térmica do PP (método isotérmico).

4.1.2. Otimização do sistema cromatográfico

Nesta etapa do trabalho foi utilizado 0,200 g de PP (porque era a massa de polímero utilizada nas análises de FTIR) e foram otimizados os seguintes parâmetros: fluxo de nitrogênio utilizado no forno, tempo de extração dos analitos e a corrida cromatográfica. Observou-se que quanto menor o fluxo de nitrogênio utilizado, maior o tempo de extração da fibra para atingir o tempo de equilíbrio. Foram definidos como adequados os parâmetros: 15 mL min⁻¹ para o fluxo de nitrogênio e 30 minutos de extração. O programa de temperatura otimizado foi:

Capítulo IV – Resultados e Discussão

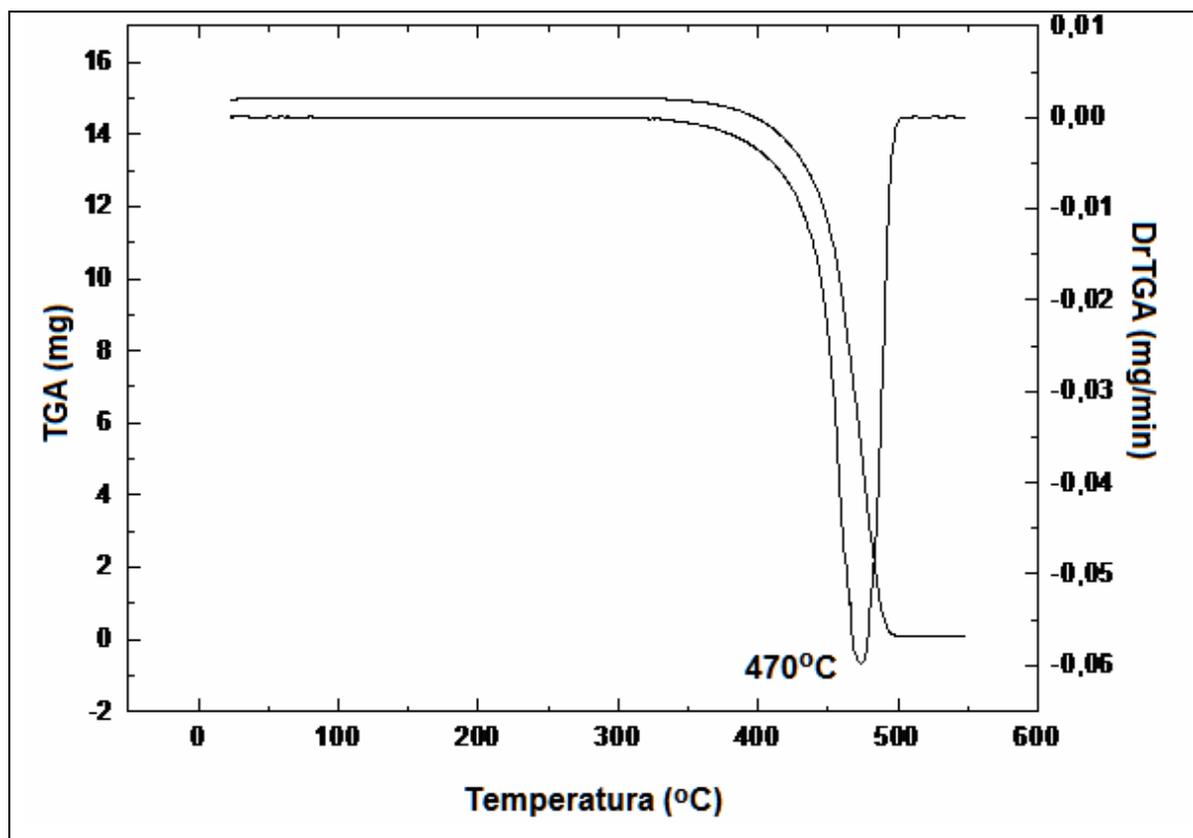


Figura 19 - Curva termogravimétrica do poli(propileno) obtida a 10°C/min em atmosfera de nitrogênio.

temperatura inicial de 35°C a qual manteve-se por 3 minutos, aqueceu-se usando uma taxa de aquecimento de 5°C min⁻¹ até alcançar 120°C, aqueceu-se novamente até 200°C utilizando-se uma taxa de aquecimento de 3°C min⁻¹ e finalmente aqueceu-se até 250°C utilizando-se uma taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹. O tempo total da corrida cromatográfica foi de 51,67 minutos. As temperaturas do injetor e detector foram de 250 e 280°C, respectivamente. Utilizou-se o tempo de dessorção de 15 minutos e as amostras foram injetadas no modo “*splitless*” durante todas as análises.

Foram testadas duas fibras de SPME, PDMS 100 µm e PDMS/Carboxen 75 µm. Ambas as fibras apresentaram o mesmo perfil cromatográfico e, portanto adotou-se a fibra de PDMS para todas as análises.

Capítulo IV – Resultados e Discussão

4.2. Determinação dos produtos de degradação do poli(propileno) por FTIR e SPME-GC-MS

4.2.1. Espectroscopia de FTIR

Na Figura 20 são mostradas as bandas associadas com os produtos voláteis da degradação do PP a diferentes temperaturas na região de 3500 – 2500 cm^{-1} . Em todos os espectros analisados, os picos em 3085, 3016, 2970 cm^{-1} , correspondem ao estiramento C-H dos grupos metila e metileno. A banda em 3085 cm^{-1} está associada a estruturas insaturadas ($=\text{CH}_2$) sugerindo a formação tanto de hidrocarbonetos saturados como insaturados.

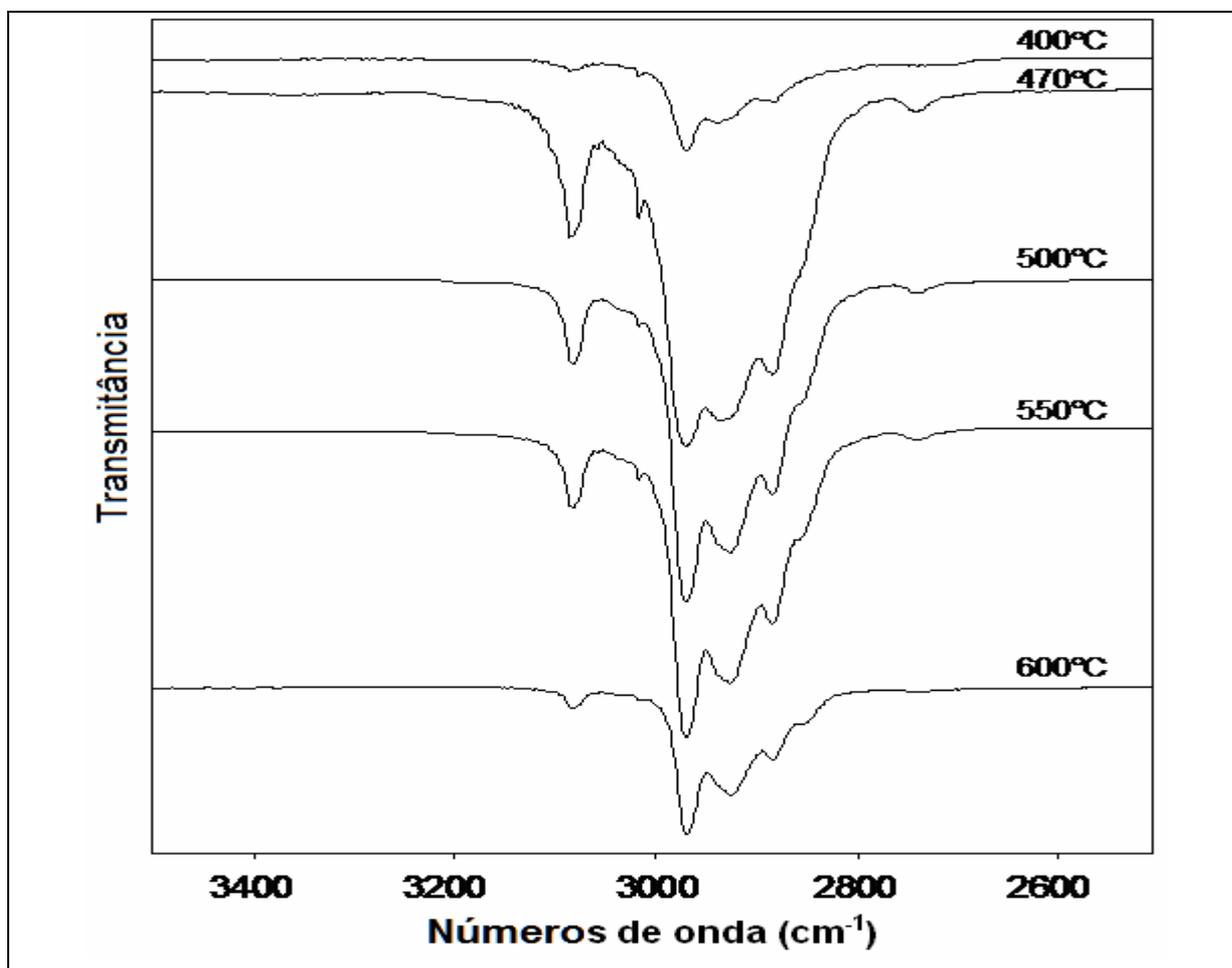


Figura 20 – Espectros de infravermelho na região de 3500 – 2500 cm^{-1} dos produtos da degradação térmica do poli(propileno) a diferentes temperaturas.

Capítulo IV – Resultados e Discussão

Na Figura 21 são mostrados os espectros de FTIR para os produtos voláteis da degradação do PP na região de 2000 – 400 cm^{-1} . Os principais picos estão relacionados com: deformação angular assimétrica da metila (1460 cm^{-1}), deformação axial da ligação C=C (1660 cm^{-1}), deformação angular simétrica da metila (1380 cm^{-1}), vibração axial C-C (910 cm^{-1}) e deformação assimétrica fora do plano do grupo metileno (670 cm^{-1}).

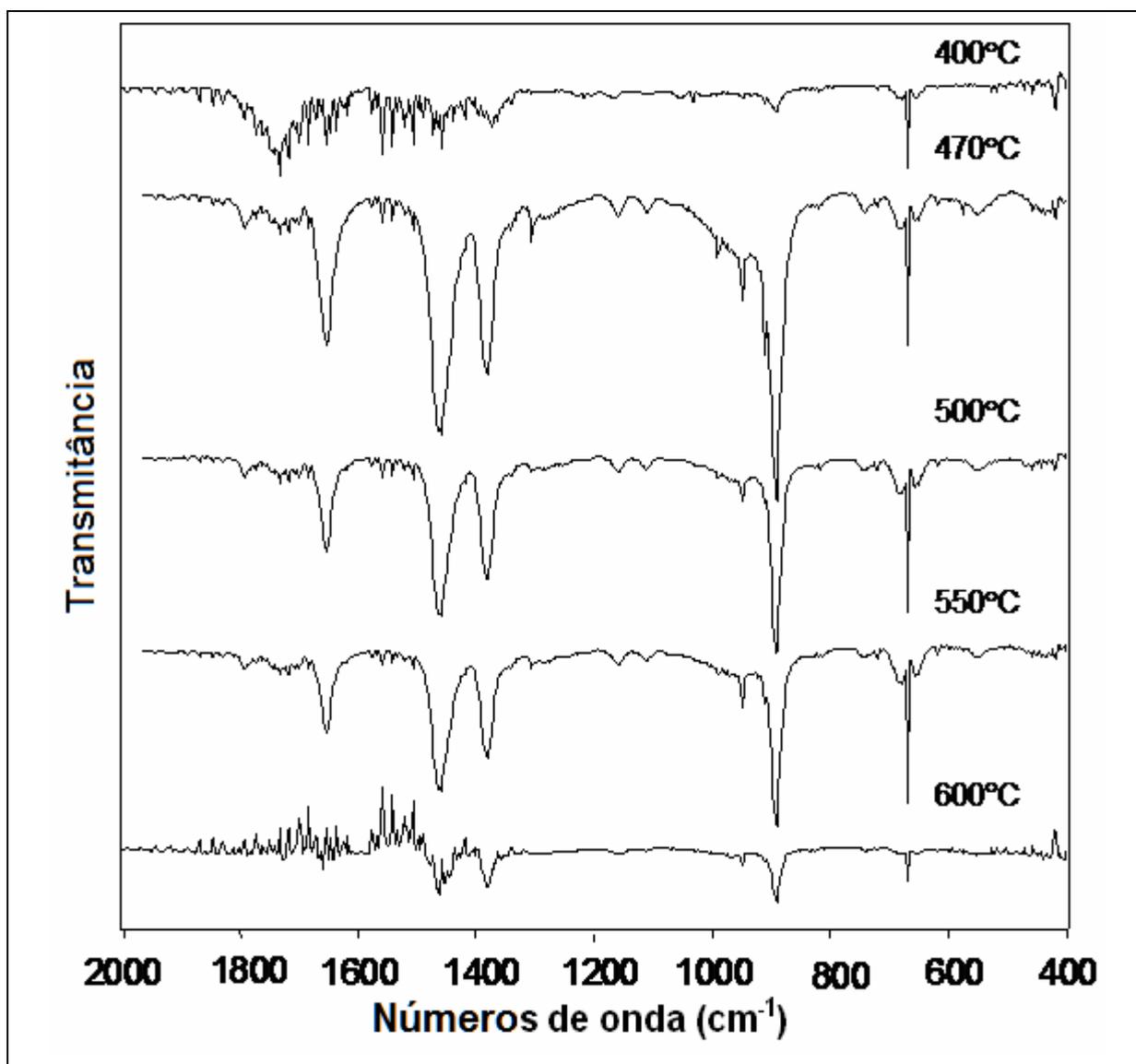


Figura 21 – Espectros de infravermelho na região de 2000 – 400 cm^{-1} dos produtos da degradação térmica do poli(propileno) a diferentes temperaturas.

Capítulo IV – Resultados e Discussão

Conforme observado, a intensidade dos picos aumenta até alcançar a temperatura de 470°C comprovando ser esta a temperatura ideal para o estudo da degradação térmica do poli(propileno) e utilizada neste trabalho. Degradação significativa foi somente observada a partir de 400°C, ocorrendo um máximo na intensidade das bandas em 470°C. Bandas relacionadas com os produtos da degradação são observadas até 600°C embora a baixa intensidade das bandas observada nesta temperatura indique que a degradação foi total.

4.2.2. Espectrometria de massas

Obteve-se um cromatograma de íons totais (TIC do inglês, *Total Ion Chromatogram*), com mais de 100 compostos, para a análise dos produtos gerados na degradação térmica do poli(propileno) a 470°C, utilizando-se uma fibra de PDMS para a pré-concentração destes. Através da espectrometria de massas foram tentativamente identificados cerca de 41 compostos que estão representados na Tabela 6 juntamente com os valores de similaridade (S) e reverso (R). O algoritmo de similaridade compara todos os picos do espectro de massas da amostra com a biblioteca. Se o valor for 1000, os espectros são iguais. No modo reverso, os picos que forem diferentes do espectro da biblioteca não são considerados. Esses valores podem ser utilizados para verificar possíveis co-eluições com outros compostos (Mühlen, 2007). Todos os compostos foram sugeridos pelo banco de dados do programa *ChemStation B-01-00*.

Através das áreas dos produtos listados na Tabela 6 foi possível calcular as porcentagens de compostos alifáticos (alcanos, alcenos e dienos) encontrados na degradação térmica do PP. Nesta etapa de quantificação do trabalho, considerou-se que os fatores de resposta são iguais, já que todos os compostos tentativamente identificados são hidrocarbonetos e, portanto os fatores de resposta são semelhantes entre si. Foram encontrados 79,27% de alcenos, 15,38% de alcanos e 5,34% de dienos, o que condiz com os dados encontrados na literatura. Bockhorn e colaboradores identificaram 84,8% (alcenos), 7,6% (alcanos) e 7,6% (dienes),

Capítulo IV – Resultados e Discussão

Tabela 6 - Produtos da degradação térmica do PP extraídos através do sistema de SPME-CG-MS

| Pico | t _R (min) | M _w (g mol ⁻¹) | Nome do Composto | Área | S | R |
|------|-------------------------|--|--|----------|-----|-----|
| 1 | 0,930 | 56 | 2-metil 1-propeno | 264357 | 917 | 955 |
| 2 | 1,058 | 72 | n-pentano | 1795142 | 935 | 940 |
| 3 | 1,443 | 84 | 2-metil 1-penteno | 4339929 | 930 | 933 |
| 4 | 1,590 | 84 | 4-metil 2-penteno | 1214341 | 940 | 949 |
| 5 | 1,911 | 82 | 2-metil 1,3-pentadieno | 795702 | 846 | 861 |
| 6 | 2,030 | 98 | 2,4-dimetil 1-penteno | 1604968 | 895 | 898 |
| 7 | 2,158 | 96 | 2,4-dimetil 1,4-pentadieno | 2318507 | 887 | 894 |
| 8 | 2,506 | 96 | 2-metil 1,5-hexadieno | 539433 | 872 | 872 |
| 9 | 2,671 | 98 | 2-metil 1-hexeno | 888503 | 829 | 832 |
| 10 | 3,001 | 96 | 2,3-dimetil 1,3-pentadieno | 2341628 | 832 | 832 |
| 11 | 3,872 | 94 | 3-metil 1,3,5-hexatrieno | 680286 | 874 | 890 |
| 12 | 4,385 | 112 | 4-metil 2-hepteno | 1592685 | 873 | 873 |
| 13 | 4,898 | 114 | 2,3-dimetil hexano | 1520217 | 918 | 928 |
| 14 | 5,475 | 108 | 1,2,3-trimetil ciclopenteno | 1912498 | 875 | 875 |
| 15 | 5,805 | 126 | 1,1,3,4-tetrametil ciclopentano | 1768010 | 821 | 821 |
| 16 | 7,430 | 126 | 2,4-dimetil 1-hepteno | 57400334 | 937 | 942 |
| 17 | 7,491 | 124 | 2,6-dimetil 2,4-heptadieno | 1152825 | 791 | 818 |
| 18 | 7,610 | 126 | 1,3,5-trimetil ciclohexano | 5616348 | 946 | 951 |
| 19 | 7,922 | 106 | p-xileno | 1094461 | 867 | 867 |
| 20 | 7,977 | 124 | 1,2,4,4-tetrametil 1-ciclopenteno | 2011558 | 818 | 824 |
| 21 | 8,078 | 124 | 1,1-dimetil 2-etilideno ciclopentano | 379282 | 856 | 861 |
| 22 | 8,417 | 140 | 2,4,6-trimetil 3-hepteno | 584627 | 876 | 892 |
| 23 | 9,636 | 122 | 5,5-dimetil 1-etil 1,3-ciclopentadieno | 324905 | 779 | 849 |
| 24 | 11,111 | 120 | 1,2,4-trimetil benzeno | 324148 | 951 | 951 |
| 25 | 12,046 | 156 | 2-metil 3-metileno nonano | 1036652 | 801 | 801 |

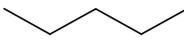
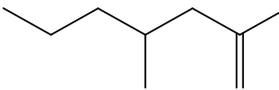
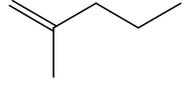
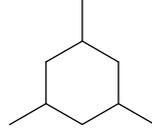
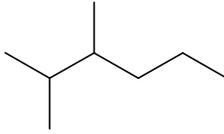
| | | | | | | |
|----|--------|-----|---------------------------------------|----------|-----|-----|
| 26 | 12,229 | 154 | 4-metil 2-deceno | 1134436 | 793 | 797 |
| 27 | 12,504 | 142 | 3,3,5-trimetil hepteno | 1114301 | 826 | 840 |
| 28 | 12,641 | 142 | 3,3,6-trimetil hepteno | 1094340 | 821 | 837 |
| 29 | 14,199 | 168 | 2,4-dimetil 3-deceno | 645651 | 833 | 836 |
| 30 | 16,417 | 182 | 2,5-dimetil 2-undeceno | 620710 | 782 | 789 |
| 31 | 17,205 | 140 | 1,1,3,5-tetrametil ciclohexano | 1223708 | 784 | 878 |
| 32 | 17,709 | 154 | 1,2-dietil 3-metil ciclohexano | 1431723 | 774 | 774 |
| 33 | 18,414 | 168 | 1-isopropil 1,4,5-trimetil ciclhexano | 1247333 | 836 | 866 |
| 34 | 19,028 | 126 | 1,1,2-trimetil ciclohexano | 533851 | 759 | 801 |
| 35 | 19,642 | 198 | 4,6-dimetil dodecano | 1803661 | 877 | 896 |
| 36 | 19,862 | 198 | tetradecano | 3090494 | 804 | 837 |
| 37 | 23,060 | 224 | hexadeceno | 1973751 | 807 | 807 |
| 38 | 25,645 | 238 | 3-heptadeceno | 2722966 | 774 | 775 |
| 39 | 26,277 | 240 | heptadecano | 1484139 | 825 | 825 |
| 40 | 28,500 | 252 | 1-octadeceno | 15832944 | 808 | 808 |
| 41 | 29,385 | 266 | nonadeceno | 10387786 | 803 | 808 |

Amorim e colaboradores identificaram 84,5% (alcenos), 9,4% (alcanos) e 1,9% (dienos) para o PP isotático e 77,5% (alcenos), 12,0% (alcanos) e 1,0% (dienos) para o PP atático. A diferença entre os nossos resultados e os encontrados da literatura provavelmente estão relacionados às diferentes condições experimentais.

Utilizando-se os valores das áreas normalizadas dos compostos tentativamente identificados verificou-se que os principais produtos formados na degradação térmica do PP foram: 2,4-dimetil 1-hepteno (pico 16), 2-metil 1-penteno (pico 3), 2,3-dimetil hexano (pico 13), n-pentano (pico 2) e 1,3,5-trimetil ciclohexano (pico 18) (Tabela 7). Novamente esses resultados condizem com o encontrado na literatura (Amorim, *et al.*, 1982, Kiang, *et al.*, 1980). Os espectros de massas destes cinco compostos majoritários e a comparação com os padrões da biblioteca estão representados no anexo 1.

Capítulo IV – Resultados e Discussão

Tabela 7 – Estrutura dos compostos majoritários da degradação térmica do PP.

| Nome do composto | Estrutura do Composto | Nome do composto | Estrutura do Composto |
|---------------------------------|---|---|---|
| n-pentano (pico 2) |  | 2,4-dimetil 1-hepteno (pico 16) |  |
| 2-metil 1-penteno (pico 3) |  | 1,3,5-trimetil ciclohexano (pico 18) |  |
| 2,3-dimetil hexano (pico 13) |  | | |

A presença do alceno 2,4-dimetil 1-hepteno (composto majoritário sugerido pela técnica de SPME-GC-MS) é comprovada pela técnica de FTIR onde se observam bandas bastante intensas nas regiões de 3085 e 1660 cm^{-1} , relacionadas à estruturas insaturadas ($=\text{CH}_2$) e a deformação axial ($\text{C}=\text{C}$), respectivamente (Bortoluzzi, *et al.*, 2005).

4.2.3. Influência da temperatura e do tempo de degradação

Avaliou-se a influência da temperatura e do tempo na degradação térmica do PP. Foram avaliadas cinco temperaturas de degradação, 370, 420, 470, 520 e 570°C e três diferentes tempos de degradação, faixas de 2-7, 12-17 e 22-27 minutos. Para a melhor visualização dos resultados optou-se por avaliar a influência da temperatura e do tempo somente nos primeiros 31 compostos formados, até 15 minutos de análise, já que eles representam 70% dos compostos tentativamente identificados (Figura 22).

Utilizaram-se as áreas normalizadas destes 29 compostos para avaliar a influência da temperatura e do tempo na sua formação. Esses dados estão representados nas Tabelas 8 e 9, respectivamente.

Capítulo IV – Resultados e Discussão

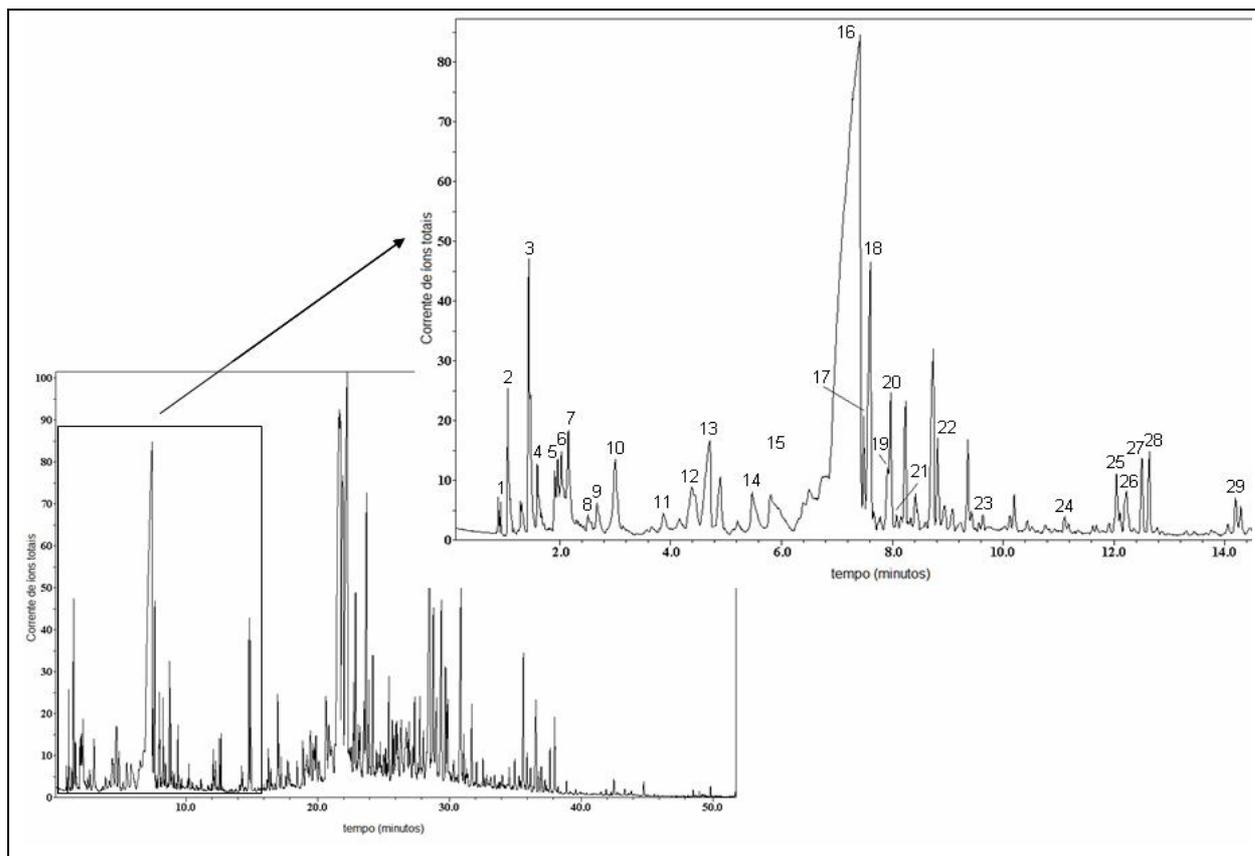


Figura 22 – Cromatograma de íons totais do PP degradado a 470°C, região ampliada até 15 minutos de análise. Os picos 1 a 29 são os compostos que estão representados nas Tabelas 8 e 9.

Até 15 minutos de análise foram formados compostos com C_5 - C_{12} e os compostos majoritários foram: n-pentano, 2-metil 1-penteno, 2,3-dimetil hexano, 2,4-dimetil 1-hepteno e 1,3,5-trimetil ciclohexano.

Capítulo IV – Resultados e Discussão

Tabela 8 – Valores das áreas normalizadas para os compostos voláteis formados durante a degradação térmica do PP a diferentes temperaturas.

| Pico | Compostos Voláteis | Temperatura (°C) | | | | |
|------|--|------------------|--------|--------|--------|-------|
| | | 370 | 420 | 470 | 520 | 570 |
| 1 | 2-metil 1-propeno | nd | nd | 0,46 | nd | 0,17 |
| 2 | n-pentano | 16,35 | 4,17 | 3,13 | 3,00 | 0,41 |
| 3 | 2-metil 1-penteno | 32,34 | 7,34 | 7,56 | 4,71 | 1,75 |
| 4 | 4-metil 2-penteno | 8,85 | 1,64 | 2,17 | 1,01 | nd |
| 5 | 2-metil 1,3-pentadieno | nd | 1,36 | 1,39 | 1,89 | 0,74 |
| 6 | 2,4-dimetil 1-penteno | nd | 1,84 | 2,80 | 1,83 | 0,08 |
| 7 | 2,4-dimetil 1,4-pentadieno | nd | nd | 4,04 | 2,00 | 0,58 |
| 8 | 2-metil 1,5-hexadieno | nd | nd | 0,94 | 0,93 | nd |
| 9 | 2-metil 1-hexeno | nd | nd | 1,54 | 0,88 | nd |
| 10 | 2,3-dimetil 1,3-pentadieno | nd | 1,13 | 4,08 | 3,47 | 1,77 |
| 11 | 3-metil 1,3,5-hexatrieno | nd | nd | 1,18 | 1,50 | 1,26 |
| 12 | 4-metil 2-hepteno | nd | nd | 2,77 | 3,13 | 7,80 |
| 13 | 2,3-dimetil hexano | 22,13 | 5,06 | 2,65 | 3,61 | 1,77 |
| 14 | 1,2,3-trimetil ciclopenteno | nd | nd | 3,33 | nd | nd |
| 15 | 1,1,3,4-tetrametil ciclopentano | nd | nd | 3,08 | nd | nd |
| 16 | 2,4-dimetil 1-hepteno | 100,0 | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 75,90 |
| 17 | 2,6-dimetil 2,4-heptadieno | nd | nd | 2,01 | 3,17 | 6,41 |
| 18 | 1,3,5-trimetil ciclohexano | 10,81 | 9,19 | 9,78 | 11,58 | 8,15 |
| 19 | p-xileno | nd | nd | 1,91 | 6,83 | 4,29 |
| 20 | 1,2,4,4-tetrametil 1-ciclopenteno | 6,56 | nd | 3,50 | 5,74 | 1,29 |
| 21 | 1,1-dimetil 2-etilideno ciclopentano | nd | 4,52 | 0,66 | 1,33 | 1,95 |
| 22 | 2,4,6-trimetil 3-hepteno | nd | 2,49 | 1,02 | 5,89 | 4,18 |
| 23 | 5,5-dimetil 1-etil 1,3-ciclopentadieno | nd | 0,95 | 0,57 | 2,07 | 5,30 |
| 24 | 1,2,4-trimetil benzeno | nd | 2,29 | 0,57 | 2,98 | 3,49 |
| 25 | 2-metil 3-metileno nonano | nd | 4,18 | 1,81 | 6,95 | 12,41 |
| 26 | 4-metil 2-deceno | nd | 7,08 | 1,98 | 6,98 | 6,34 |
| 27 | 3,3,5-trimetil hepteno | nd | 9,36 | 1,94 | 5,11 | 5,82 |
| 28 | 3,3,6-trimetil hepteno | nd | 9,16 | 1,91 | 6,98 | 5,74 |
| 29 | 2,4-dimetil 3-deceno | nd | 5,50 | 1,12 | 5,11 | 1,92 |

Capítulo IV – Resultados e Discussão

Tabela 9 – Valores das áreas normalizadas para os compostos voláteis formados durante a degradação térmica do PP a 470°C em diferentes tempos.

| Pico | Compostos Voláteis | Tempo de degradação (min) | | |
|------|--|---------------------------|--------|--------|
| | | 2-7 | 12-17 | 22-27 |
| 1 | 2-metil 1-propeno | 29,96 | 3,27 | nd |
| 2 | n-pentano | 12,22 | 52,49 | 10,04 |
| 3 | 2-metil 1-penteno | 33,84 | 100,00 | 36,46 |
| 4 | 4-metil 2-penteno | nd | 12,65 | 5,66 |
| 5 | 2-metil 1,3-pentadieno | nd | 5,78 | 3,10 |
| 6 | 2,4-dimetil 1-penteno | nd | 17,14 | 9,50 |
| 7 | 2,4-dimetil 1,4-pentadieno | nd | 24,90 | 13,60 |
| 8 | 2-metil 1,5-hexadieno | nd | 1,99 | nd |
| 9 | 2-metil 1-hexeno | nd | 4,76 | 3,54 |
| 10 | 2,3-dimetil 1,3-pentadieno | nd | 10,01 | 10,43 |
| 11 | 3-metil 1,3,5-hexatrieno | nd | nd | nd |
| 12 | 4-metil 2-hepteno | nd | 8,75 | 11,96 |
| 13 | 2,3-dimetil hexano | 9,66 | 16,52 | 20,06 |
| 14 | 1,2,3-trimetil ciclopenteno | nd | 4,53 | 7,62 |
| 15 | 1,1,3,4-tetrametil ciclopentano | nd | 3,21 | 5,40 |
| 16 | 2,4-dimetil 1-hepteno | 46,18 | 89,08 | 100,00 |
| 17 | 2,6-dimetil 2,4-heptadieno | nd | 5,41 | 8,14 |
| 18 | 1,3,5-trimetil ciclohexano | nd | nd | nd |
| 19 | p-xileno | nd | nd | nd |
| 20 | 1,2,4,4-tetrametil 1-ciclopenteno | nd | nd | nd |
| 21 | 1,1-dimetil 2-etilideno ciclopentano | nd | nd | nd |
| 22 | 2,4,6-trimetil 3-hepteno | nd | nd | 3,41 |
| 23 | 5,5-dimetil 1-etil 1,3-ciclopentadieno | nd | nd | nd |
| 24 | 1,2,4-trimetil benzeno | nd | nd | nd |
| 25 | 2-metil 3-metileno nonano | nd | nd | nd |
| 26 | 4-metil 2-deceno | nd | nd | nd |
| 27 | 3,3,5-trimetil hepteno | nd | nd | nd |
| 28 | 3,3,6-trimetil hepteno | nd | nd | nd |
| 29 | 2,4-dimetil 3-deceno | nd | nd | nd |

Capítulo IV – Resultados e Discussão

O comportamento dos cinco compostos majoritários em relação as suas áreas normalizadas em diferentes temperaturas está representado na Figura 23. O composto 2,4-dimetil 1-hepteno mostrou ser o composto majoritário até 520°C, diminuindo para 76% a 570°C. Foi observado que os compostos 2-metil 1-penteno, 2,3-dimetil hexano e n-pentano foram formados preferencialmente em temperaturas abaixo de 400°C, decrescendo em termos de porcentagens com o aumento da temperatura (> 400 °C). Este comportamento indica assim que com o aumento da temperatura estes próprios compostos começam a se degradar. O composto 1,3,5-trimetil ciclohexano foi formado em todas as cinco diferentes temperaturas de

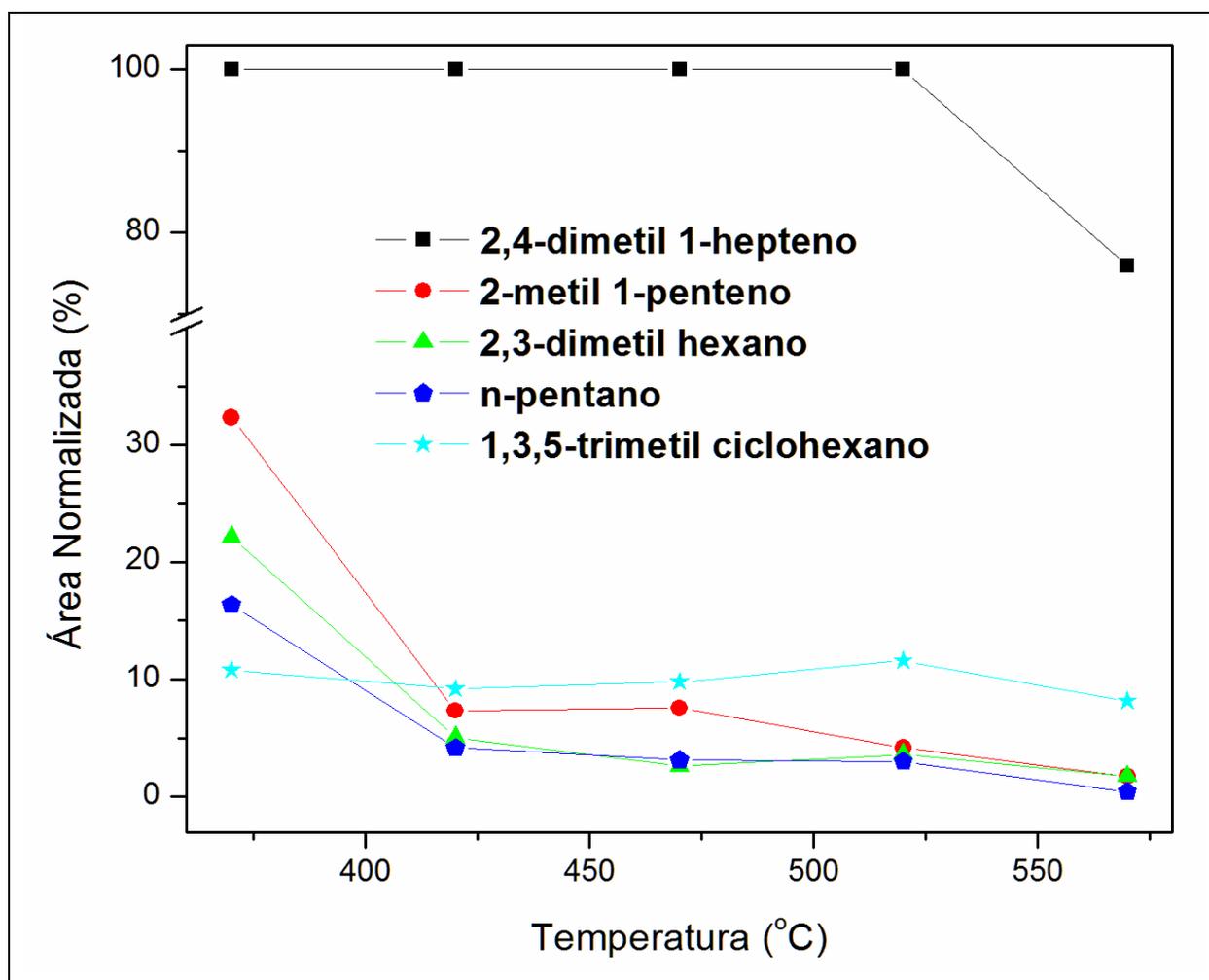


Figura 23– Influência da temperatura na formação dos cinco compostos majoritários da degradação térmica do poli(propileno).

Capítulo IV – Resultados e Discussão

degradação, com áreas normalizadas de aproximadamente 10%, indicando que este composto parece não sofrer a influência da temperatura na sua formação. Muitos dos compostos identificados foram encontrados com valores de áreas normalizadas menores de 10% em algumas temperaturas estudadas.

Os resultados apresentados na Tabela 8 confirmam que a temperatura de máxima degradação do PP é em 470°C. Os 31 compostos analisados nesta etapa do trabalho são formados nesta temperatura de degradação, embora alguns em baixas porcentagens. Outros compostos são encontrados somente em temperaturas superiores, sugerindo que eles são formados pela quebra aleatória da cadeia e provavelmente devido à degradação de alguns compostos formados em temperaturas inferiores.

Neste estudo, foram gerados 7 compostos a 370°C, aumentando-se para 18 a 420°C e para 29 a 470°C, sugerindo-se que acima de 400°C o mecanismo de degradação é mais complexo e está associado a quebra aleatória da cadeia.

No estudo da influência do tempo de degradação foi utilizada a temperatura de máxima degradação do PP, 470°C (Tabela 9). Observa-se que somente 5 produtos foram identificados entre 2 e 7 minutos de degradação: 2-metil 1-propeno, n-pentano, 2-metil 1-penteno, 2,3-dimetil hexano e 2,4-dimetil 1-hepteno. O número de produtos gerados aumenta com o tempo de degradação e o procedimento experimental adotado neste trabalho (30 minutos de pré-concentração em diferentes temperaturas) demonstrou ser o ideal. Os compostos majoritários gerados entre 12-17 e 22-27 minutos foram: 2- metil 1-penteno e 2,4-dimetil 1-hepteno, respectivamente.

4.2.4. Parâmetros cinéticos da degradação térmica do PP

Segundo Chan e Balke, 1997 a curva termogravimétrica do PP em ambiente inerte (argônio) mostra duas regiões de temperaturas com energia de ativação de 98 e 328 kJ mol⁻¹, respectivamente. A principal região com perda de massa ≤ 10% foi atribuída a quebra de ligações fracas. Já a região com maior energia de ativação, perda de massa entre 10-100%, está associada a quebra aleatória da cadeia do poli(propileno).

Capítulo IV – Resultados e Discussão

4.3. Proposta do mecanismo de degradação térmica do poli(propileno)

Os mecanismos propostos na literatura para a degradação térmica do PP geralmente descrevem a formação de alcanos, alcenos e dienos, pela quebra da ligação carbono-carbono (C-C), seguido pelo processo de transferência do hidrogênio intramolecular. Tem sido proposta a formação de alcanos, alcenos e dienos como um mecanismo radicalar no qual a quebra da ligação do C-C e a transferência intramolecular produzem radicais primários, secundários ou terciários (Westerhout, *et al.*, 1997, Lattimer, 1995). Os autores sugerem que dependendo do tipo de radical formado serão gerados diferentes produtos durante a degradação, os produtos formados em maior proporção são derivados de radicais secundários (Kiang, *et al.*, 1980). Considerando que o mecanismo de degradação térmica do PP ainda não é totalmente claro, neste estudo propomos o mecanismo de formação dos três compostos majoritários: 2,4-dimetil hepteno, 2-metil penteno e 1,3,5-trimetil ciclohexano. Sob condições de pirólise, as ligações C-H de carbonos terciários são quebradas homoliticamente em alguns pontos ao longo da cadeia polimérica, gerando radicais terciários estáveis (Figura 24). A eliminação do radical de hidrogênio do carbono β pode gerar a formação de ligações duplas terminais. Isto torna a cadeia polimérica suscetível a clivagem gerando um radical alílico estável devido a ressonância e um radical secundário na outra parte da cadeia. O radical alil pode sofrer a adição de um radical de hidrogênio gerando um polímero neutro contendo 2-alkil 1-propeno em uma das extremidades. O polímero neutro então gerado pode retornar ao radical alil, ou pode ser formado um radical terciário da dissociação homolítica da ligação C-H de alguns carbonos terciários, o qual é mais provável. Neste mesmo caminho, o radical terciário pode então gerar outro radical alil e um radical secundário contendo 2-alkil 1-propeno na outra extremidade. O radical alil pode sofrer a adição de um radical de hidrogênio e continuar o mesmo processo de decomposição. A outra parte sofre adição radicalar de hidrogênio gerando moléculas neutras como 2-metil 1-penteno e 2,4-dimetil 1-hepteno (compostos majoritários) e outras homologas com a diferença de dois carbonos na cadeia.

Capítulo IV – Resultados e Discussão

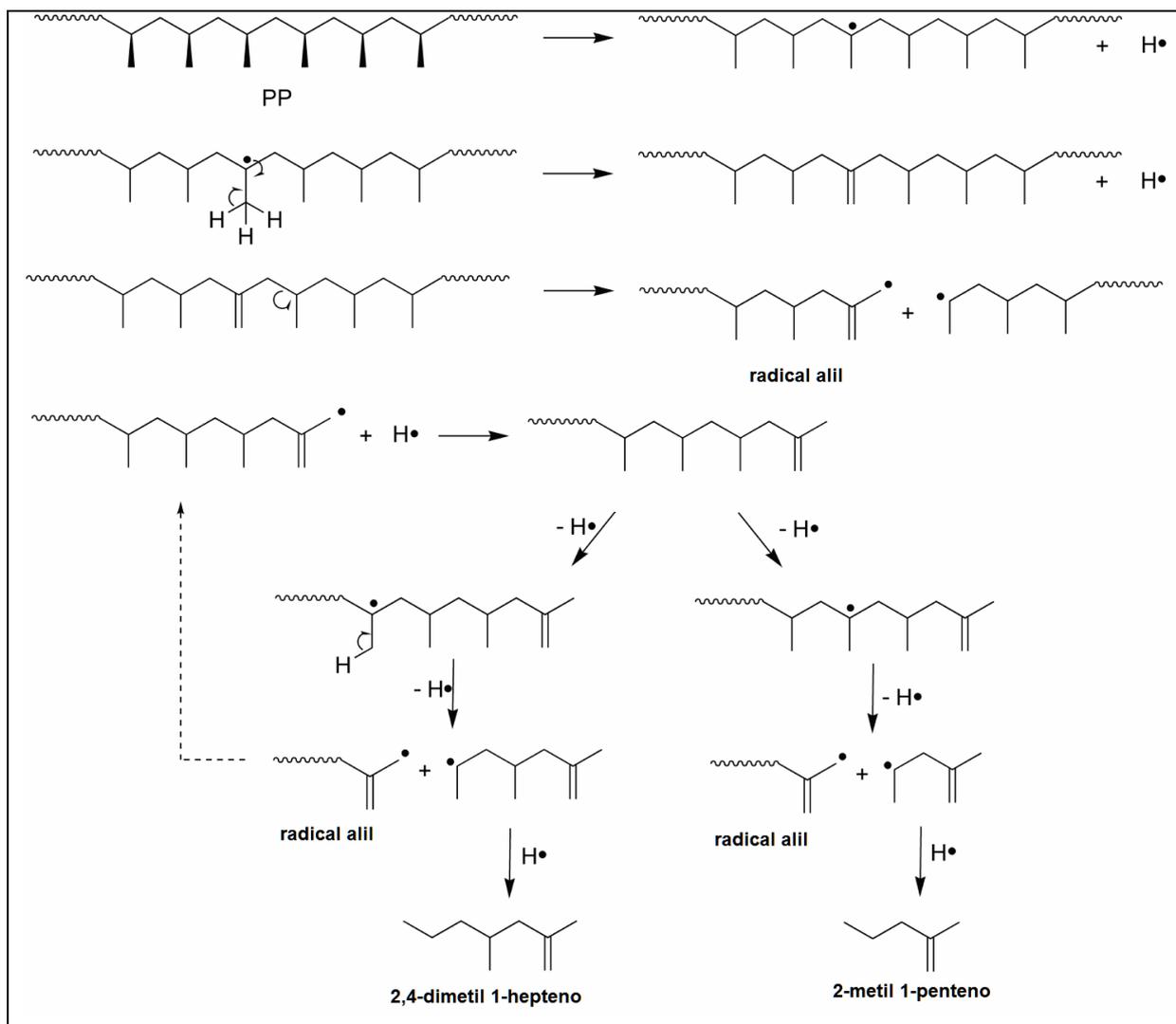


Figura 24 – Proposta do mecanismo de formação do 2,4-dimetil 1-hepteno e 2-metil 1-penteno na degradação térmica do poli(propileno).

A formação dos compostos cíclicos pode ser atribuída à primeira quebra, onde ocorre a formação de um radical alil e um radical secundário. Este segundo, pode então ciclizar formando um anel de seis membros que é termodinamicamente estável (Figura 25). A forma isotática do PP estudado favorece a formação do anel de seis membros porque a aproximação é menos obstruída na conformação cadeira com o grupo metil na posição equatorial. O radical secundário depois de ciclizado continua o mesmo processo de decomposição. A ciclização pode formar também um

Capítulo IV – Resultados e Discussão

diradical embora seja menos estável. Muitos dos compostos cíclicos formados na degradação do PP seguem um mecanismo similar.

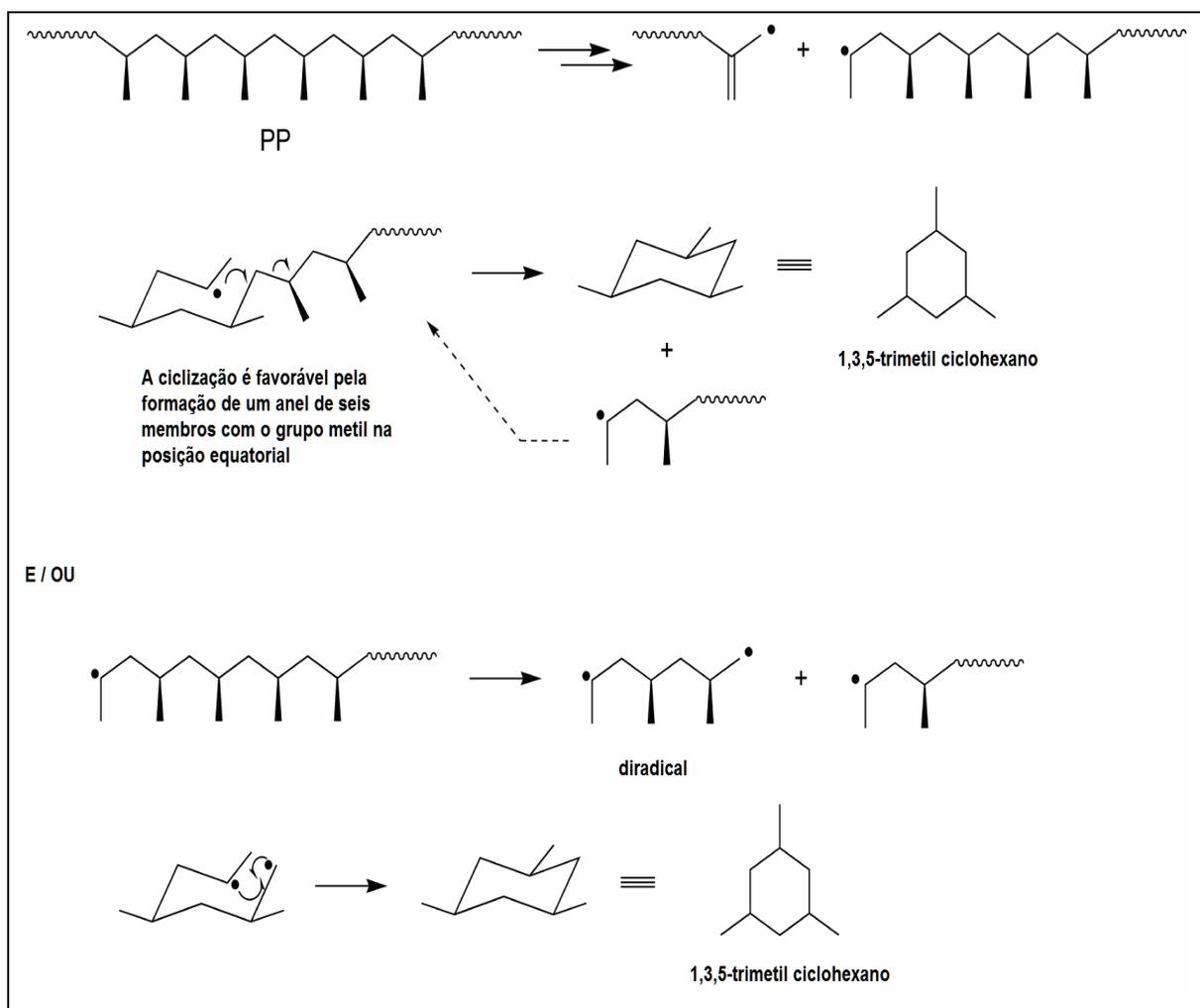


Figura 25 - Proposta do mecanismo de formação do 1,3,5-trimetil ciclohexano na degradação térmica do poli(propileno).

4.4. Desenvolvimento e otimização de metodologias analíticas para o estudo da degradação térmica do copolímero poli(estireno)-b-poli(metil metacrilato) e homopolímeros

O copolímero poli(estireno)-b-poli(metil metacrilato) foi escolhido para este trabalho por ser um sistema mais complexo que o PP devido as poucas informações existentes quanto a sua degradação térmica.

Capítulo IV – Resultados e Discussão

A análise das unidades formadoras do copolímero (PS e PMMA) também foi realizada com o intuito de comparar os resultados com os do copolímero e dessa forma caracterizar o mecanismo de degradação térmica do copolímero.

4.4.1. Determinação das temperaturas de máxima degradação

Através da análise termogravimétrica dos homopolímeros, poli(estireno) e poli(metil metacrilato) (Figura 26 e 27), determinou-se as temperaturas de máxima degradação de 448 e 388°C, respectivamente. Estas temperaturas foram utilizadas no forno para a degradação térmica do PS e do PMMA (método isotérmico).

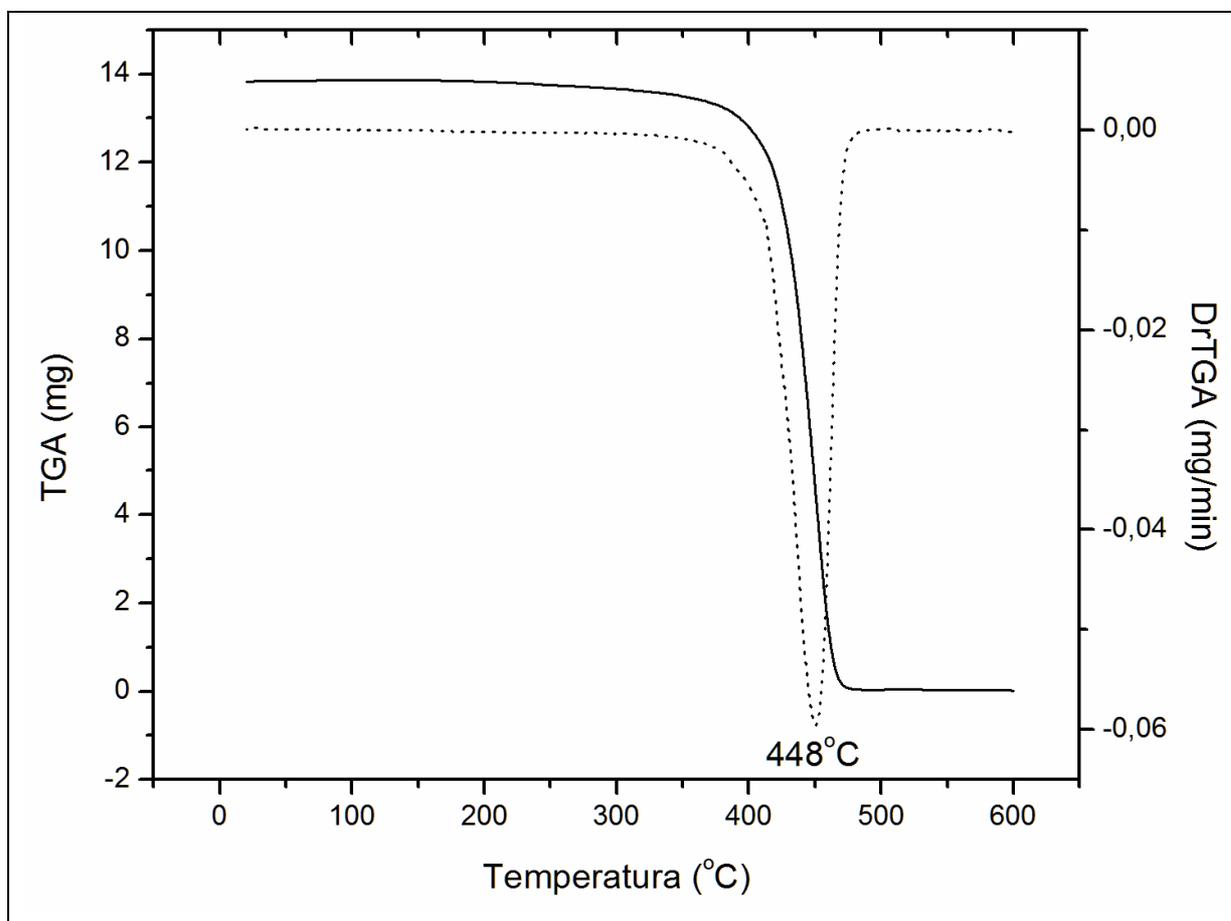


Figura 26 - Curva termogravimétrica do poli(estireno) obtida a 10°C/min em atmosfera de nitrogênio.

Capítulo IV – Resultados e Discussão

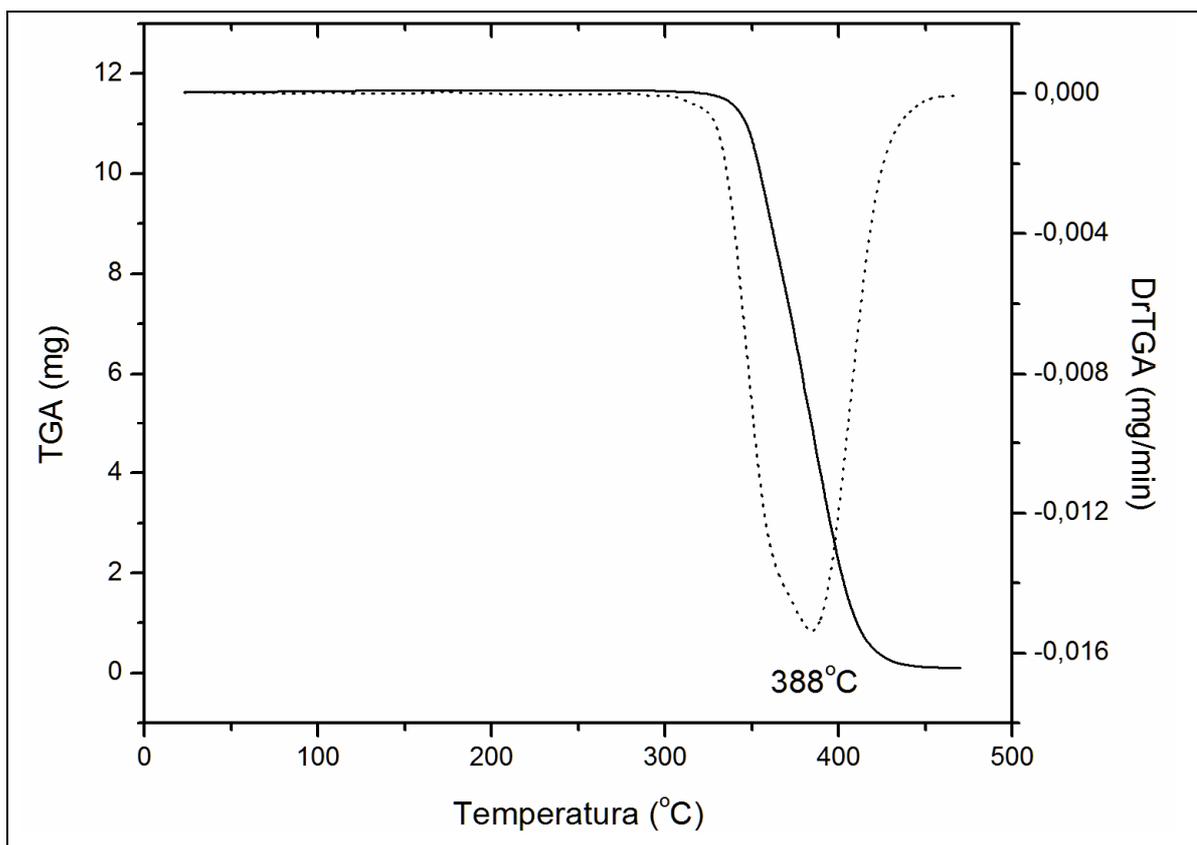


Figura 27 - Curva termogravimétrica do poli(metil metacrilato) obtida a 10°C/min em atmosfera de nitrogênio.

Através da análise termogravimétrica do PS-b-PMMA (Figura 28), foram determinadas duas temperaturas de máxima degradação em 373°C e 403°C. Estas temperaturas foram utilizadas no forno para a degradação térmica do PS-b-PMMA no método isotérmico.

4.4.2. Otimização do sistema do forno acoplado a SPME

Nesta etapa do trabalho otimizou-se os seguintes parâmetros: massa do copolímero e dos homopolímeros, fluxo do nitrogênio utilizado no forno, tempo de extração dos analitos e a corrida cromatográfica. Observou-se que quanto menor o fluxo de nitrogênio utilizado, maior o tempo de extração da fibra para atingir o tempo de equilíbrio. Portanto utilizou-se 0,080 g do copolímero e do PMMA e 0,050 g do PS, 90 mL min⁻¹ de nitrogênio e 30 minutos de extração. As diferentes massas dos

Capítulo IV – Resultados e Discussão

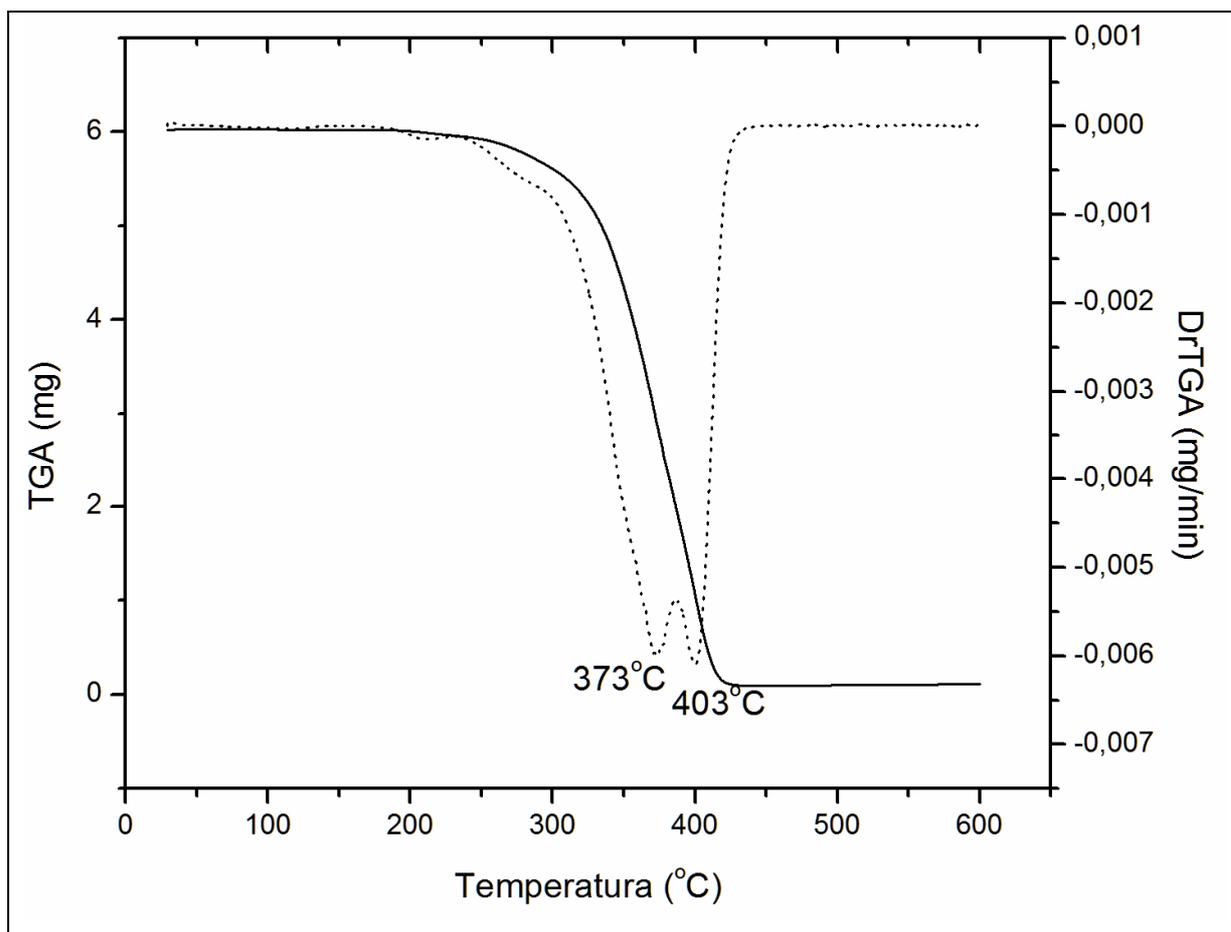


Figura 28 - Curva termogravimétrica do poli(estireno)-b-poli(metil metacrilato) medidas a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ em atmosfera de nitrogênio.

polímeros estudados e fluxo de nitrogênio foram diferentes das otimizadas para o sistema do PP em função da utilização de um espectrômetro de massas de maior sensibilidade. O programa de temperatura otimizado foi: temperatura inicial de 50°C aqueceu-se usando uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até alcançar 70°C , onde permaneceu por 5 minutos, aqueceu-se novamente até 135°C utilizando-se uma taxa de aquecimento de $3^{\circ}\text{C min}^{-1}$, então se aqueceu utilizando uma taxa de $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 205°C onde permaneceu por 2 minutos e finalmente aqueceu-se até 280°C utilizando-se uma taxa de aquecimento de $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ onde permaneceu por 5 minutos. O tempo total da corrida cromatográfica foi de 64,67 minutos. As temperaturas do injetor e detector foram de 250 e 280°C , respectivamente. Utilizou-

Capítulo IV – Resultados e Discussão

se o tempo de dessorção de 15 minutos e as amostras foram injetadas no modo “*splitless*” durante todas as análises.

4.5. Caracterização do copolímero e dos homopolímeros

4.5.1. Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

Através da cromatografia de permeação em gel (GPC) foram determinados os pesos moleculares numérico médio (M_n) e os pesos moleculares ponderal médio (M_w) do PS e do PMMA, cujos valores foram 89324 g mol^{-1} e $300581 \text{ g mol}^{-1}$, 43050 g mol^{-1} e $139595 \text{ g mol}^{-1}$, respectivamente. Realizou-se esta etapa do trabalho com o objetivo de utilizar polímeros com massas moleculares ponderais médias mais próximas daquelas associadas ao PS (M_w de $310000 \text{ g mol}^{-1}$) e PMMA (M_w de $470000 \text{ g mol}^{-1}$). Observa-se, no entanto, que para o PMMA utilizado M_w foi aproximadamente $140000 \text{ g mol}^{-1}$ um valor muito diferente do copolímero.

4.5.2. Espectroscopia de FTIR

Na Figura 29 são mostradas as bandas associadas com os produtos voláteis da degradação do PS a diferentes temperaturas na região de $3500 - 2500 \text{ cm}^{-1}$. Em todos os espectros analisados, as bandas em 3093 , 3080 , 3042 e 3028 cm^{-1} , correspondem aos estiramentos C-H de aromáticos e aos estiramentos dos grupos CH e CH_2 presentes em anel de alcanos. A banda em 2925 cm^{-1} está associada ao estiramento C-H da metila.

Na Figura 30 são mostrados os espectros de FTIR para os produtos voláteis da degradação do PS na região de $2000 - 400 \text{ cm}^{-1}$. Os principais picos estão relacionados com: bandas fracas de combinação ou harmônicas (1949 , 1879 e 1823 cm^{-1}), estiramento C=C do anel aromático (1495 , 1448 e 1421 cm^{-1}), deformação angular no plano C-H (1085 e 1017 cm^{-1}), deformação angular assimétrica e simétrica fora do plano $=\text{CH}_2$ (989 e 910 cm^{-1}), deformação angular fora do plano C-H do anel aromático (774 cm^{-1}), deformação angular do anel monosubstituído (695 cm^{-1}) e deformação angular fora do plano das ligações C=C do anel (434 cm^{-1}).

Capítulo IV – Resultados e Discussão

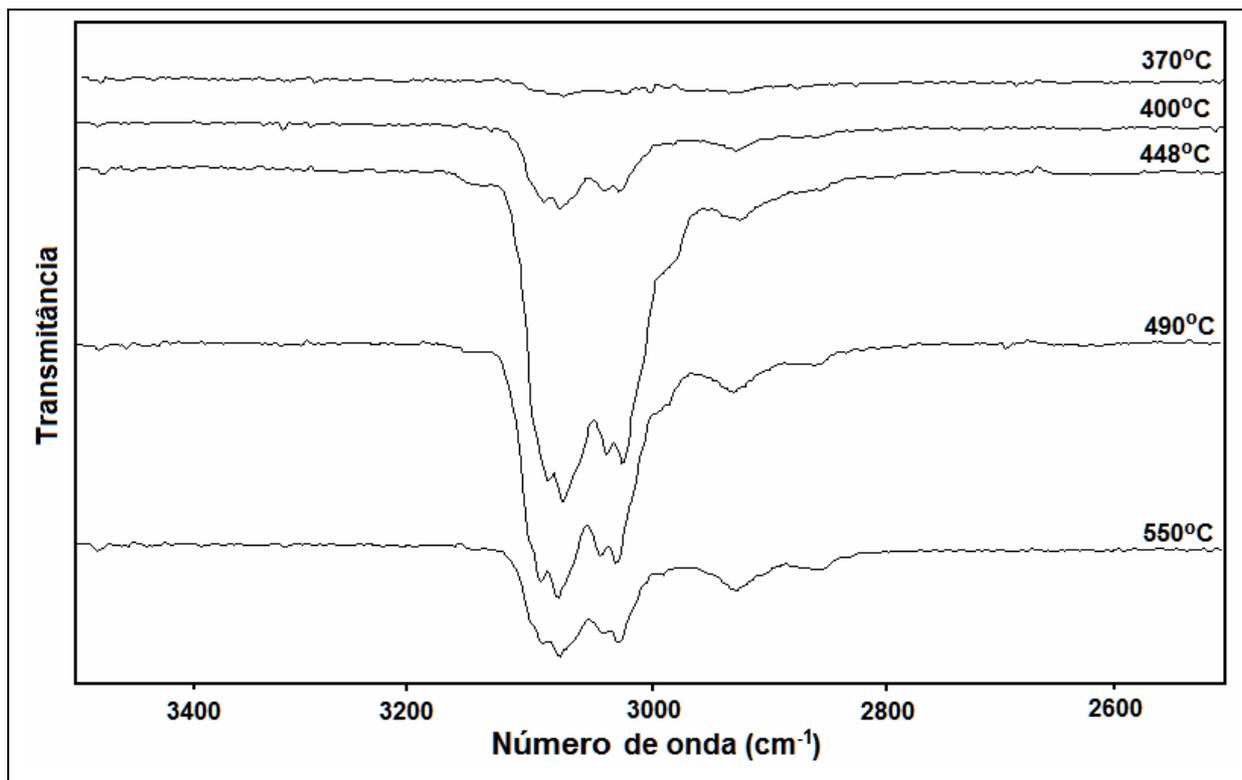


Figura 29 – Espectros de infravermelho na região de 3500 – 2500 cm⁻¹ dos produtos da degradação térmica do poli(estireno) a diferentes temperaturas.

Conforme observado, a intensidade dos picos aumenta até alcançar a temperatura de 448°C comprovando ser esta a temperatura ideal para o estudo da degradação térmica do poli(estireno) e utilizada neste trabalho. Degradação significativa foi somente observada a partir de 400°C, ocorrendo um máximo na intensidade das bandas em 448°C. Bandas relacionadas com os produtos da degradação são observadas até 550°C embora a baixa intensidade das bandas observada nesta temperatura indica que a degradação foi praticamente total.

Na Figura 31 são mostradas as bandas associadas com os produtos voláteis da degradação do PMMA a diferentes temperaturas na região de 3500 – 2500 cm⁻¹. Em todos os espectros analisados, a banda em 3111 cm⁻¹, corresponde ao estiramento assimétrico de =CH₂, a banda em 2999 cm⁻¹, corresponde ao estiramento C-H de aromáticos ou insaturados e ainda ao estiramento simétrico

Capítulo IV – Resultados e Discussão

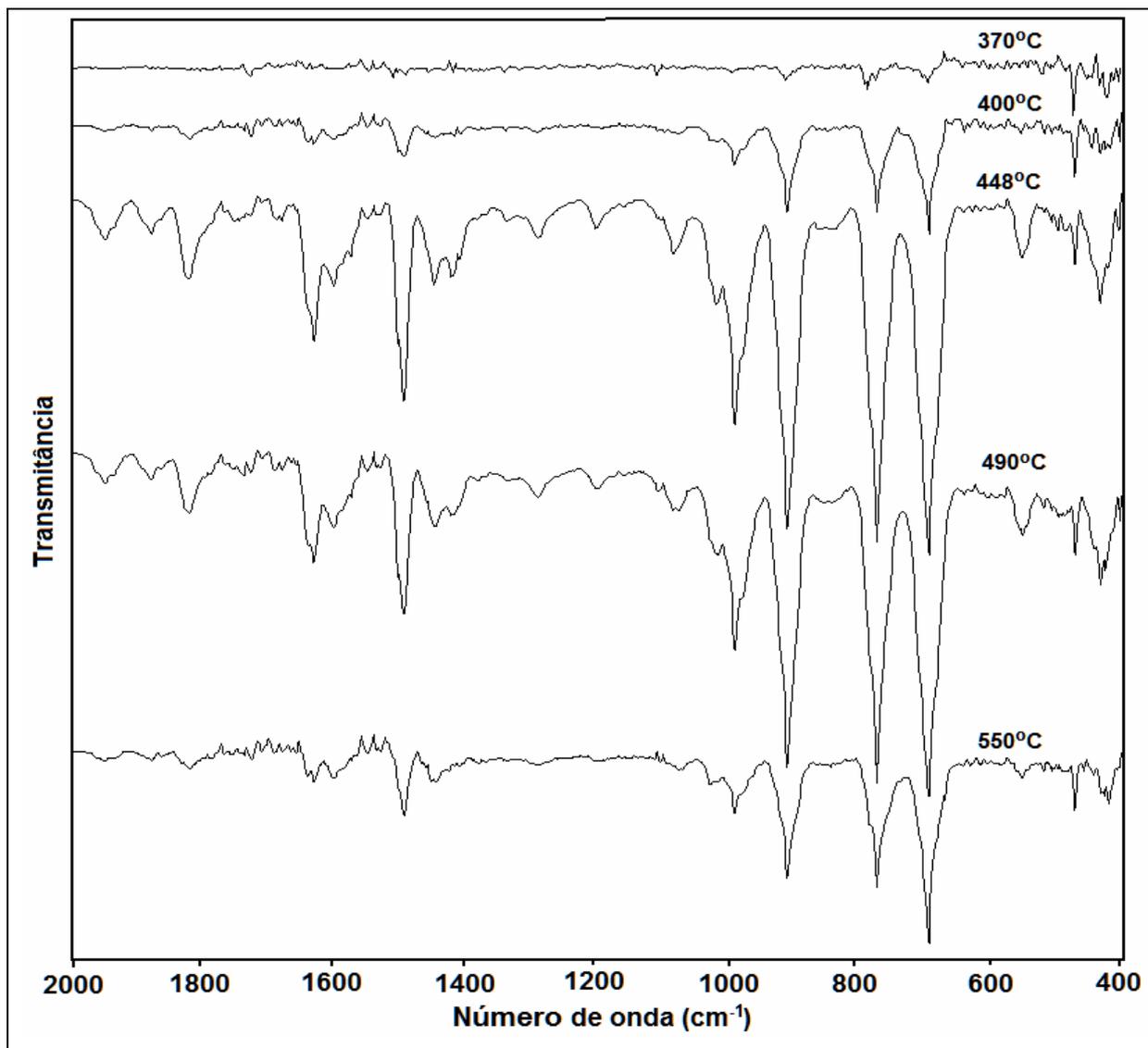


Figura 30 – Espectros de infravermelho na região de 2000 – 400 cm⁻¹ dos produtos da degradação térmica do poli(estireno) a diferentes temperaturas.

=CH₂, as bandas em 2962 e 2856 cm⁻¹, correspondem aos estiramentos assimétricos e simétricos C-H de CH₂ e CH₃, respectivamente, e a banda em 2755 cm⁻¹ é característica da presença de COOH.

Na Figura 32 são mostrados os espectros de FTIR para os produtos voláteis da degradação do PMMA na região de 2000 – 400 cm⁻¹. As principais bandas estão relacionadas com: bandas de estiramento C=O (1750 e 1738 cm⁻¹), estiramento C=C

Capítulo IV – Resultados e Discussão

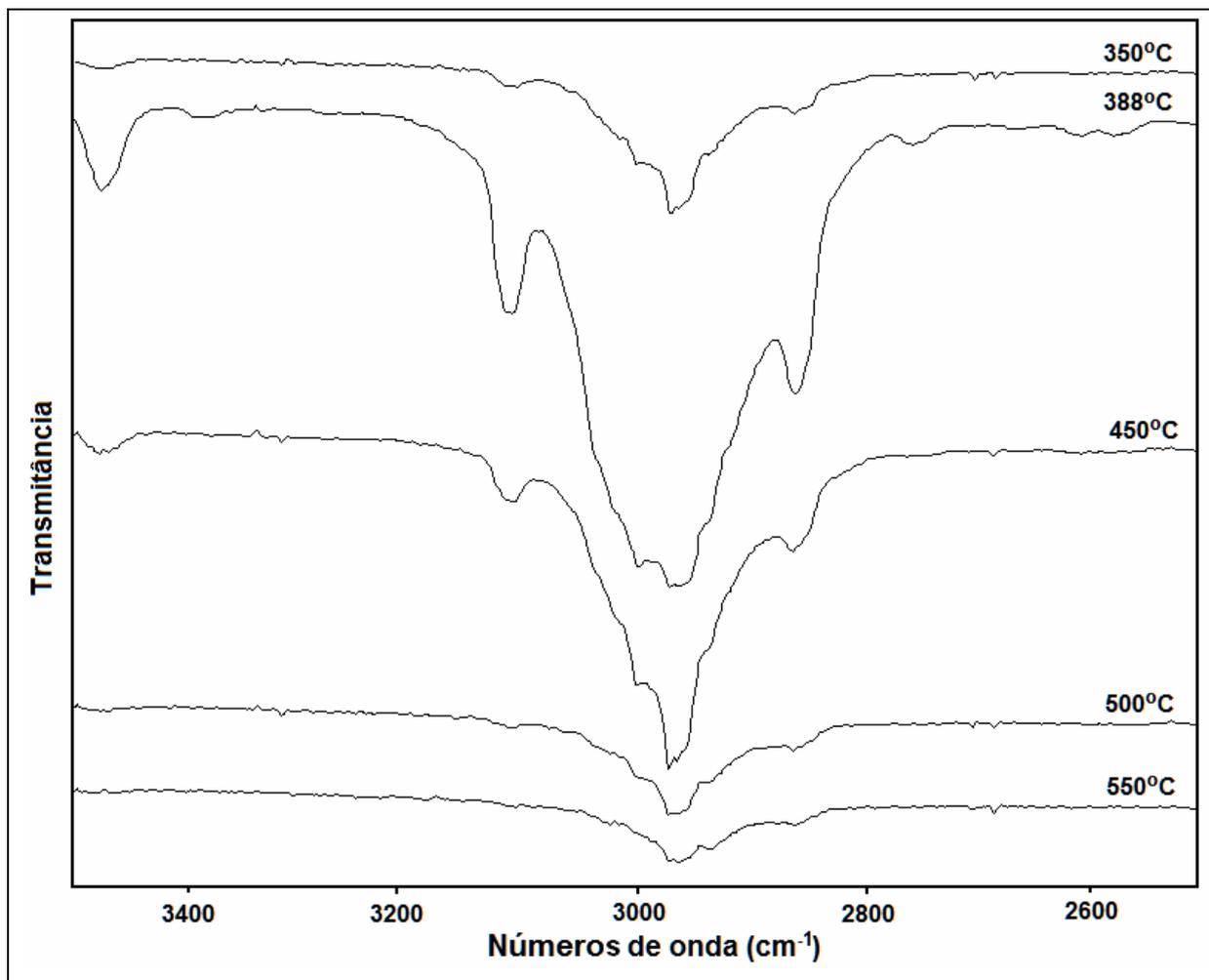


Figura 31 – Espectros de infravermelho na região de 3500 – 2500 cm^{-1} dos produtos da degradação térmica do poli(metil metacrilato) a diferentes temperaturas.

(1650 e 1639 cm^{-1}), deformação angular CH_2 e CH_3 (1450 e 1414 cm^{-1}), deformação angular simétrica do CH_3 ligado a carbonila (1330 e 1312 cm^{-1}), estiramento assimétrico O-C(O)-C (1201 e 1167 cm^{-1}) e estiramento assimétrico C-C-O (1020 cm^{-1}) e deformação angular fora do plano de O-H (647 cm^{-1}).

Conforme observado, a intensidade dos picos aumenta até alcançar a temperatura de 388°C comprovando ser esta a temperatura ideal para o estudo da degradação térmica do poli(metil metacrilato) e utilizada neste trabalho. Degradação

Capítulo IV – Resultados e Discussão

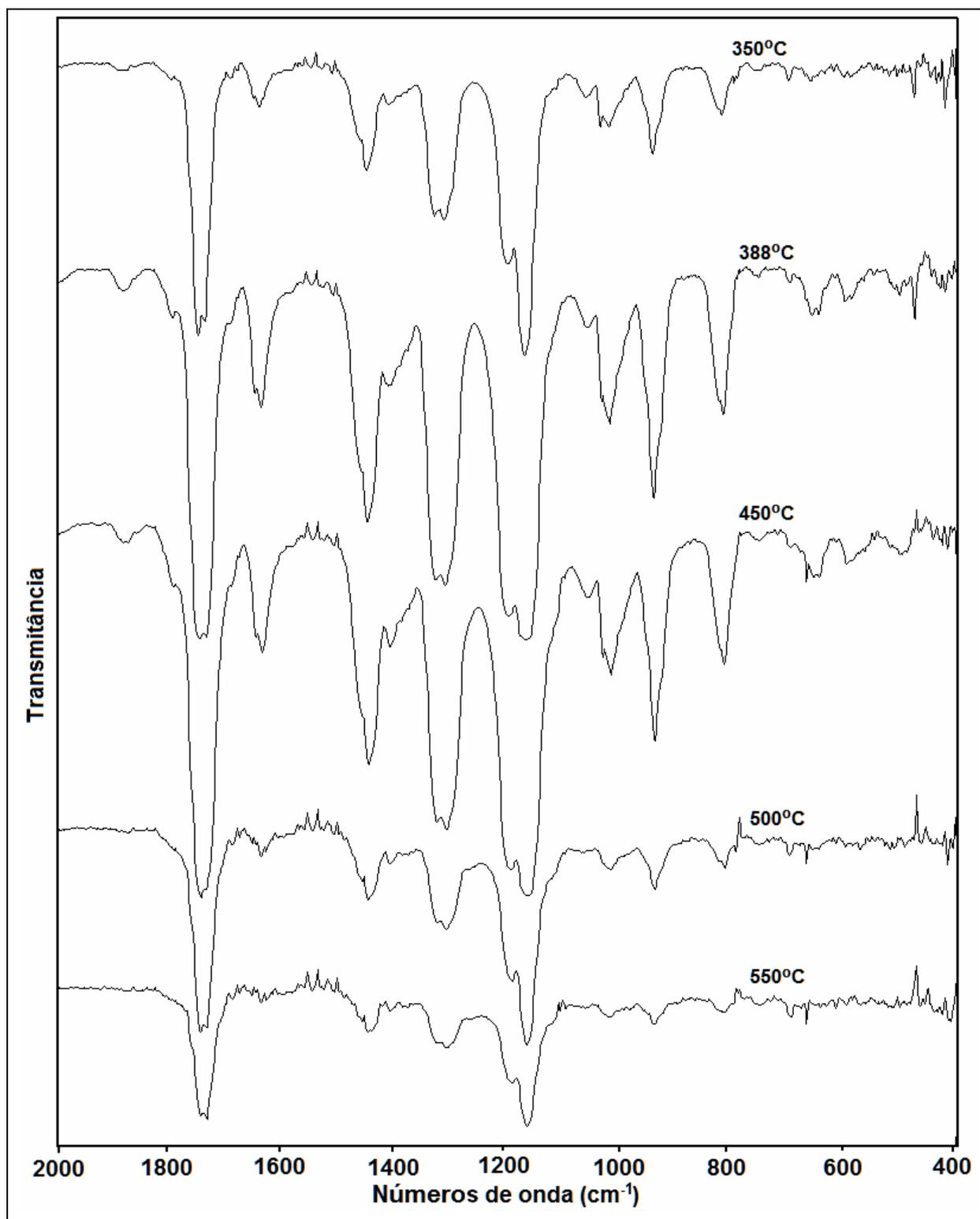


Figura 32 – Espectros de infravermelho na região de 2000 – 400 cm⁻¹ dos produtos da degradação térmica do poli(metil metacrilato) a diferentes temperaturas.

Capítulo IV – Resultados e Discussão

significativa foi somente observada a partir de 350°C, ocorrendo um máximo na intensidade das bandas em 388°C. Bandas relacionadas com os produtos da degradação são observadas até 500°C embora a baixa intensidade das bandas observada nesta temperatura indica que a degradação foi praticamente total.

Na Figura 33 são mostradas as bandas associadas com os produtos voláteis da degradação do copolímero a diferentes temperaturas na região de 3500 – 2500 cm^{-1} .

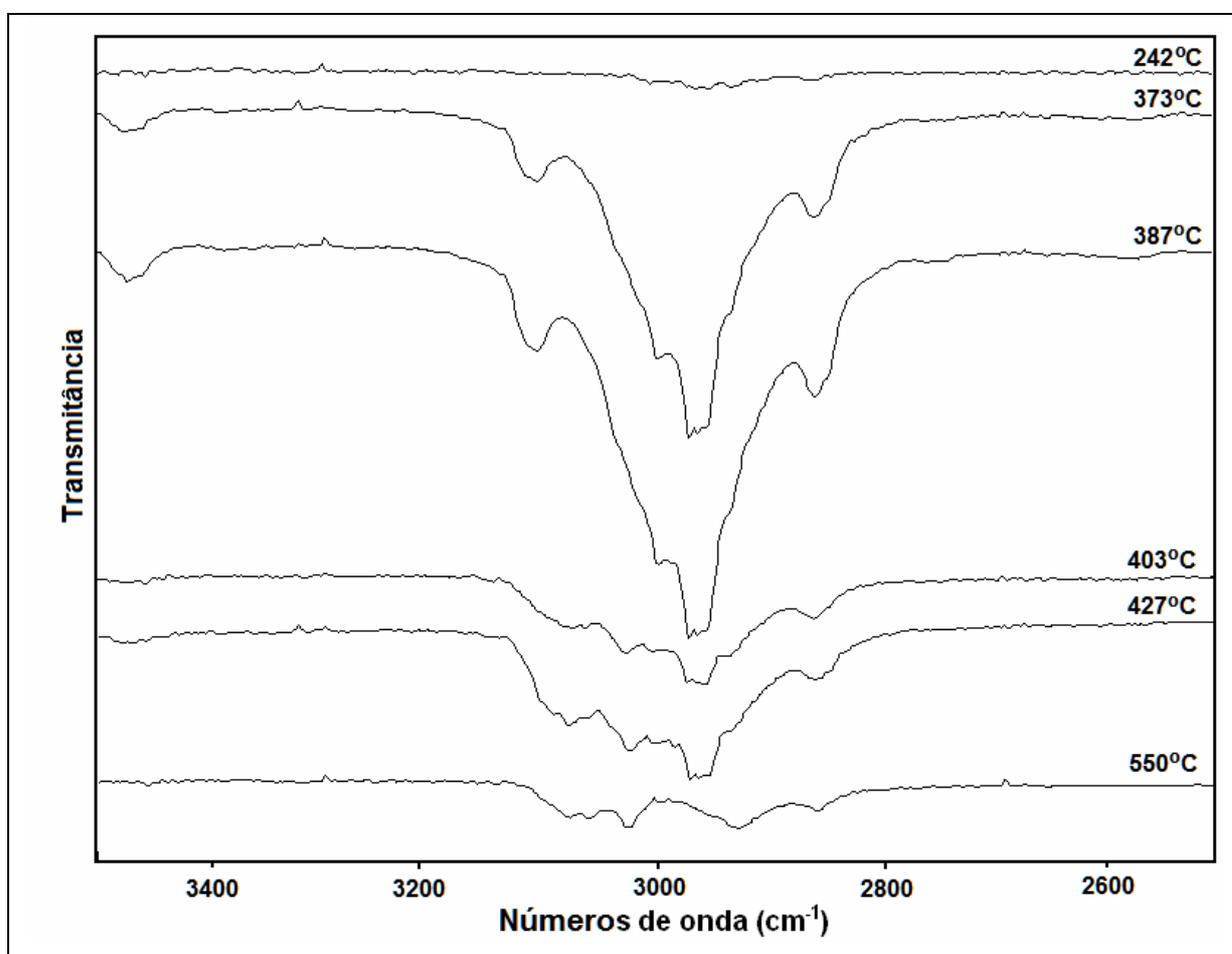


Figura 33 – Espectros de infravermelho na região de 3500 – 2500 cm^{-1} dos produtos da degradação térmica do copolímero a diferentes temperaturas.

Na temperatura de 373°C o perfil do espectro é característico do espectro do PMMA onde se encontram as bandas em: 3111 cm^{-1} , correspondente ao estiramento

Capítulo IV – Resultados e Discussão

assimétrico de =CH₂; 2999 cm⁻¹, que corresponde ao estiramento C-H de aromáticos ou insaturados e ainda ao estiramento simétrico =CH₂; 2962 e 2856 cm⁻¹, que correspondem aos estiramentos assimétricos e simétricos C-H de CH₂ e CH₃, respectivamente. Na temperatura de 403°C o espectro mostra bandas características de produtos formados a partir do PMMA e também do PS, comportamento este que pode ser facilmente explicado pela Figura 31, onde se percebe que a degradação do PMMA apresenta bandas intensas até 450°C. Nesta temperatura são observadas as seguintes bandas: 3080 e 3028 cm⁻¹, que correspondem aos estiramentos C-H de aromáticos e aos estiramentos dos grupos CH e CH₂ presentes em anel de alcanos; 2969 cm⁻¹, corresponde aos estiramentos assimétricos C-H de CH₂ e CH₃; 2925 cm⁻¹ associada ao estiramento C-H da metila e 2856 cm⁻¹ corresponde aos estiramentos simétricos C-H de CH₂ e CH₃.

Para melhor visualizar estes resultados e comparar o espectro do copolímero com os espectros dos homopolímeros, na Figura 34 estão representados os espectros de FTIR para o PS, PMMA e o copolímero nas duas diferentes etapas da degradação. Pode-se observar claramente que na primeira temperatura de máxima degradação (373°C) o copolímero forma principalmente os compostos formados a partir do PMMA puro e na segunda temperatura de máxima degradação (403°C) já começam a aparecer os compostos característicos da degradação do PS. Porém em 403°C ainda existem compostos característicos do PMMA e os compostos provenientes do PS começam a ser formados.

Na Figura 35 são mostrados os espectros de FTIR para os produtos voláteis da degradação do copolímero na região de 2000 – 400 cm⁻¹. Novamente observou-se que para o copolímero na mudança de temperatura alteram-se os espectros de FTIR. Em todas as temperaturas estudadas os espectros apresentaram-se como uma mistura dos espectros do PMMA e do PS. Em ambas as temperaturas, 373 e 403°C são observadas as bandas: fracas de combinação ou harmônicas (1880 cm⁻¹), estiramento C=O (1750 e 1739 cm⁻¹), estiramento C=C (1650 e 1639 cm⁻¹), deformação angular CH₂ e CH₃ (1450 e 1406 cm⁻¹), estiramento C=C do anel aromático (1450 cm⁻¹), deformação angular simétrica do CH₃ ligado a carbonila (1330 e 1312 cm⁻¹), estiramento assimétrico O-C(O)-C (1201 e 1164 cm⁻¹), estiramento assimétrico C-C-O ou deformação angular no plano C-H (1020 cm⁻¹) e

Capítulo IV – Resultados e Discussão

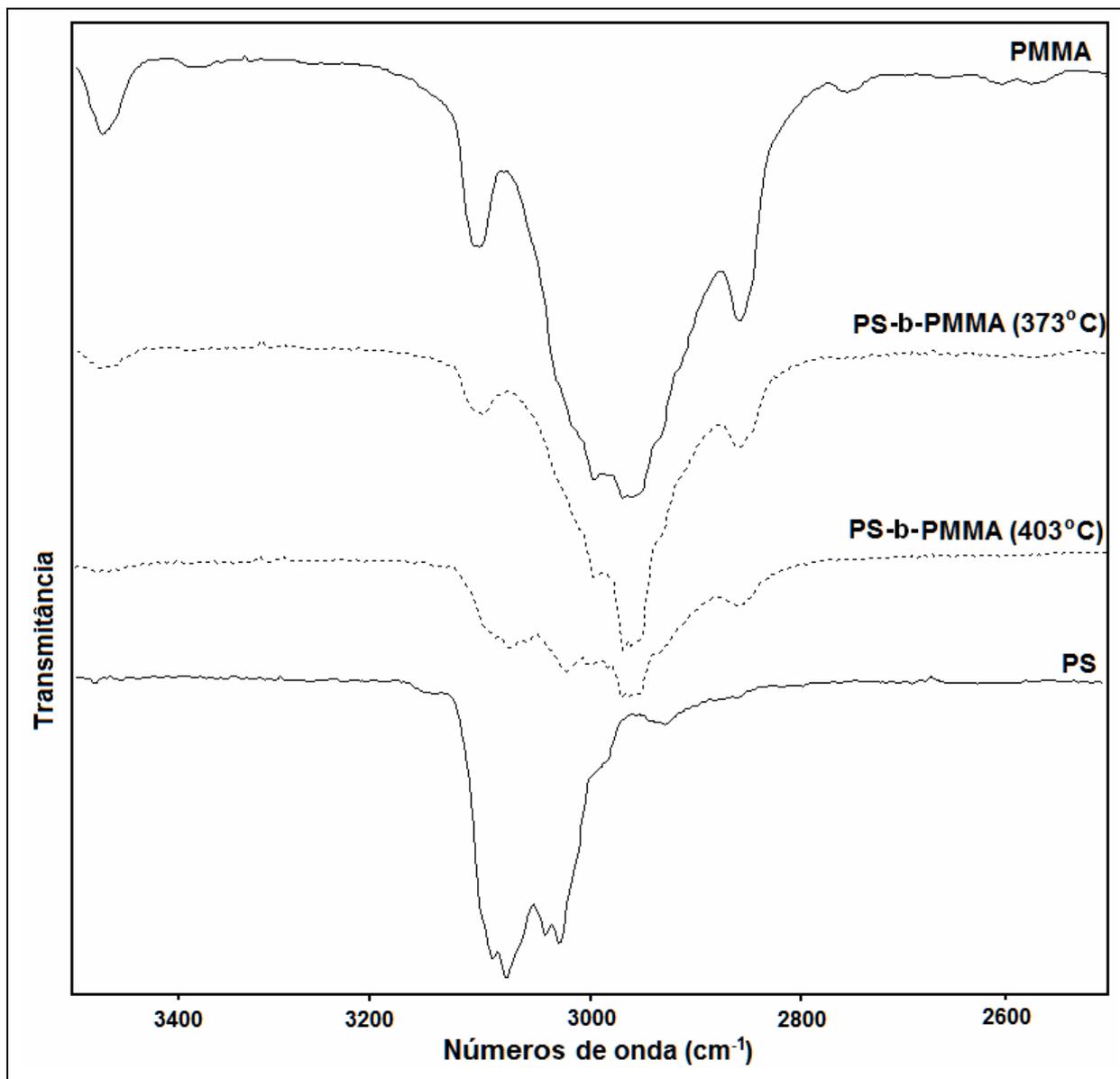


Figura 34 – Espectros de infravermelho na região de 3500 – 2500 cm⁻¹ dos produtos da degradação térmica do PS, do PMMA e do copolímero nas duas diferentes temperaturas de máxima degradação.

deformação angular fora do plano de O-H (647 cm⁻¹). Na temperatura de 403°C surgem novas bandas no espectro que são características do PS, entre elas estão: estiramento C=C do anel aromático (1493 cm⁻¹), deformação angular simétrica =CH₂ (911 cm⁻¹), deformação angular fora do plano =C-H do anel aromático (773 cm⁻¹),

Capítulo IV – Resultados e Discussão

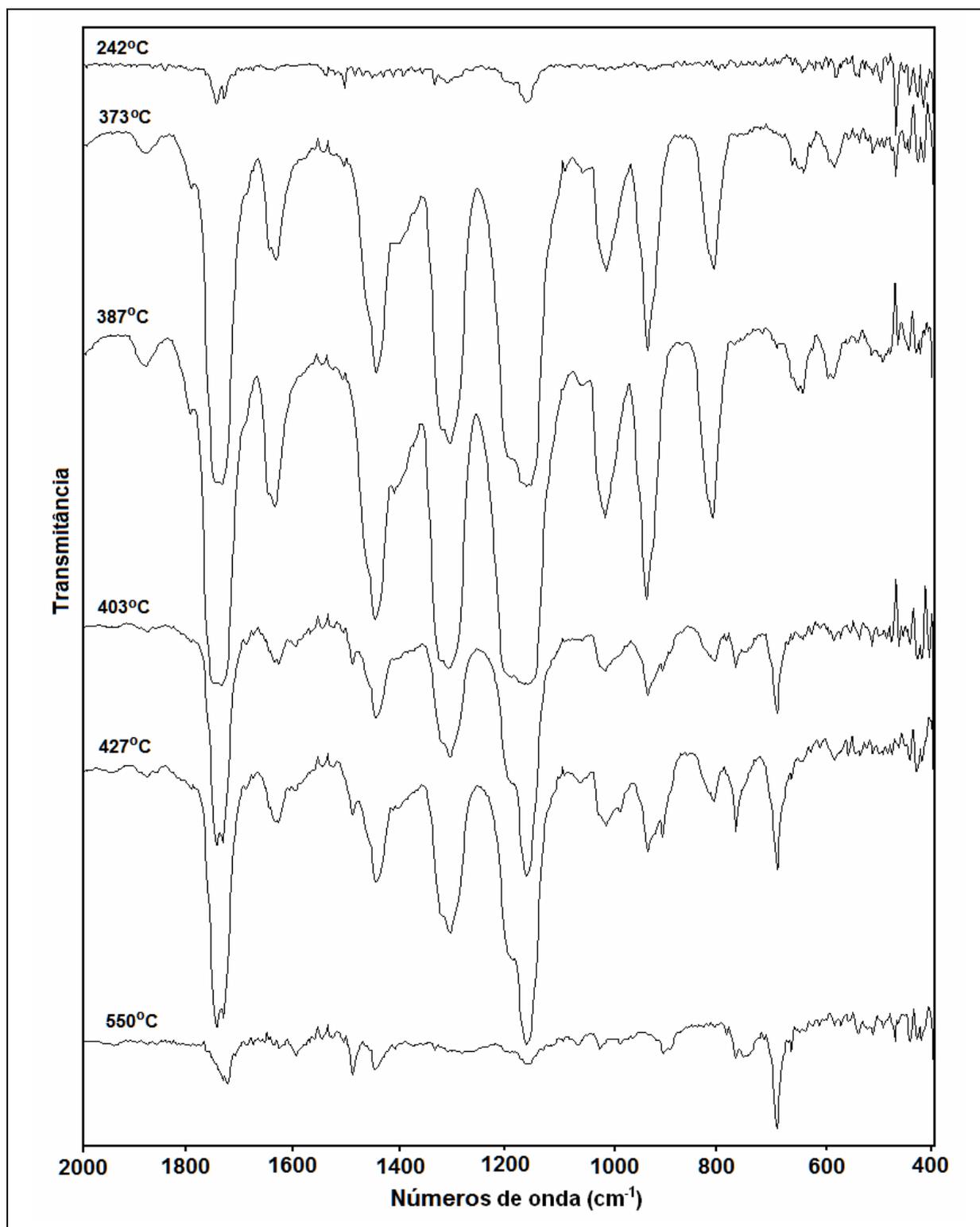


Figura 35 – Espectros de infravermelho na região de 2000 – 400 cm⁻¹ dos produtos da degradação térmica do copolímero a diferentes temperaturas.

Capítulo IV – Resultados e Discussão

deformação angular do anel monosubstituído (696 cm^{-1}) e deformação angular fora do plano das ligações C=C do anel aromático (434 cm^{-1}).

Novamente para facilitar a visualização das bandas presentes no copolímero e poder comparar com as bandas dos homopolímeros na Figura 36 são mostrados os espectros de FTIR para os produtos voláteis da degradação do PS, do PMMA e do copolímero nas duas temperaturas de máxima degradação na região de $2000 - 400\text{ cm}^{-1}$.

Nesta região de comprimento de onda confirmam-se os resultados obtidos entre $3500-2500\text{ cm}^{-1}$ (Figura 34) além de ser mais fácil de visualizar o comportamento do copolímero já que existe um maior número de bandas. Nota-se claramente que a 373°C o espectro é exatamente igual ao do PMMA e com o aumento da temperatura há uma leve diminuição na intensidade destas bandas e ao mesmo tempo começam a surgir bandas características do PS, como as bandas em 774 e 695 cm^{-1} .

Conforme observado, a intensidade dos picos aumenta até alcançar a temperatura de 387°C , porém nesta temperatura os picos estão pouco definidos (largos) indicando que a temperatura ideal para o estudo da degradação térmica do poli(estireno)-co-poli(metil metacrilato) é 373 e 403°C e utilizada neste trabalho. Bandas relacionadas com os produtos da degradação são observadas até 550°C embora a baixa intensidade das bandas nesta temperatura indica que a degradação foi total.

Capítulo IV – Resultados e Discussão

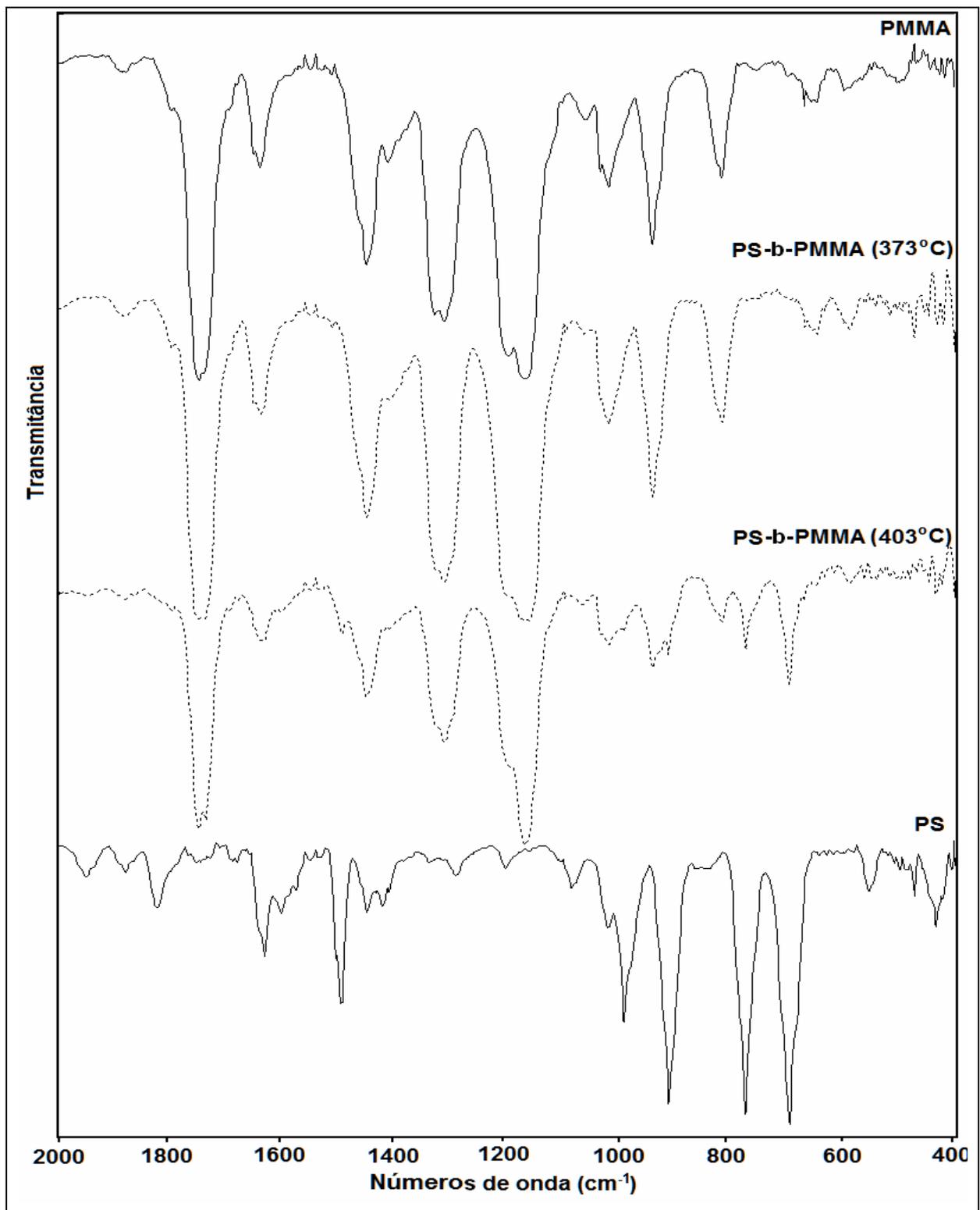


Figura 36 – Espectros de infravermelho na região de 2000 – 400 cm^{-1} dos produtos da degradação térmica do PS, do PMMA e do copolímero nas duas diferentes temperaturas de máxima degradação.

Capítulo IV – Resultados e Discussão

4.5.3. Espectrometria de massas

Na Figura 37 é mostrado o cromatograma de íons totais (TIC), representando mais de 30 compostos gerados na degradação térmica do poli(estireno) a 448°C utilizando-se uma fibra de PDMS para a pré-concentração destes.

Através da espectrometria de massas e o banco de dados NIST 2002 foram tentativamente identificados 26 compostos que estão representados na Tabela 10 juntamente com os valores de similaridade (S) e reverso (R).

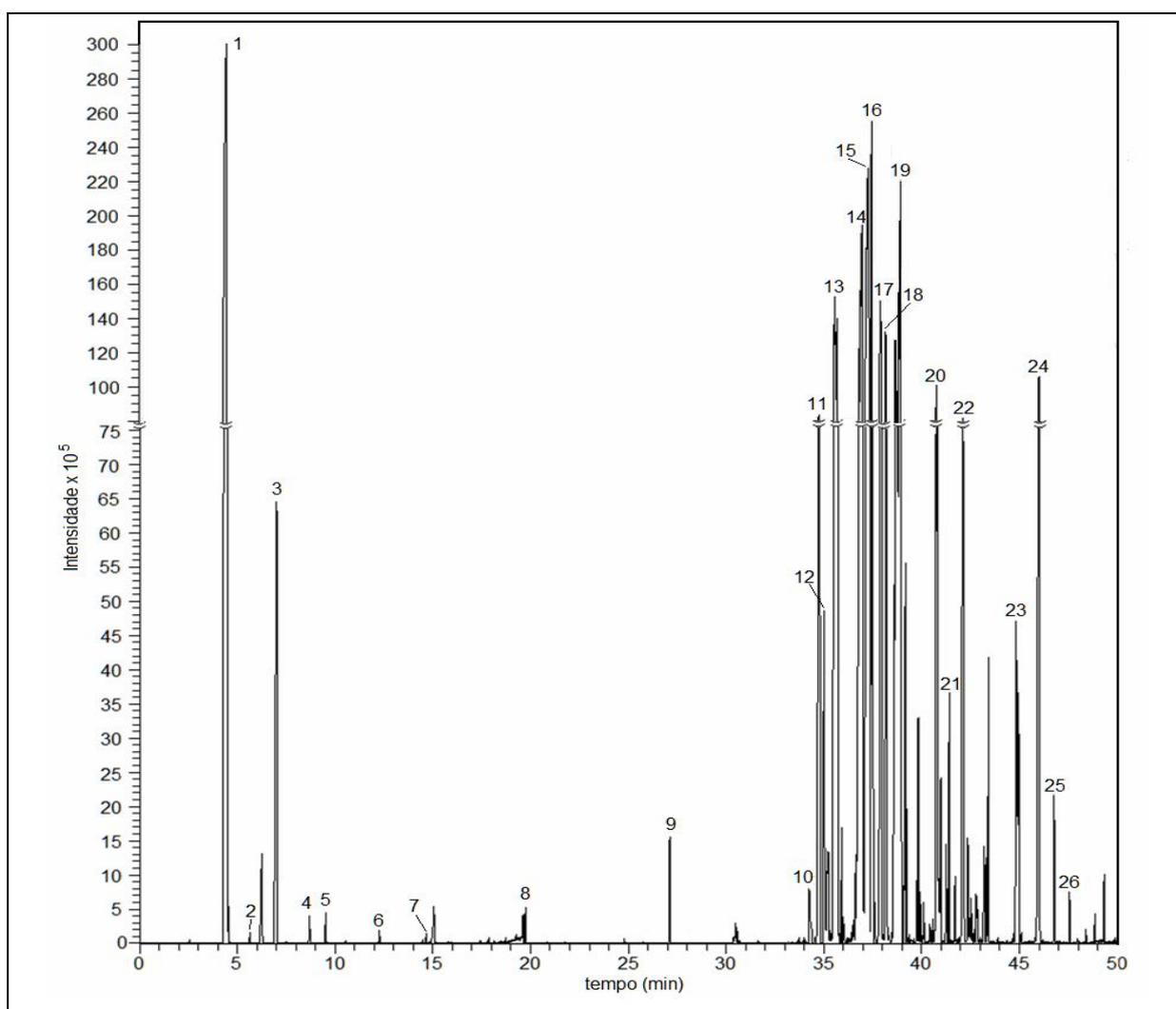


Figura 37 – Cromatograma de íons totais do PS degradado a 448°C. Os picos 1 a 26 são os compostos que estão representados na Tabela 10.

Capítulo IV – Resultados e Discussão

Tabela 10 - Produtos da degradação térmica do PS extraídos através do sistema SPME-CG-MS

| Pico | t _R (min) | M _w (g mol ⁻¹) | Nome do Composto | S | R |
|------|-------------------------|--|---|-----|-----|
| 1 | 4,50 | 104 | estireno | 776 | 896 |
| 2 | 5,65 | 118 | o-metil estireno | 860 | 862 |
| 3 | 7,02 | 118 | p-metil estireno | 798 | 859 |
| 4 | 8,69 | 118 | indano | 883 | 883 |
| 5 | 9,53 | 92 | 1,3,5-cicloheptatrieno | 958 | 958 |
| 6 | 12,27 | 134 | propil tolueno | 844 | 848 |
| 7 | 14,66 | 128 | naftaleno | 932 | 932 |
| 8 | 19,74 | 142 | 2-etilideno 1-indeno | 901 | 901 |
| 9 | 27,12 | 168 | 2-metil bifenil | 852 | 866 |
| 10 | 34,24 | 192 | * -metil antraceno | 903 | 903 |
| 11 | 34,78 | 196 | 1,3-difenil propano | 763 | 812 |
| 12 | 35,02 | 206 | * -dimetil antraceno | 829 | 829 |
| 13 | 35,60 | 208 | 1-metil 2-fenil 1-propenil benzeno | 815 | 830 |
| 14 | 36,99 | 208 | 1-buteno 1,3-difenil (dímero) | 802 | 821 |
| 15 | 37,29 | 208 | 1,1-di(p-toluil)etileno | 800 | 838 |
| 16 | 37,49 | 220 | 1-(4-metil fenil) 4-fenil 1,3-butadieno | 869 | 872 |
| 17 | 37,94 | 192 | * -metil fenantreno | 688 | 820 |
| 18 | 38,19 | 206 | * -dimetil fenantreno | 763 | 808 |
| 19 | 38,95 | 208 | 9,10-dimetil 9,10-dihidro antraceno | 823 | 850 |
| 20 | 40,80 | 204 | **-fenil naftaleno | 855 | 862 |
| 21 | 41,42 | 218 | 9-(2-propenil) antraceno | 817 | 817 |
| 22 | 42,12 | 204 | 1H-indeno 1-fenil metileno | 787 | 827 |
| 23 | 44,83 | 218 | 2-fenil metil naftaleno | 904 | 904 |
| 24 | 46,03 | 230 | m-terfenil | 808 | 835 |
| 25 | 46,78 | 230 | p-terfenil | 808 | 840 |
| 26 | 47,56 | 274 | 1-propeno 3-(2-ciclopentenil) 2-metil 1,1-difenil | 792 | 811 |

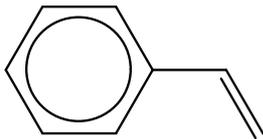
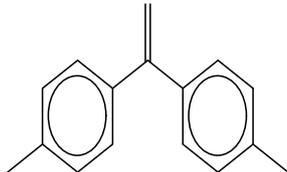
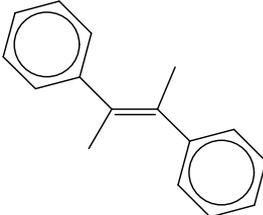
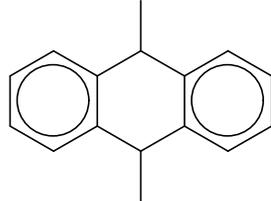
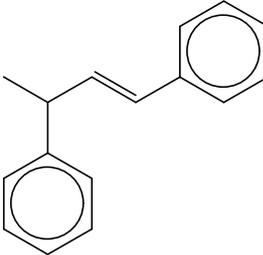
* posição das metilas e ** posição do fenil.

Capítulo IV – Resultados e Discussão

Nesta segunda etapa do trabalho foi utilizado um espectrômetro de massas com *ion trap* o que justifica os valores de similaridade baixos já que são gerados muitos íons pela colisão entre as moléculas no próprio *trap* e, portanto os íons podem ser fragmentados novamente.

Os principais produtos formados na degradação térmica do PS a 448°C foram: estireno (monômero) (pico 1), 1-metil 2-fenil 1-propenil benzeno (pico 13), 1-buteno 1,3-difenil (dímero) (pico 14), 1,1-di(p-toluil)etileno (pico 15) e 9,10-dimetil 9,10-dihidro antraceno (pico 19). As estruturas dos compostos majoritários estão representadas na Tabela 11.

Tabela 11 - Estrutura dos compostos majoritários da degradação térmica do PS.

| Nome do composto | Estrutura do Composto | Nome do composto | Estrutura do Composto |
|---|---|---|---|
| estireno (pico 1) |  | 1,1-di(p-toluil)etileno (pico 15) |  |
| 1-metil 2-fenil 1-propenilbenzeno (pico 13) |  | 9,10-dimetil 9,10- dihidroantraceno (pico 19) |  |
| 1-buteno 1,3-difenil (pico 14) |  | | |

Capítulo IV – Resultados e Discussão

Esses resultados condizem com dados da literatura onde afirma-se que a degradação do PS gera principalmente o monômero e oligômeros como o dímero. (Cameron, *et al.*, 1968, Dong, *et al.*, 2001, Faravelli, *et al.*, 2001, Dolezal, *et al.*, 2001, Murata, *et al.*, 2002, Krauze, *et al.*, 2004). Os espectros de massas destes cinco compostos majoritários estão representados no anexo 2.

A presença do estireno (monômero) como composto majoritário sugerido pela técnica de GC-MS é comprovada pela técnica de FTIR onde foram encontradas bandas características deste composto, entre elas, 989, 910, 774 e 695 cm^{-1} relacionadas a deformação angular assimétrica e simétrica fora do plano $=\text{CH}_2$, deformação angular fora do plano C-H do anel aromático e deformação angular do anel monossustituído.

Para o poli(metil metacrilato) (PMMA) a Figura 38 mostra o cromatograma de íons totais (TIC), com mais de 100 compostos gerados na degradação térmica a 388°C. Através da espectrometria de massas foram tentativamente identificados 40 compostos que estão representados na Tabela 12 juntamente com os valores de similaridade (S) e reverso (R). Esses foram sugeridos pelo banco de dados NIST 2002. Observa-se que os valores de similaridade e reverso obtidos para este polímero são baixos, este fator é devido à utilização do *ion trap*. Observa-se ainda que quando existe a presença da carbonila na estrutura do composto os valores de similaridade e reverso são ainda menores, este fator pode ser observado nitidamente comparando os compostos dietil 4-((etoxicarbonil)metileno) heptanodioato (pico 37) e heneicosano (pico 39).

Observa-se na Figura 38 que quanto maior a concentração do composto (maior pico) menor são os valores de similaridade e reverso. Esse fato pode ser explicado novamente pela utilização do *ion trap*, porque quanto maior a concentração do composto maior a quantidade dos fragmentos no *ion trap* e, portanto as chances de colisão dos fragmentos são maiores, causando então novos fragmentos. Também deve-se ressaltar que a biblioteca do banco de dados é baseada na utilização de um quadrupolo e não de um *ion trap*. Portanto os íons mais intensos acabam se fragmentando devido as colisões entre eles e com isto os espectros de massa não ficam exatamente iguais aos obtidos pelo quadrupolo.

Capítulo IV – Resultados e Discussão

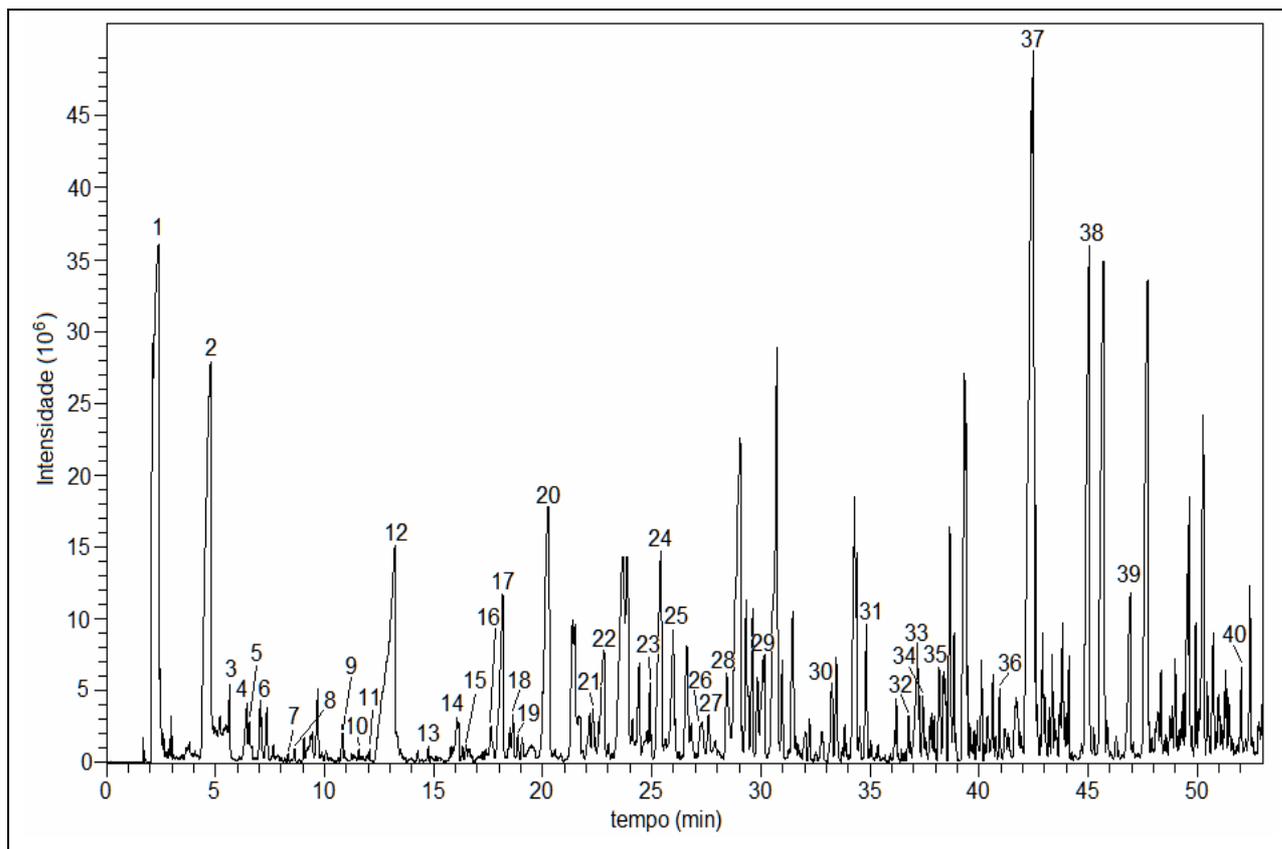


Figura 38 - Cromatograma de íons totais do PMMA degradado a 388°C. Os picos 1 a 40 são os compostos que estão representados na Tabela 12.

Tabela 12 - Produtos da degradação térmica do PMMA extraídos através do sistema SPME-CG-MS.

| Pico | t_R (min) | M_w (g mol ⁻¹) | Nome do Composto | S | R |
|------|----------------|---------------------------------|---|-----|-----|
| 1 | 2,39 | 100 | metil metacrilato | 612 | 715 |
| 2 | 4,78 | 170 | oct-1-en-4-il acetato | 632 | 681 |
| 3 | 5,66 | 199 | 5-butil 5-nonanol | 629 | 664 |
| 4 | 6,44 | 186 | pentil hexanoato | 602 | 624 |
| 5 | 6,55 | 120 | acetofenona | 577 | 668 |
| 6 | 7,06 | 200 | (E)-3-(metoxi metoxi)-2,2-dimetil oct-4-eno | 582 | 611 |
| 7 | 8,32 | 130 | metil 3-metil pentanoato | 656 | 810 |
| 8 | 8,63 | 156 | (E)-etil 4-oxo hex-2-enoato | 632 | 768 |

| | | | | | |
|----|-------|-----|---|-----|-----|
| 9 | 10,91 | 160 | dimetil glutarato | 594 | 813 |
| 10 | 11,57 | 210 | 7,7-dimetil dodec-11-en-2-ona | 566 | 643 |
| 11 | 12,07 | 136 | metil benzoato | 760 | 805 |
| 12 | 13,24 | 158 | dimetil 2-metil enesuccinato | 637 | 682 |
| 13 | 15,11 | 150 | 2,3-dihidro 1H-Indeno 1,2-diol | 612 | 681 |
| 14 | 16,07 | 154 | metil 2,5-dimetil furan-3-carboxilato | 653 | 719 |
| 15 | 16,33 | 188 | dimetil 2,4-dimetil pentanodioato | 650 | 743 |
| 16 | 17,38 | 180 | metil 2-(4-metoxi fenil) acetato | 723 | 811 |
| 17 | 18,17 | 186 | dimetil ciclopentano-1,2-dicarboxilato | 604 | 639 |
| 18 | 18,65 | 186 | dimetil ciclopentano-1,3-dicarboxilato | 675 | 680 |
| 19 | 18,86 | 200 | (E)-dimetil 2,5-dimetil hex-2-enodioato | 642 | 671 |
| 20 | 20,25 | 184 | dimetil ciclopent-1-eno-1,2-dicarboxilato | 664 | 674 |
| 21 | 22,30 | 164 | metil 3,4-dimetil benzoato | 782 | 843 |
| 22 | 22,80 | 200 | dimetil 2-metil-3-metileno hexanodioato | 580 | 614 |
| 23 | 24,92 | 212 | dietil furan-3,4-dicarboxilato | 521 | 607 |
| 24 | 25,41 | 198 | dimetil ciclohex-3-eno-1,2-dicarboxilato | 541 | 687 |
| 25 | 26,00 | 210 | 2-metoxi etil 2-hidroxi-2-fenil acetato | 634 | 714 |
| 26 | 27,30 | 180 | etil 2-hidroxi-2-fenil acetato | 550 | 823 |
| 27 | 27,61 | 174 | dimetil 2-metil pentanodioato | 595 | 731 |
| 28 | 28,44 | 240 | dimetil 3,4,5-trimetil ciclohex-4-eno-1,2-dicarboxilato | 633 | 658 |
| 29 | 30,15 | 224 | 6-(5-metoxi furan-2-il)-6-metil heptan-2-ona | 560 | 631 |
| 30 | 33,23 | 242 | benzil 2-hidroxi-2-fenilacetato | 564 | 757 |
| 31 | 34,86 | 180 | etil 2-hidroxi-2-fenil acetato | 597 | 846 |
| 32 | 36,44 | 208 | 1,1-difenil but-1-eno | 704 | 770 |
| 33 | 37,18 | 226 | (2E,6E)-dimetil 2,6-dimetil octa-2,6-dienodioato | 541 | 631 |
| 34 | 37,41 | 208 | metil 3-hidroxi-3-fenil pentanoato | 617 | 782 |
| 35 | 38,16 | 194 | 3-hidroxi-3-fenil ácido pentanóico | 722 | 751 |
| 36 | 40,95 | 270 | metil 13-metil pentadecanoato | 554 | 619 |
| 37 | 42,50 | 300 | dietil 4-((etoxicarbonil)metileno) heptanodioato | 534 | 601 |
| 38 | 45,06 | 240 | dietil 3-(2-metil prop-1-enil) ciclopropano-1,2-dicarboxilato | 524 | 643 |
| 39 | 46,93 | 296 | heneicosano | 796 | 873 |
| 40 | 52,03 | 354 | undecil dodecanoato | 656 | 721 |

Capítulo IV – Resultados e Discussão

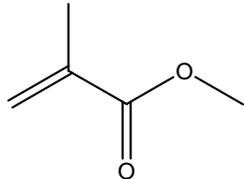
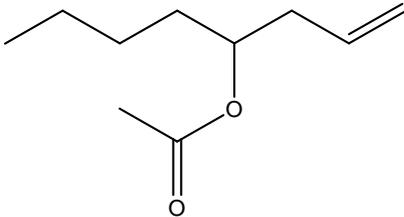
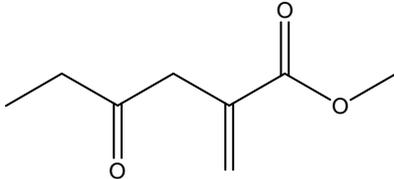
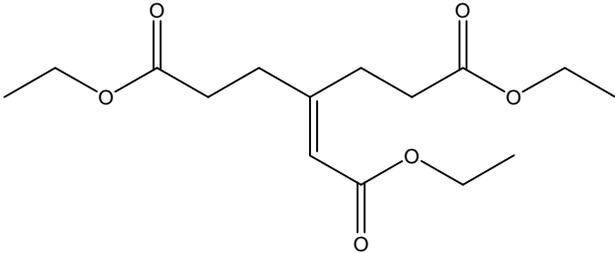
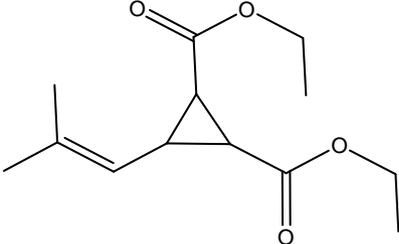
Os principais produtos formados na degradação térmica do PMMA a 388°C foram: metil metacrilato (monômero) (pico 1), octen-1-en-4-il acetato (pico 2), dimetil 2-metil enesuccinato (pico 12), dietil 4-((etoxicarbonil) metileno) heptanodioato (pico 37) e dietil 3-(2-metil prop-1-enil) ciclopropano 1,2-dicarboxilato (pico 38). As estruturas dos compostos majoritários estão representadas na Tabela 13. Esses resultados condizem com o encontrado na literatura (Gao, *et al.*, 1997, Manring, 1989, Manring, *et al.*, 1989, Manring, 1991). Os espectros de massas destes cinco compostos majoritários estão representados no anexo 3.

Na literatura afirma-se que o composto majoritário é o monômero e este é formado em maior quantidade em polímeros com massas moleculares maiores (Manring, 1991). No presente trabalho foi utilizado um polímero com massa molecular média de 139595 g mol⁻¹ o que é consideravelmente baixa, justificando em parte o fato do MMA não ser o composto majoritário nesta temperatura de degradação.

A presença dos compostos majoritários (MMA (monômero) – pico 1, dimetil 2-metil enesuccinato - pico 12 e dietil 4-((etoxicarbonil) metileno) heptanodioato – pico 37) sugeridos pela técnica de GC-MS é comprovada pela técnica de FTIR onde foram encontradas bandas características destes compostos, entre elas: 1750 e 1738 cm⁻¹ relacionadas a bandas de estiramento C=O, 1330 e 1312 cm⁻¹ relacionadas a deformação angular simétrica do CH₃ ligado a carbonila e ainda bandas em 1201 e 1167 cm⁻¹ relacionadas ao estiramento assimétrico O-C(O)-C.

Capítulo IV – Resultados e Discussão

Tabela 13 - Estrutura dos compostos majoritários da degradação térmica do PMMA.

| Nome do composto | Estrutura do Composto |
|---|--|
| metil metacrilato (pico 1) |  |
| oct-1-en-4-il acetato (pico 2) |  |
| dimetil 2-metil enesuccinato (pico 12) |  |
| diethyl 4-((etoxicarbonil) metileno) heptanodioato (pico 37) |  |
| diethyl 3-(2-metil prop-1-enil) ciclopropano 1,2-dicarboxilato (pico 38) |  |

Para o poli(estireno)-co-poli(metil metacrilato) (PS-b-PMMA) obteve-se um cromatograma de íons totais (TIC), com mais de 100 compostos gerados na degradação térmica do copolímero a 373°C e 403°C. Ambos os cromatogramas apresentaram o mesmo perfil cromatográfico, porém com intensidades diferentes. Não foi o resultado esperado, já que se esperava que na primeira temperatura (373°C) correspondesse a degradação térmica do PMMA e na segunda temperatura

Capítulo IV – Resultados e Discussão

(403°C) correspondesse ao PS. Nas Figuras 39 e 40 está representado o cromatograma obtido na temperatura de 373°C dividido em duas partes: até 25 minutos de corrida cromatográfica e após 25 minutos.

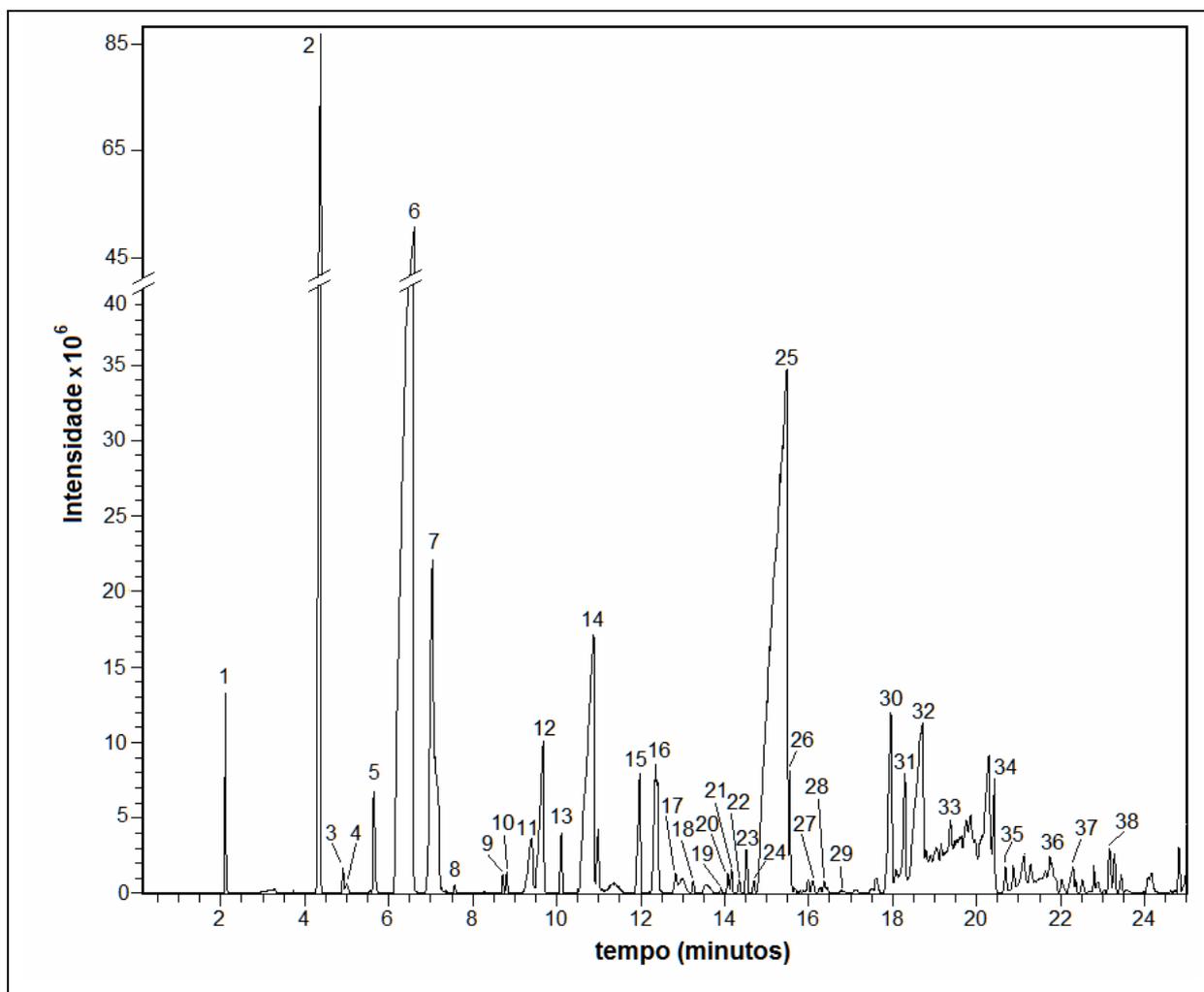


Figura 39 - Cromatograma de íons totais do PS-b-PMMA degradado a 373°C, ampliação dos primeiros 25 minutos. Os picos 1 a 38 são os compostos que estão representados na Tabela 14.

Através da espectrometria de massas foram tentativamente identificados através do banco de dados NIST 2002, 76 compostos que estão representados na Tabela 14 juntamente com os valores de similaridade (S) e reverso (R).

Capítulo IV – Resultados e Discussão

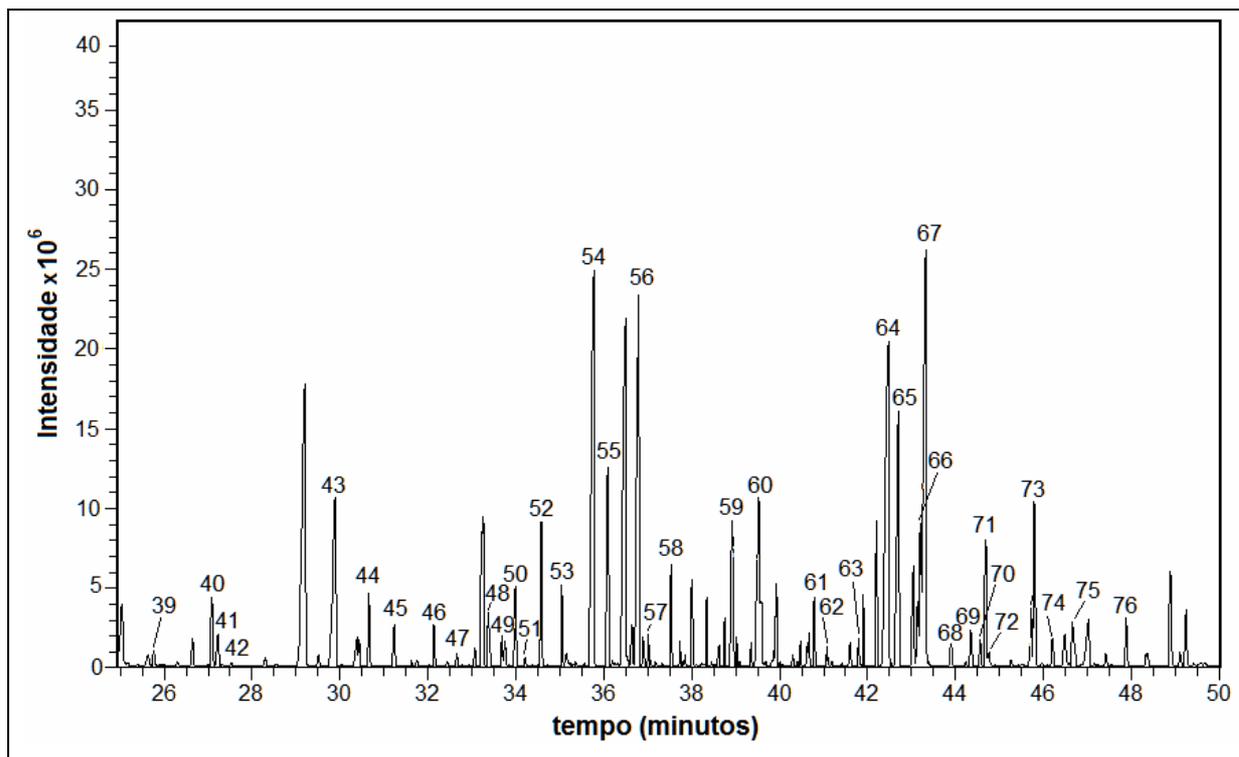


Figura 40 - Cromatograma de íons totais do PS-b-PMMA degradado a 373°C, ampliação dos últimos 25 minutos. Os picos 39 a 76 são os compostos que estão representados na Tabela 14.

Tabela 14 - Produtos da degradação térmica do PS-b-PMMA extraídos através do sistema SPME-CG-MS.

| Pico | t _R (min) | M _w (g mol ⁻¹) | Nome do Composto | S | R |
|------|-------------------------|--|--------------------------|-----|-----|
| 1 | 2,11 | 100 | metil metacrilato | 669 | 676 |
| 2 | 4,37 | 104 | estireno | 815 | 827 |
| 3 | 4,92 | 108 | p-benzoquinona | 753 | 753 |
| 4 | 5,02 | 108 | 3-metil ciclohex-2-enona | 669 | 717 |
| 5 | 5,64 | 118 | o-metil estireno | 811 | 811 |
| 6 | 6,57 | 120 | acetofenona | 708 | 777 |
| 7 | 7,04 | 118 | p-metil estireno | 878 | 917 |
| 8 | 7,57 | 118 | 3-etinil fenol | 829 | 829 |
| 9 | 8,72 | 118 | indano | 920 | 920 |
| 10 | 8,81 | 130 | 3-metil 1H-indeno | 838 | 838 |

| | | | | | |
|----|-------|-----|--|-----|-----|
| 11 | 9,41 | 108 | fenil metanol | 801 | 801 |
| 12 | 9,68 | 92 | 1,3,5-cicloheptatrieno | 879 | 898 |
| 13 | 10,11 | 132 | 1-(but-3-en-2-il) benzeno | 815 | 815 |
| 14 | 10,88 | 136 | 2-hidroxi 1-fenil etanona | 805 | 845 |
| 15 | 11,98 | 136 | metil benzoato | 774 | 804 |
| 16 | 12,36 | 134 | 2-fenil propanal | 822 | 826 |
| 17 | 12,84 | 132 | 1-(2-metil alil) benzeno | 867 | 867 |
| 18 | 13,26 | 132 | p-etil estireno | 850 | 850 |
| 19 | 13,91 | 146 | 1-(3-metil but-3-enil) benzeno | 752 | 752 |
| 20 | 14,08 | 146 | 1-(pent-1-en-3-il) benzeno | 767 | 767 |
| 21 | 14,17 | 144 | 1-ciclopentenil benzeno | 737 | 737 |
| 22 | 14,35 | 130 | 1,2-dihidro naftaleno | 893 | 893 |
| 23 | 14,52 | 130 | 1,4-dihidro naftaleno | 840 | 840 |
| 24 | 14,69 | 128 | naftaleno | 919 | 919 |
| 25 | 15,48 | 132 | indanona | 703 | 768 |
| 26 | 15,55 | 190 | 4-metil 1-fenil hex-5-en-3-ol | 764 | 764 |
| 27 | 16,10 | 144 | 1,2-dihidro 4-metil naftaleno | 853 | 853 |
| 28 | 16,37 | 158 | naftaleno 1,2-diona | 803 | 803 |
| 29 | 16,77 | 146 | 2,3-dihidro 1,1-dimetil 1H-indeno | 735 | 738 |
| 30 | 17,96 | 144 | **-naftalenol | 820 | 836 |
| 31 | 18,29 | 144 | 3-fenil furano | 850 | 917 |
| 32 | 18,71 | 134 | 2-fenil prop-2-en-1-ol | 824 | 869 |
| 33 | 19,37 | 148 | 1-fenil butan-1-ona | 793 | 793 |
| 34 | 20,42 | 160 | (Z)-1-fenil pent-1-en-3-ona | 696 | 720 |
| 35 | 20,69 | 160 | 2-benzilideno malonaldeído | 764 | 764 |
| 36 | 21,75 | 142 | *-metil naftaleno | 774 | 785 |
| 37 | 22,30 | 166 | ácido 1,2-benzeno dicarboxílico | 674 | 757 |
| 38 | 23,17 | 158 | *-metil 1-naftol | 878 | 878 |
| 39 | 25,76 | 198 | tetradecano | 741 | 741 |
| 40 | 27,08 | 168 | bifenil 2-metil | 901 | 901 |
| 41 | 27,22 | 204 | (E)-etil 5-fenil pent-2-enoato | 709 | 709 |
| 42 | 27,55 | 146 | 2H-cromen-2-ona | 880 | 880 |
| 43 | 29,88 | 218 | metil 2-(4-(but-3-en-2-il) fenil) propanoato | 663 | 673 |
| 44 | 30,65 | 180 | 9,10-dihidro antraceno | 880 | 880 |
| 45 | 31,23 | 244 | 1-hepil 1,2,3,4-tetrahidro 4-metil naftaleno | 726 | 773 |
| 46 | 32,13 | 194 | *-dimetil 9H-fluoreno | 889 | 889 |
| 47 | 32,65 | 182 | 4,4'-dimetil 1,1'-bifenil | 849 | 849 |

| | | | | | |
|----|-------|-----|---|-----|-----|
| 48 | 33,37 | 180 | 1,1'-bifenil 4-etenil | 878 | 878 |
| 49 | 33,74 | 238 | 1-bifenil 4-il 2,2-dimetil propan-1-ona | 837 | 837 |
| 50 | 33,99 | 182 | benzofenona | 700 | 795 |
| 51 | 34,21 | 192 | *-metil antraceno | 921 | 921 |
| 52 | 34,58 | 196 | 1,3-difenil propano | 812 | 812 |
| 53 | 35,05 | 194 | 10,11-dihidro 5H-dibenzo(a,d)ciclohepteno | 804 | 804 |
| 54 | 35,77 | 222 | 4,5-difenil pent-1-eno | 808 | 808 |
| 55 | 36,07 | 180 | *-metil 9H-fluoreno | 810 | 810 |
| 56 | 36,78 | 194 | 1,2-difenil ciclopropano | 803 | 803 |
| 57 | 37,01 | 220 | 1-(4-metil fenil) 4-fenil 1,3-butadieno | 816 | 816 |
| 58 | 37,53 | 192 | *-metil fenantreno | 932 | 932 |
| 59 | 38,93 | 206 | 3-fenil propil butirato | 768 | 804 |
| 60 | 39,53 | 210 | 1,3-difenil propan-1-ona | 817 | 817 |
| 61 | 40,79 | 220 | 2,4-di-terc-butil 6-metil fenol | 797 | 876 |
| 62 | 41,07 | 220 | 2,6-di-terc-butil 4-metil fenol | 850 | 850 |
| 63 | 41,60 | 224 | 1,4-difenil butan-1-ona | 672 | 699 |
| 64 | 42,47 | 208 | 2-propen-1-ona 1,3 difenil | 798 | 798 |
| 65 | 42,70 | 222 | 2-buten-1-ona 1,3-difenil | 843 | 843 |
| 66 | 43,20 | 220 | 2,5-difenil furan | 809 | 809 |
| 67 | 43,30 | 220 | 10 propil antraceno | 755 | 763 |
| 68 | 43,90 | 222 | 3,4-dihidro 3-fenil naftalen-1(2H)-ona | 695 | 695 |
| 69 | 44,35 | 234 | (E)-2-benzilideno 3,4-dihidro naftalen-1(2H)-ona | 712 | 712 |
| 70 | 44,56 | 220 | 1-etil 2-metil fenantreno | 801 | 801 |
| 71 | 44,69 | 218 | 2-fenil metil naftaleno | 927 | 932 |
| 72 | 44,76 | 250 | dihidro 3,4-difenil furan-2,5-diona | 718 | 718 |
| 73 | 45,80 | 230 | m-terfenil | 909 | 909 |
| 74 | 46,21 | 244 | (2-hidroxi metoxi fenil) (2-hidroxi fenil) metanona | 883 | 883 |
| 75 | 46,65 | 230 | p-terfenil | 961 | 961 |
| 76 | 47,88 | 244 | *-benzil bifenil | 860 | 860 |

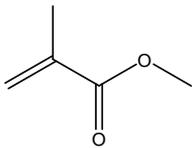
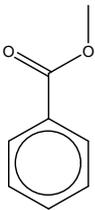
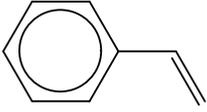
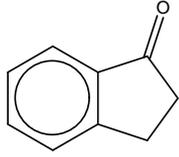
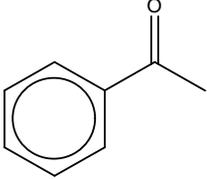
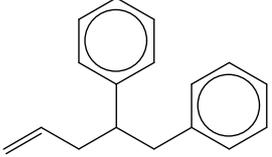
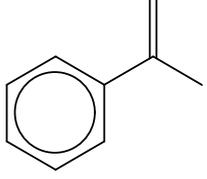
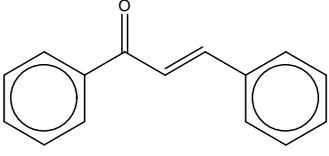
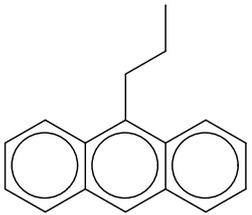
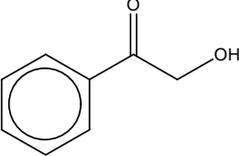
* posição das metilas, ** posição da hidroxila.

Os cinco produtos majoritários formados na degradação térmica do PS-b-PMMA a 373°C e 403°C foram: estireno (monômero do PS) (pico 2), acetofenona (proveniente da degradação do PMMA) (pico 6), p-metil estireno (proveniente da degradação do PS) (pico 7), 2-hidroxi 1-fenil etanona (pico 14) e indanona (pico 25)

Capítulo IV – Resultados e Discussão

(Tabela 15). Os três compostos seguintes aos majoritários para ambas as temperaturas apresentaram um perfil diferente em termos de predominância. Na primeira degradação formam-se preferencialmente 10 propil antraceno (proveniente

Tabela 15 - Estrutura dos onze compostos majoritários da degradação térmica do PS-b-PMMA em ambas as temperaturas (373 e 403°C).

| Nome do composto | Estrutura do Composto | Nome do composto | Estrutura do Composto |
|---|--|--|---|
| metil metacrilato (PMMA) (pico 1) |  | metil benzoato (PMMA) (pico 15) |  |
| estireno (PS) (pico 2) |  | indanona (pico 25) |  |
| acetofenona (PMMA) (pico 6) |  | 4,5-difenil pent-1-eno (pico 54) |  |
| p-metil estireno (PS) (pico 7) |  | 2-propen-1-ona 1,3 difenil (pico 64) |  |
| 1,3,5-cicloheptatrieno (PS) (pico 12) |  | 10 propil antraceno (PS) (pico 67) |  |
| 2-hidroxi etanona (pico 14) | 1-fenil  | | |

Capítulo IV – Resultados e Discussão

da degradação do PS) (pico 67), 2-propen-1-ona 1,3 difenil (pico 64) e 4,5-difenil pent-1-eno (pico 54), sendo estes compostos com massa molecular maior que os cinco majoritários e na segunda degradação formam-se preferencialmente, 1,3,5-cicloheptatrieno (proveniente da degradação do PS) (pico 12), metil benzoato (proveniente da degradação do PMMA) (pico 15) e metil metacrilato (monômero do PMMA) (pico 1), que são mais voláteis. Estes seis compostos estão representados na Tabela 15. Os espectros de massas dos 11 compostos majoritários estão representados no anexo 4.

Ambas as técnicas, FTIR e GC-MS concordam nos resultados obtidos, onde se sugere que há a formação de compostos provenientes da degradação térmica dos homopolímeros (PS e PMMA) e ainda da interação entre estes. Pela técnica de GC-MS foram tentativamente identificados novos compostos, que não foram encontrados nas degradações dos homopolímeros e pela técnica de FTIR este fato foi confirmado pelo aparecimento de bandas diferentes das encontradas nos homopolímeros, como na região de 1700 a 1400 cm^{-1} , relacionada aos estiramentos C=C e na região de 1050 a 900 cm^{-1} relacionada a estiramento assimétrico C-C-O ou deformação angular no plano C-H e deformação angular simétrica =CH₂. Observa-se que a maior parte das bandas presentes nos homopolímeros são também encontradas no copolímero, isto porque alguns dos compostos majoritários encontrados no copolímeros são característicos dos homopolímeros, como os monômeros, metil metacrilato e estireno.

4.5.4. Influência da temperatura de degradação do copolímero e seus homopolímeros

Avaliou-se a influência da temperatura na degradação térmica do PS considerando-se as temperaturas de 370°C (início da degradação), 448°C (temperatura de máxima degradação) e 490°C (final da degradação). Como foram formados poucos compostos na degradação térmica do PS optou-se por avaliar a influência da temperatura em todos eles. Utilizaram-se as áreas normalizadas dos 26 compostos majoritários para avaliação da influência da temperatura na sua formação. Esses dados estão representados na Tabelas 16.

Capítulo IV – Resultados e Discussão

Tabela 16 – Valores das áreas normalizadas para os compostos voláteis formados durante a degradação térmica do PS a diferentes temperaturas.

| Pico | Compostos Voláteis | Temperatura (°C) | | |
|------|---|------------------|--------|--------|
| | | 370 | 448 | 490 |
| 1 | estireno | 100,00 | 100,00 | 100,00 |
| 2 | o-metil estireno | 0,83 | 0,08 | nd |
| 3 | p-metil estireno | 7,47 | 12,32 | 4,15 |
| 4 | indano | 0,07 | 0,31 | nd |
| 5 | 1,3,5-cicloheptatrieno | 0,73 | 0,35 | nd |
| 6 | propil tolueno | 1,11 | 0,15 | nd |
| 7 | naftaleno | nd | 0,10 | nd |
| 8 | 2-etilideno 1-indeno | nd | 0,52 | nd |
| 9 | 2-metil bifenil | nd | 1,53 | nd |
| 10 | * -metil antraceno | nd | 1,77 | nd |
| 11 | 1,3-difenil propano | 0,21 | 19,43 | 0,23 |
| 12 | * -dimetil antraceno | nd | 5,34 | 0,41 |
| 13 | 1-metil 2-fenil 1-propenil benzeno | 7,19 | 68,78 | 29,38 |
| 14 | 1-buteno 1,3-difenil (dímero) | 3,03 | 79,47 | 51,65 |
| 15 | 1,1-di(p-toluil)etileno | 8,05 | 91,36 | 15,33 |
| 16 | 1-(4-metilfenil) 4-fenil 1,3-butadieno | 5,07 | 48,61 | 9,17 |
| 17 | * -metil fenantreno | 2,62 | 30,72 | 11,54 |
| 18 | * -dimetil fenantreno | 0,25 | 20,76 | 0,83 |
| 19 | 9,10-dimetil 9,10-dihidro antraceno | 8,48 | 90,60 | 32,06 |
| 20 | ** -fenil naftaleno | 0,42 | 20,67 | 9,13 |
| 21 | 9-(2-propenil) antraceno | nd | 3,76 | nd |
| 22 | 1H-indeno 1-fenil metileno | 0,12 | 16,43 | 25,98 |
| 23 | 2-fenil metil naftaleno | 0,12 | 12,13 | 6,36 |
| 24 | m-terfenil | 0,71 | 23,19 | 11,45 |
| 25 | p-terfenil | nd | 1,99 | nd |
| 26 | 1-propeno 3-(2-ciclopentenil) 2-metil 1,1-difenil | nd | 0,43 | nd |

* posição das metilas e ** posição do fenil.

Capítulo IV – Resultados e Discussão

Para a representação dos compostos majoritários através de gráficos, foram escolhidos cinco compostos majoritários em cada uma das diferentes temperaturas. Portanto os compostos escolhidos para este estudo foram: estireno (monômero) (pico 1), p-metil estireno (pico 3), 1-metil 2-fenil 1-propenil benzeno (pico 13), 1-buteno 1,3-difenil (dímero) (pico 14), 1,1-di(p-toluil)etileno (pico 15), 9,10-dimetil 9,10-dihidro antraceno (pico 19) e 1H-indeno 1-fenil metileno (pico 22). O comportamento dos sete compostos majoritários em relação as suas áreas normalizadas em diferentes temperaturas está representado na Figura 41.

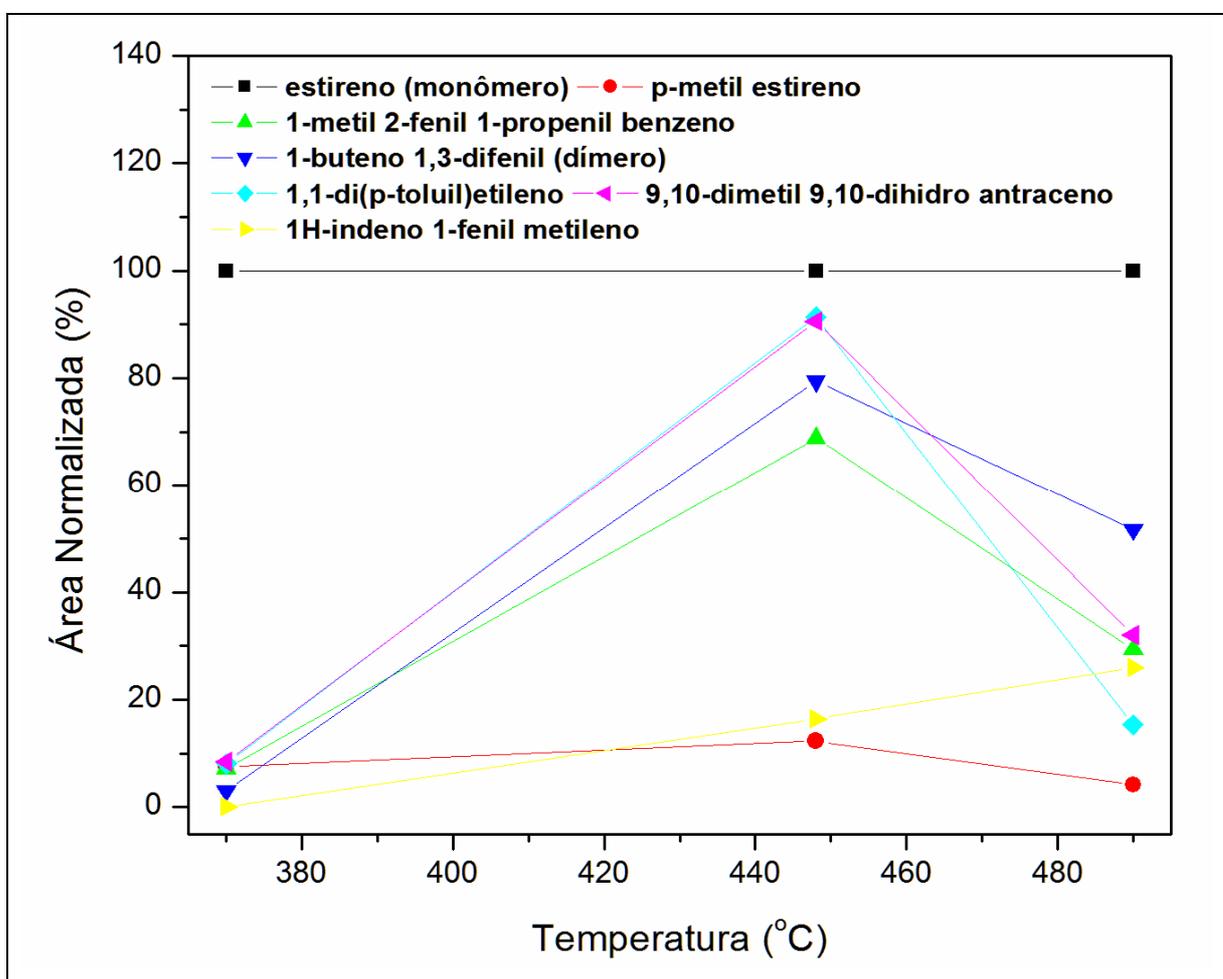


Figura 41 – Influência da temperatura na formação dos sete compostos majoritários da degradação térmica do poli(estireno).

Foi observado que o estireno (monômero) foi o composto majoritário (100%), independente da temperatura de degradação estudada, portanto não devem ocorrer

Capítulo IV – Resultados e Discussão

mudanças muito significativas no mecanismo de degradação com o aumento da temperatura. Os compostos p-metil estireno, 1-metil 2-fenil 1-propenil benzeno, 1-buteno 1,3-difenil, 1,1-di(p-tolil)etileno e 9,10-dimetil 9,10-dihidro antraceno foram formados preferencialmente na temperatura de máxima degradação, 448°C que demonstra ser a temperatura ideal para o estudo da degradação térmica do poli(estireno). A proporção do composto 1H-indeno 1-fenil metileno aumenta com o aumento da temperatura indicando que a sua formação é favorecida em temperaturas acima da temperatura de máxima degradação. Muitos dos compostos identificados foram encontrados com valores de áreas normalizadas menores de 10% em algumas temperaturas estudadas.

Neste estudo, foram gerados 18 compostos a 370°C, aumentando para 26 a 448°C e diminuindo para 15 a 490°C, sugerindo que o mecanismo de degradação é semelhante para todas as temperaturas estudadas, visto que, não são formados novos compostos na temperatura acima da de máxima degradação.

A degradação térmica do poli(metil metacrilato) (PMMA) foi avaliada nas temperaturas de degradação, de 320°C (início da degradação), 388°C (temperatura de máxima degradação) e 450°C (final da degradação). Como foram formados muitos compostos optou-se por avaliar a influência da temperatura somente nos 20 compostos majoritários formados a 388°C, que estão representados na Tabela 17.

Considerando as áreas normalizadas foram escolhidos os cinco compostos majoritários em cada uma das diferentes temperaturas para uma análise mais detalhada quanto à formação destes. Estes compostos foram: metil metacrilato (monômero) (pico 1), oct-1-en-4-il acetato (pico 2), dimetil 2-metil enesuccinato (pico 12), dimetil ciclopentano-1,2-dicarboxilato (pico 17), dimetil ciclopent-1-eno-1,2-dicarboxilato (pico 20), dimetil ciclohex-3-eno-1,2-dicarboxilato (pico 24), dietil 4-((etoxicarbonil)metileno)heptanodioato (pico 37) e dietil 3-(2-metil prop-1-enil) ciclopropano 1,2-dicarboxilato (pico 38). O comportamento dos oito compostos majoritários em relação às suas áreas normalizadas em diferentes temperaturas está representado na Figura 42.

De acordo com o perfil das curvas, observa-se que o composto majoritário formado foi diferente em cada uma das três temperaturas. Na primeira temperatura o

Capítulo IV – Resultados e Discussão

Tabela 17 – Valores das áreas normalizadas para os compostos voláteis formados durante a degradação térmica do PMMA a diferentes temperaturas.

| Pico | Compostos Voláteis | Temperatura (°C) | | |
|------|---|------------------|--------|--------|
| | | 320 | 388 | 450 |
| 1 | metil metacrilato | 83,78 | 86,74 | 100,00 |
| 2 | oct-1-en-4-il acetato | 13,20 | 59,46 | 44,45 |
| 12 | dimetil 2-metil enesuccinato | 100,00 | 49,70 | 29,85 |
| 17 | dimetil ciclopentano-1,2-dicarboxilato | 23,01 | 15,81 | 22,20 |
| 20 | dimetil ciclopent-1-eno-1,2-dicarboxilato | 59,75 | 35,15 | 41,02 |
| 22 | dimetil 2-metil-3-metileno hexanodioato | 15,48 | 11,96 | 15,09 |
| 24 | dimetil ciclohex-3-eno-1,2-dicarboxilato | 9,75 | 20,72 | 78,68 |
| 25 | 2-metoxi etil 2-hidroxi-2-fenil acetato | 7,35 | 9,63 | 34,08 |
| 26 | etil 2-hidroxi-2-fenil acetato | 3,93 | 5,01 | 3,92 |
| 27 | dimetil 2-metil pentanodioato | 1,76 | 3,57 | 6,72 |
| 28 | dimetil 3,4,5-trimetil ciclohex-4-eno 1,2-dicarboxilato | 9,31 | 8,46 | 8,61 |
| 29 | 6-(5-metoxi furan-2-il)-6-metil heptan-2-ona | 16,05 | 11,35 | 11,94 |
| 30 | benzil 2-hidroxi-2-fenilacetato | 6,41 | 4,61 | 2,11 |
| 31 | etil 2-hidroxi-2-fenil acetato | 4,18 | 6,60 | 4,82 |
| 33 | (2E,6E)-dimetil 2,6-dimetil octa-2,6-dienodioato | 3,01 | 6,52 | 1,96 |
| 35 | 3-hidroxi-3-fenil ácido pentanóico | 3,04 | 5,66 | 4,85 |
| 37 | dietil 4-((etoxicarbonil)metileno)heptanodioato | 60,40 | 100,00 | 73,62 |
| 38 | dietil 3-(2-metil prop-1-enil) ciclopropano 1,2-dicarboxilato | 13,76 | 46,42 | 46,84 |
| 39 | heneicosano | 8,09 | 12,53 | 9,51 |
| 40 | undecil dodecanoato | 1,37 | 3,39 | 1,60 |

composto majoritário formado foi o dimetil 2-metil enesuccinato (158 g.mol^{-1}) (pico 12) seguido de uma grande quantidade de metil metacrilato (monômero) ($\approx 84\%$). Na segunda temperatura ou temperatura de máxima degradação o composto majoritário foi dietil 4-((etoxicarbonil)metileno)heptanodioato (300 g.mol^{-1}) (pico 37) seguido de uma proporção ainda maior de metil metacrilato do que na primeira temperatura ($\approx 87\%$). Na última temperatura de degradação o composto majoritário formado foi

Capítulo IV – Resultados e Discussão

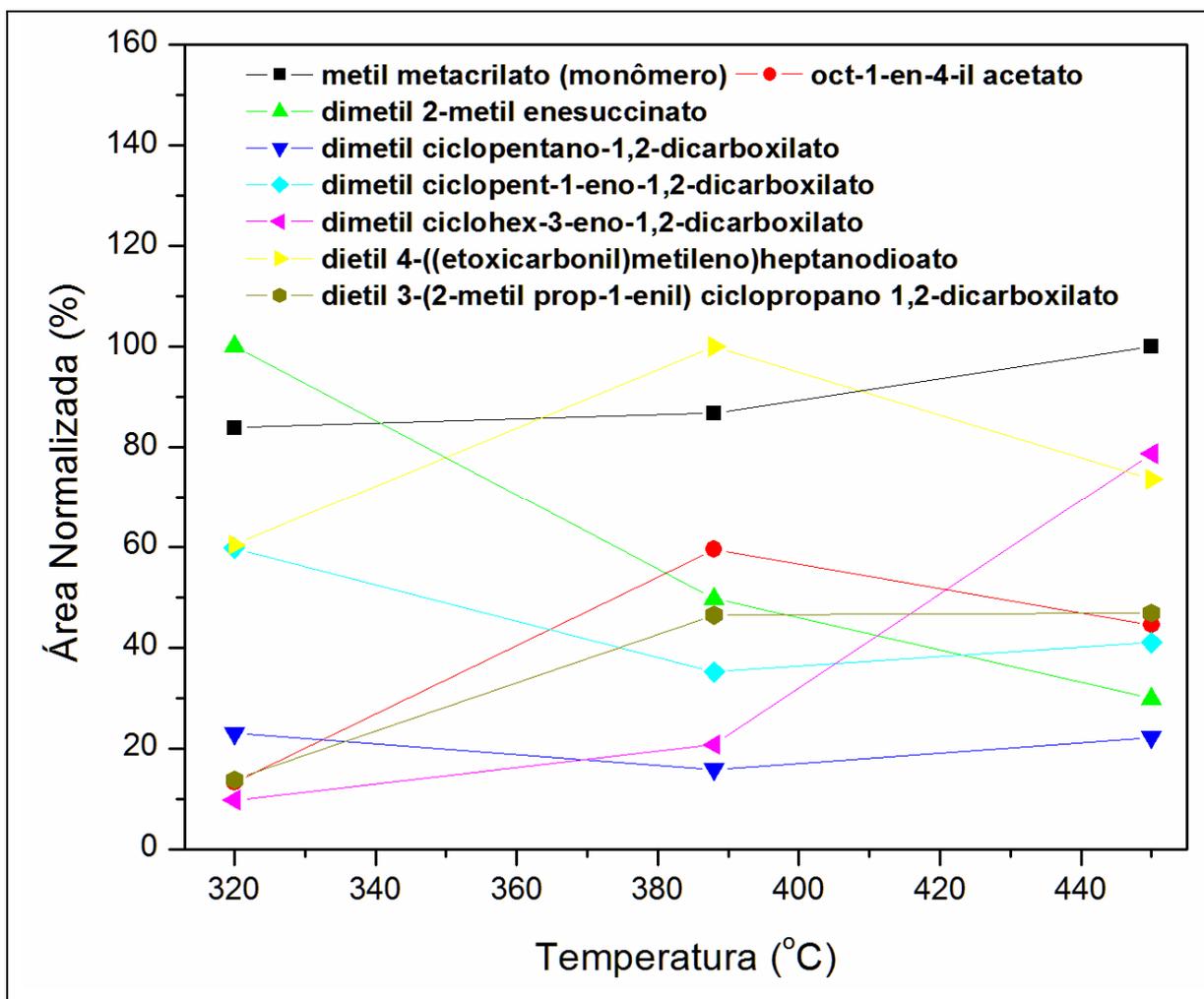


Figura 42 – Influência da temperatura na formação dos oito compostos majoritários da degradação térmica do poli(metil metacrilato).

justamente o metil metacrilato (monômero). Provavelmente isso ocorre porque no início da degradação formam-se os compostos com menor massa molecular já que ainda não está na temperatura de máxima degradação. Já na segunda temperatura (temperatura ideal de degradação) formam-se todos os compostos e uma maior quantidade de monômero. Na última temperatura a geração do monômero é ainda maior provavelmente porque os próprios compostos anteriormente formados degradam formando o metil metacrilato.

Pode-se observar ainda na Figura 42 que este polímero apresenta um mecanismo de degradação muito complexo porque os compostos não seguem um mesmo comportamento, o que pode ser explicado com base no CO gerado durante

Capítulo IV – Resultados e Discussão

a degradação. (A formação de CO foi observada nas análises de FTIR na região de 2500-2000 cm^{-1} . Esta região do FTIR não foi colocada nas nossas Figuras porque no início das análises a banda do CO era negativa, demonstrando problemas no equipamento, porém com o aumento da temperatura observou-se nitidamente a formação deste). O CO é um eletrófilo e, portanto pode reagir com qualquer radical presente. Os compostos metil metacrilato, oct-1-en-4-il acetato, dimetil ciclohex-3-eno-1,2-dicarboxilato e dietil 3-(2-metil prop-1-enil) ciclopropano 1,2-dicarboxilato aumentam proporcionalmente com o aumento da temperatura enquanto que o dimetil 2-metil enesuccinato diminui. Os compostos oct-1-en-4-il acetato e dietil 4-((etoxicarbonil)metileno)heptanodioato são formados em maior proporção na temperatura de máxima degradação enquanto que os compostos dimetil ciclopentano-1,2-dicarboxilato e dimetil ciclopent-1-eno-1,2-dicarboxilato apresentam o comportamento inverso. Poucos dos compostos identificados foram encontrados com valores de áreas normalizadas menores de 10% nas temperaturas estudadas.

Na avaliação da influência da temperatura na degradação térmica do PS-b-PMMA foram utilizadas cinco temperaturas de degradação: 242°C (início da degradação), 373°C (primeira perda de massa), 387°C (temperatura na qual ocorre uma pequena separação entre as duas degradações), 403°C (segunda perda de massa) e 427°C (final da degradação). Entre os compostos formados na degradação térmica do PS-b-PMMA, foram utilizados os 25 majoritários formados a 373°C (temperatura onde formou-se o maior número de compostos), para a análise desejada. Na Tabela 18 estão relacionados os 25 compostos com as respectivas áreas normalizadas.

A primeira temperatura escolhida para este estudo (242°C), apresentou um comportamento diferente dos demais. Observou-se a formação de apenas 20 compostos, dos quais 9 aparecem somente nesta temperatura (Tabela 19).

Foram ainda identificados 76, 71, 75 e 72 compostos nas temperaturas 373°C, 387°C, 403°C e 427°C, respectivamente. Dentre os compostos formados muitos foram encontrados também nos homopolímeros e como esperado ocorreu uma variação destes com a variação da temperatura. Na primeira temperatura de degradação (242°C) formaram-se 3 compostos provenientes do PMMA e 1

Capítulo IV – Resultados e Discussão

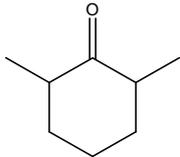
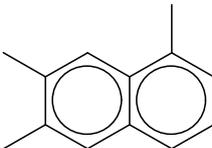
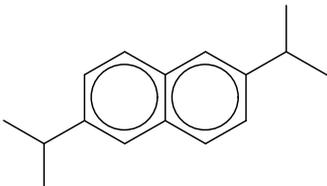
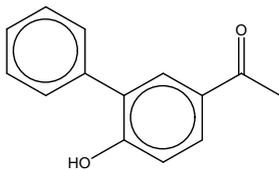
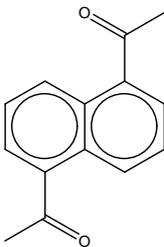
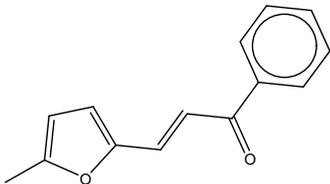
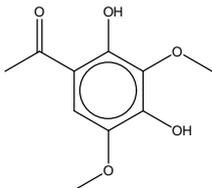
Tabela 18 – Valores das áreas normalizadas para os compostos voláteis formados durante a degradação térmica do PS-b-PMMA a diferentes temperaturas.

| Pico | Compostos Voláteis | Temperatura (°C) | | | | |
|------|--|------------------|-------|-------|-------|-------|
| | | 242 | 373 | 387 | 403 | 427 |
| 1 | metil metacrilato | 100 | 2,59 | 1,81 | 6,26 | 2,34 |
| 2 | estireno | nd | 40,84 | 33,51 | 25,08 | 55,79 |
| 6 | acetofenona | 18,47 | 100 | 100 | 100 | 56,44 |
| 7 | p-metil estireno | 0,32 | 22,43 | 19,13 | 16,74 | 25,5 |
| 11 | fenil metanol | nd | 3,33 | 1,09 | 0,71 | 1,13 |
| 12 | 1,3,5-cicloheptatrieno | nd | 8,19 | 6,66 | 6,72 | 13,93 |
| 14 | 2-hidroxi 1-fenil etanona | 3,61 | 24,13 | 23,29 | 21,09 | 20,85 |
| 15 | metil benzoato | 11,16 | 4,55 | 4,82 | 6,7 | 9,08 |
| 16 | 2-fenil propanal | 3,13 | 7,05 | 5,72 | 6,23 | 7,77 |
| 25 | indanona | 2,99 | 98,65 | 81,12 | 69,25 | 100 |
| 26 | 4-metil 1-fenil hex-5-en-3-ol | nd | 2,63 | 1,13 | 1,49 | 1,37 |
| 30 | ** -naftalenol | nd | 7,96 | 5,76 | 5,16 | 7,89 |
| 31 | 3-fenil furano | nd | 4,3 | 3,76 | 3,36 | 4,64 |
| 32 | 2-fenil prop-2-en-1-ol | nd | 12,67 | 5,69 | 4,45 | 12,97 |
| 43 | metil 2-(4-(but-3-em-2-il) fenil) propanoato | nd | 6,36 | 2,35 | 3,09 | 8,77 |
| 52 | 1,3-difenil propano | nd | 2,73 | 0,61 | 0,67 | 7,17 |
| 54 | 4,5-difenil pent-1-eno | nd | 13,26 | 5,99 | 6,2 | 13,44 |
| 55 | * -metil 9H-fluoreno | nd | 4,83 | 2,59 | 2,86 | 5,1 |
| 56 | 1,2-difenil ciclopropano | nd | 9,55 | 3,45 | 3,35 | 15,93 |
| 59 | 3-fenil propil butirato | nd | 3,74 | 0,72 | 0,66 | 1,79 |
| 60 | 1,3-difenil propan-1-ona | nd | 5,39 | 1,16 | 1,33 | 2,93 |
| 64 | 2-propen-1-ona 1,3 difenil | nd | 13,91 | 2,77 | 3,33 | 8,4 |
| 65 | 2-buten-1-ona 1,3-difenil | nd | 7,07 | 1,04 | 1 | 1,77 |
| 66 | 2,5-difenil furan | nd | 2,95 | 0,3 | 0,42 | 0,26 |
| 67 | 10 propil antraceno | nd | 15,42 | 1,38 | 2,79 | 6,58 |
| 71 | 2-fenil metil naftaleno | nd | 2,87 | 0,57 | 1,23 | 5,9 |
| 73 | m-terfenil | nd | 3,8 | 0,59 | 1,03 | 5,18 |

* posição das metilas, ** posição da hidroxila.

Capítulo IV – Resultados e Discussão

Tabela 19 – Compostos encontrados apenas na degradação térmica do PS-b-PMMA a 242°C.

| Picos | t _R (min) | Nome | Estrutura | S | R |
|-------|-------------------------|--|--|-----|-----|
| 1 | 12,68 | 2,6-dimetil ciclohexanona |  | 633 | 633 |
| 2 | 29,83 | hexadecano |  | 802 | 802 |
| 3 | 30,74 | 1,6,7-trimetil naftaleno |  | 692 | 754 |
| 4 | 32,93 | 9-hexadecen- 1ol |  | 793 | 803 |
| 5 | 35,19 | 2,6-di- isopropil naftaleno |  | 861 | 868 |
| 6 | 35,34 | 3-fenil 4- hidroxi acetofenona |  | 847 | 953 |
| 7 | 36,28 | 1,5-diacetil naftaleno |  | 874 | 874 |
| 8 | 36,46 | 3-(5-metil 2- fúril) 1-fenil acrolein |  | 686 | 879 |
| 9 | 36,59 | 1-(2,4- dihidroxi 3,5- dimetoxifenil) etanona |  | 870 | 870 |

Capítulo IV – Resultados e Discussão

composto proveniente da degradação do PS, já no restante das temperaturas estudadas formaram-se o mesmo número de compostos provenientes da degradação dos homopolímeros, 14 do PS e 3 do PMMA. Através destes resultados pode-se observar que não houve a predominância de compostos provenientes do PMMA e do PS na primeira e segunda temperatura de degradação, respectivamente. Este comportamento pode ser explicado pela curva termogravimétrica do copolímero, onde não é possível observar as duas perdas de massa. No entanto um indicativo da presença de duas etapas pode ser observado através da derivada da curva e mesmo assim não existe uma separação completa (Figura 28).

O comportamento dos compostos majoritários está representado nas Figuras 43 e 44.

Observa-se que o composto majoritário nas principais temperaturas de degradação é a acetofenona. No início da degradação (242°C) foi gerado com menos de 20% (provavelmente porque primeiramente são gerados os compostos mais voláteis) e no final da degradação foi gerado em aproximadamente 60% (provavelmente porque a própria acetofenona deve estar se degradando termicamente e gerando compostos menores). O segundo composto majoritário (indanona) presente somente no copolímero, demonstra uma predominância maior na primeira etapa da degradação comprovando que desde a primeira etapa já ocorre a quebra da cadeia preferencialmente na ligação entre os dois polímeros.

O estireno e o p-metil estireno apresentaram exatamente o mesmo comportamento com o aumento da temperatura de degradação. Esperava-se que o comportamento fosse o inverso, maior proporção na segunda etapa de degradação, porém observa-se ainda que acima de 403°C a proporção aumenta, comportando-se como o PS puro onde a temperatura de máxima degradação é de 448°C. O composto 2-hidroxi 1-fenil etanona apresentou-se praticamente constante após o início da degradação, indicando que este não se degrada com o aumento da temperatura.

Capítulo IV – Resultados e Discussão

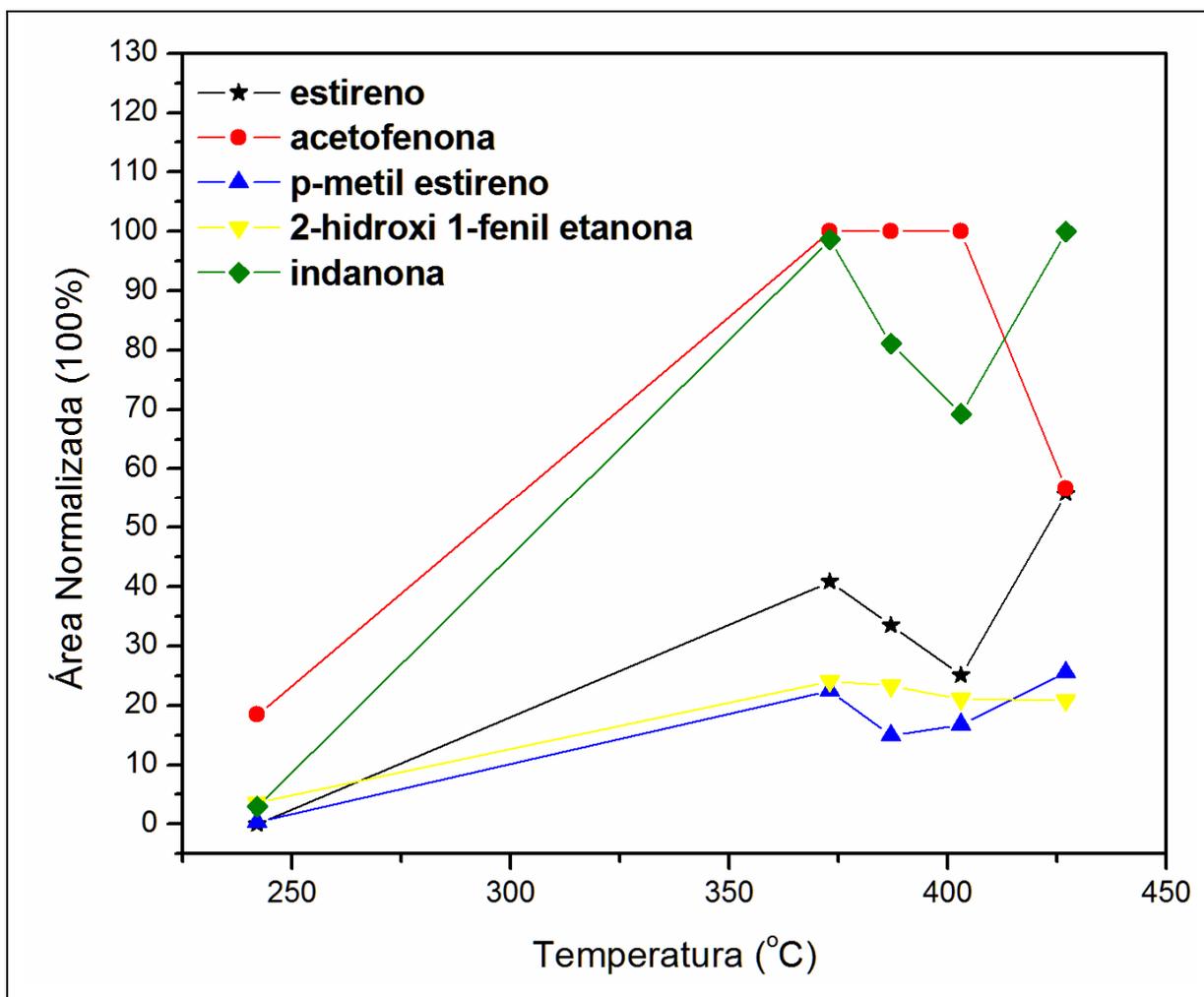


Figura 43 – Influência da temperatura na formação dos cinco compostos majoritários da degradação térmica do poli(estireno)-co-poli(metil metacrilato).

Pode-se observar na Figura 44 que o composto majoritário no início da degradação térmica é o metil metacrilato (monômero do PMMA) indicando que o mecanismo de degradação do copolímero é iniciado pela perda do monômero do PMMA. A proporção do monômero diminui e somente aumenta na segunda perda de massa provavelmente porque nesta etapa ocorre a degradação de compostos maiores provenientes do bloco do PMMA. Pode-se observar que os três compostos majoritários na primeira perda de massa, 4,5-difenil pent-1-eno, 2-propen-1-ona 1,3-difenil e 10-propil antraceno apresentam o mesmo perfil, onde há um ápice em 373°C, são os compostos menos voláteis, com massas moleculares maiores o que é facilmente explicado por ser o início da degradação. O composto 1,3,5-heptatrieno

Capítulo IV – Resultados e Discussão

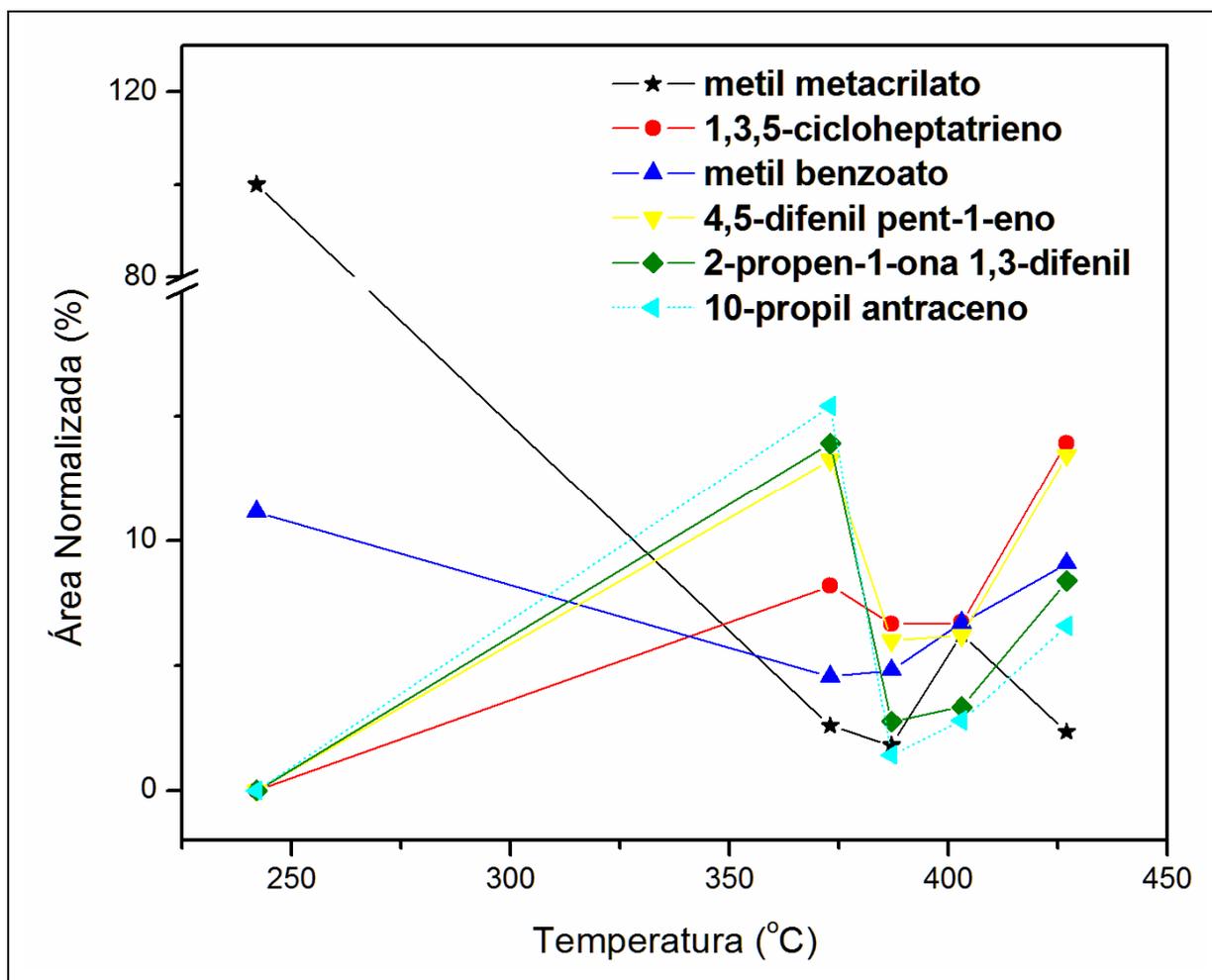


Figura 44 – Influência da temperatura na formação dos próximos seis compostos majoritários da degradação térmica do poli(estireno)-co-poli(metil metacrilato) obtidos em 373 e 403°C.

apresentou exatamente o mesmo comportamento do estireno e do p-metil estireno. Este comportamento era esperado porque são encontrados na degradação térmica do homopolímero PS, ou seja, são provenientes da degradação do bloco do PS no copolímero.

4.5.5. Estudo dos parâmetros cinéticos

Para o cálculo dos parâmetros cinéticos aplicando-se o método de Ozawa utilizou-se os dados das curvas termogravimétricas obtidas com diferentes taxas de

Capítulo IV – Resultados e Discussão

aquecimento, 2,5 , 10 e 20 °C min⁻¹ para o copolímero e 5, 10 e 20°C min⁻¹ para os homopolímeros, poli(estireno) e poli(metil metacrilato).

Através das três curvas termogravimétricas do PS (Figura 45) escolheram-se 10 valores de frações de massa e suas respectivas temperaturas, para a construção do gráfico do log da taxa de aquecimento versus o inverso da temperatura (de acordo com a equação de Arrhenius), no qual com o valor do coeficiente angular calcula-se a energia de ativação (Figura 46). Os valores de energia de ativação (Ea) obtidos pela aplicação do método de Ozawa estão apresentados na Tabela 20. A média da Ea referente à degradação foi de 148,01 kJ mol⁻¹, sem variações significativas para diferentes frações de massa. Esse valor está de acordo com os valores encontrados na literatura onde, Kuroki, *et al.*, 1982, determinaram o valor de Ea de 152 kJ mol⁻¹, Kokta, *et al.*, 1973, determinaram o valor de Ea de 100-140 kJ mol⁻¹, Risby, *et al.*, 1982, determinaram o valor de Ea de 176 kJ mol⁻¹ e Wu, *et al.*, 1993 determinaram o valor de Ea de 173 kJ mol⁻¹.

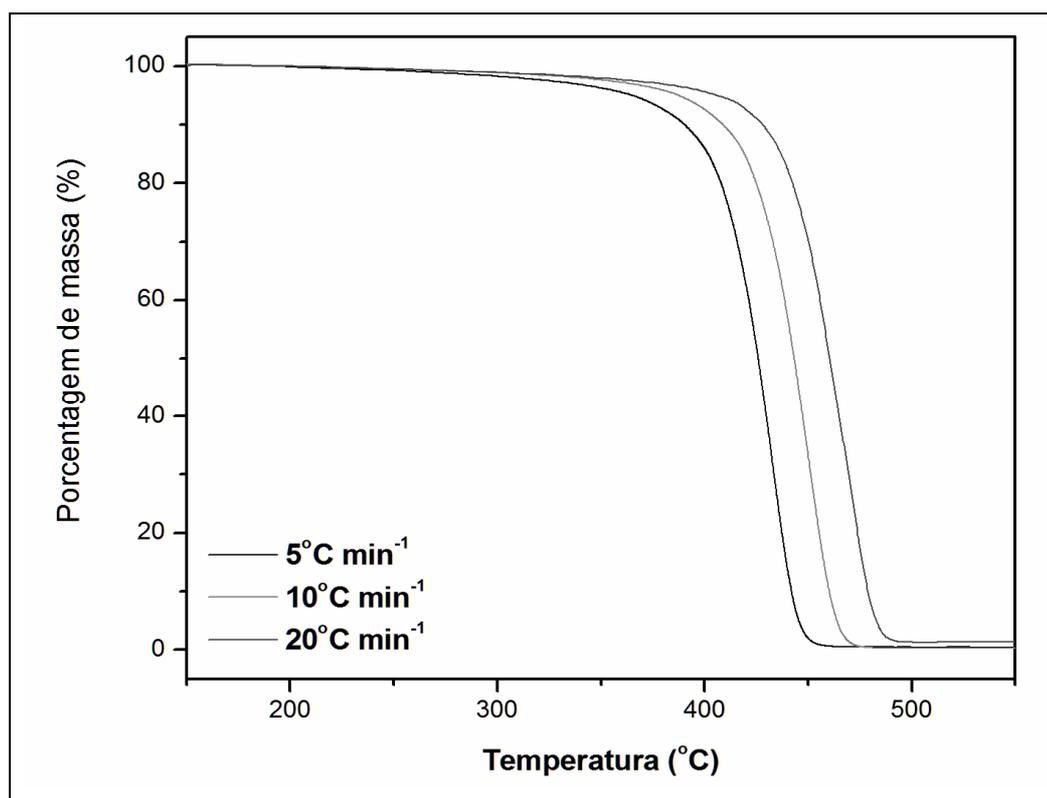


Figura 45 – Curvas termogravimétricas do PS obtidas com taxas de aquecimento de 5, 10 e 20°C min⁻¹ em N₂.

Capítulo IV – Resultados e Discussão

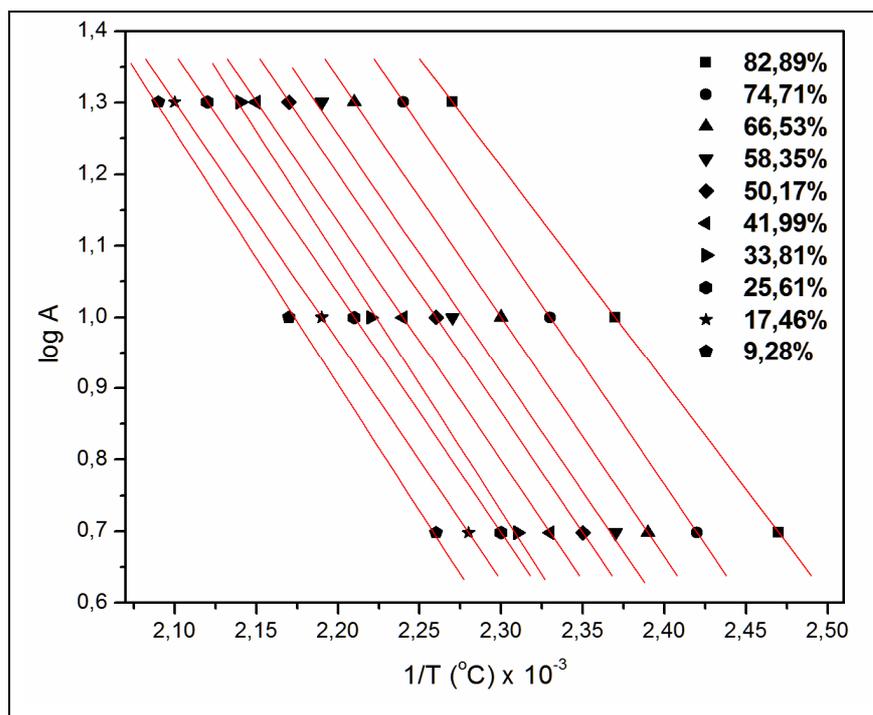


Figura 46 – Dados utilizados para a determinação dos valores de energia de ativação do PS.

Tabela 20 - Tabela de valores de Energia de ativação na correspondente perda de massa do PS fornecido pelo gráfico de Ozawa.

| Porcentagem de massa (%) | Ea (kJ mol ⁻¹) |
|--------------------------|----------------------------|
| 82,89 | 138,74 |
| 74,71 | 145,76 |
| 66,53 | 148,08 |
| 58,35 | 149,81 |
| 50,17 | 150,81 |
| 41,99 | 150,29 |
| 33,81 | 148,30 |
| 25,61 | 147,69 |
| 17,46 | 148,64 |
| 9,28 | 151,97 |
| média | 148,01 |

Capítulo IV – Resultados e Discussão

O valor de energia de ativação encontrado é maior que 100 kJ mol^{-1} e portanto não há a presença de ligações fracas. Este valor pode ser explicado em termos de mecanismo de degradação do PS, porque ocorre a perda do H que está ligado a um carbono terciário (ligado ao anel aromático) e, portanto será estabilizado pela ressonância.

Através do software TGA50 utilizando o método de Ozawa foi possível estimar a ordem de reação 0,1 (aproximadamente zero) e o fator pré-exponencial $1,33 \cdot 10^{10} \text{ min}^{-1}$ envolvidos na degradação do poli(estireno). Esse valor de ordem de reação indica que o mecanismo de degradação do PS não depende do tempo de reação e não depende da concentração dos reagentes. Pode-se notar esse comportamento através da Tabela 21 onde verificam-se ao longo da degradação do PS que os valores de energia de ativação são praticamente constantes.

O mesmo procedimento foi utilizado para determinar os parâmetros cinéticos do poli(metil metacrilato) (Figuras 47 e 48).

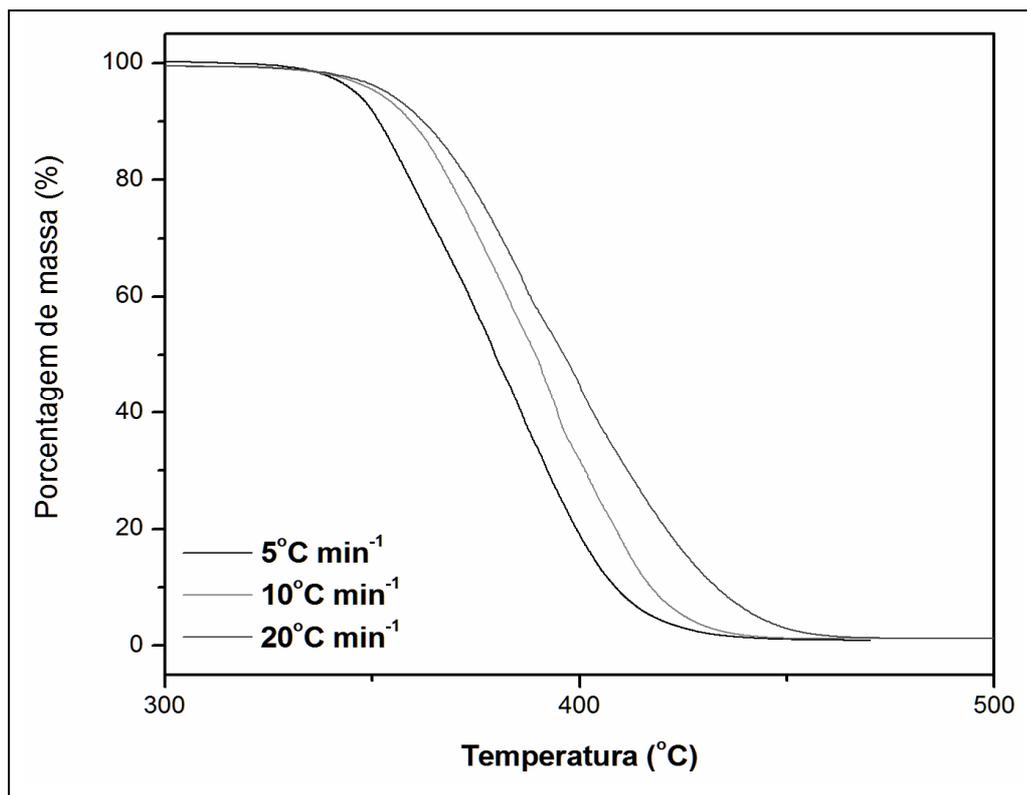


Figura 47 – Curvas termogravimétricas do PMMA obtidas com taxas de aquecimento de 5, 10 e $20^\circ\text{C min}^{-1}$ em N_2 .

Capítulo IV – Resultados e Discussão

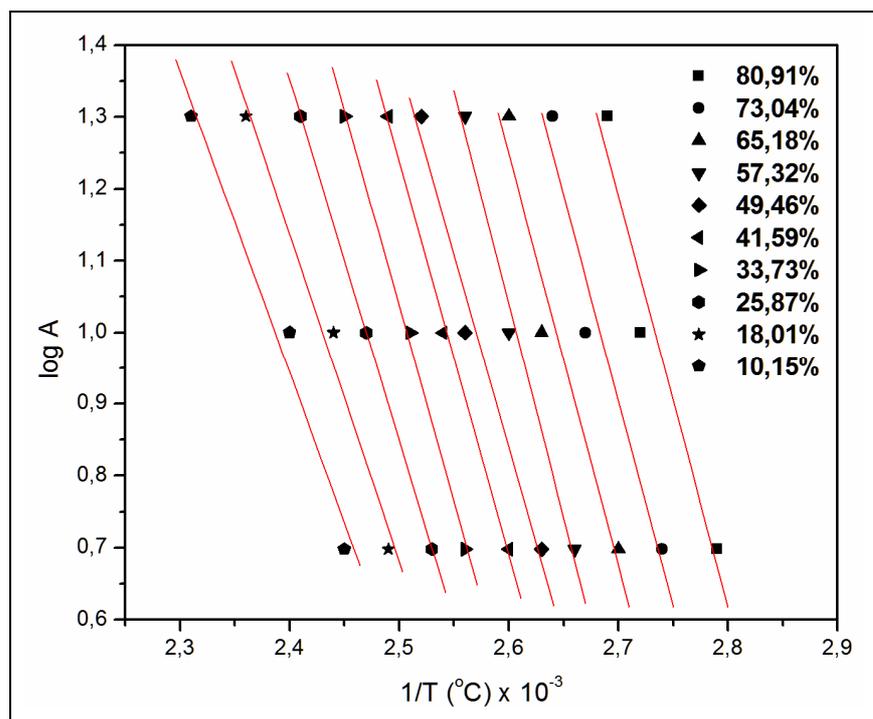


Figura 48 – Dados utilizados para a determinação dos valores de energia de ativação do PMMA.

Os valores de energia de ativação (E_a) obtidos pela aplicação do método de Ozawa estão apresentados na Tabela 21. A média da E_a referente à degradação foi de $272,54 \text{ kJ mol}^{-1}$, com algumas variações de valores para diferentes frações de massa. O valor de energia de ativação obtido é relativamente alto, o que é aceitável porque deverá ocorrer a quebra de ligações C-C o que requer valores de energia de ativação altos. Esse valor está de acordo com os valores encontrados na literatura, Kashiwagi, e colaboradores (1989) que determinaram um valor de energia de ativação de 265 kJ mol^{-1} para o PMMA. Este valor de energia de ativação maior sugere uma maior estabilidade do PMMA em relação ao PS. Portanto para que ocorra a degradação do PMMA deverá ser utilizada uma energia maior do que na degradação do PS.

Embora o mecanismo de degradação do PMMA seja bastante conhecido existe uma grande variação nos parâmetros cinéticos encontrados na literatura. Conforme descrito anteriormente por Holland e colaboradores (2002), as

Capítulo IV – Resultados e Discussão

características estruturais do PMMA e as condições experimentais utilizadas, são os fatores responsáveis por esta variação.

Tabela 21 - Tabela de valores de Energia de ativação na correspondente perda de massa do PMMA fornecido pelo gráfico de Ozawa.

| Porcentagem de massa (%) | Ea (kJ mol ⁻¹) |
|--------------------------|----------------------------|
| 80,91 | 284,65 |
| 73,04 | 291,92 |
| 65,18 | 297,84 |
| 57,32 | 291,28 |
| 49,46 | 281,03 |
| 41,59 | 291,22 |
| 33,73 | 270,70 |
| 25,87 | 251,00 |
| 18,01 | 238,16 |
| 10,15 | 227,56 |
| média | 272,54 |

Através do software TGA50 utilizando o método de Ozawa foi possível estimar uma ordem de reação igual a 1 e o fator pré-exponencial de $9,84 \cdot 10^{21} \text{ min}^{-1}$ envolvidos na degradação térmica do poli(metil metacrilato). Portanto o poli(metil metacrilato) é diretamente dependente do tempo de degradação ou da concentração dos reagentes. Observa-se na Tabela 22 acima que o PMMA apresenta valores de energia de ativação muito próximos até aproximadamente 55% de decomposição, após esta etapa ocorre uma variação significativa nos valores, ou seja, a partir desta etapa passa a ter uma dependência do tempo de degradação ou da concentração dos reagentes.

Através do mesmo procedimento, método de Ozawa (Figuras 49 e 50) foram determinados os parâmetros cinéticos para o PS-b-PMMA. Os valores de energia de ativação (Ea) obtidos estão apresentados na Tabela 22. A média da Ea referente a degradação foi de $186,01 \text{ kJ mol}^{-1}$, valor intermediário entre os valores de Ea do PS e do PMMA.

Capítulo IV – Resultados e Discussão

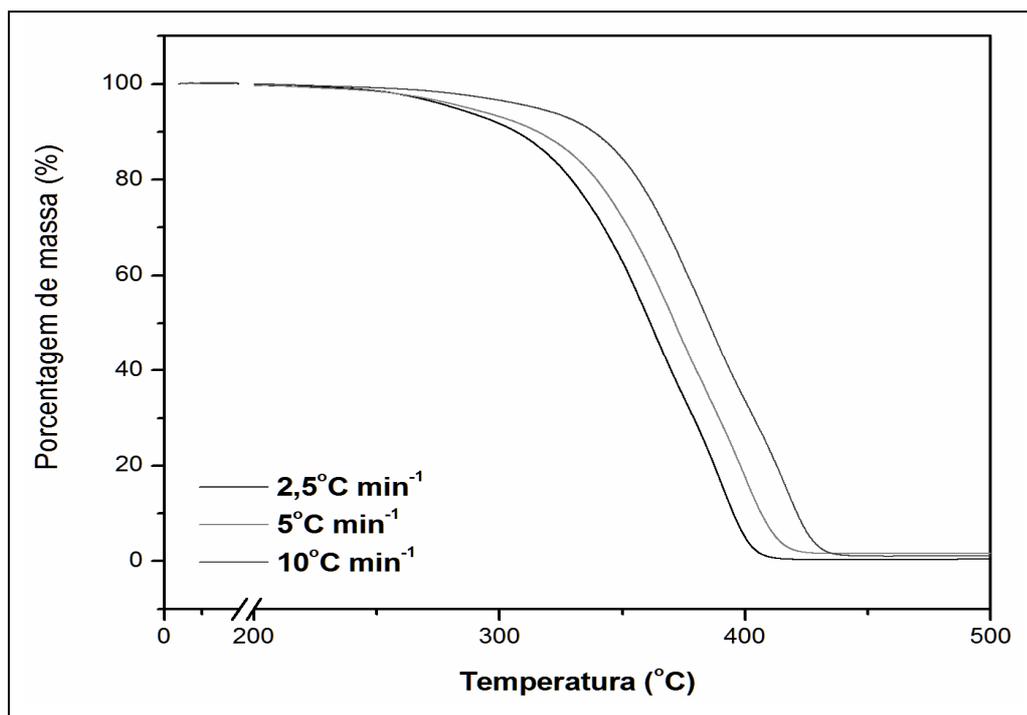


Figura 49 – Curvas termogravimétricas do PS-b-PMMA obtidas com taxas de aquecimento de 2,5, 5 e 10°C min⁻¹ em N₂.

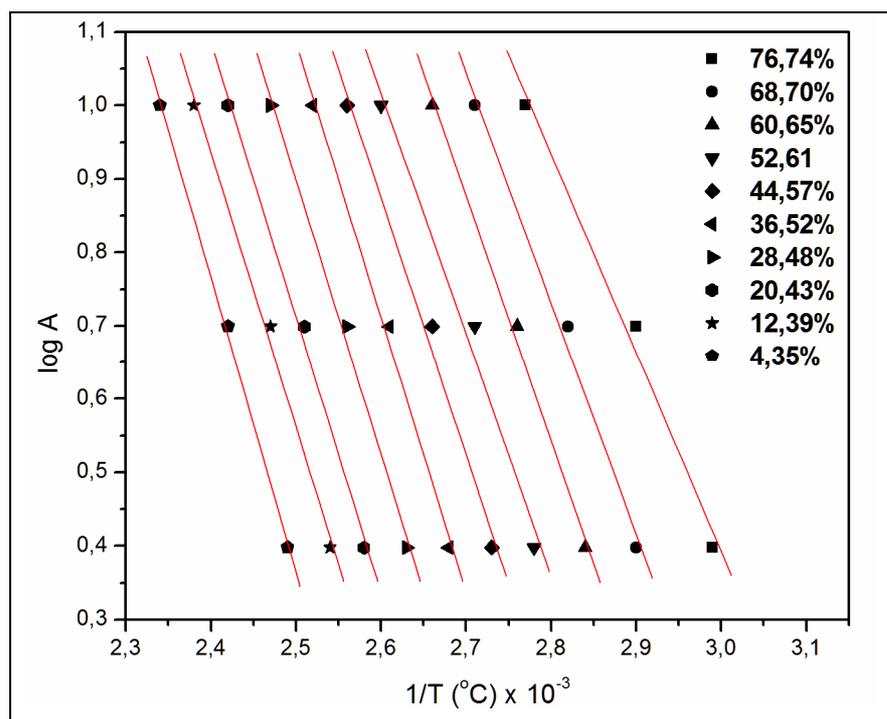


Figura 50 – Dados utilizados para a determinação dos valores de energia de ativação do PS-b-PMMA.

Capítulo IV – Resultados e Discussão

Através do software TGA50 utilizando o método de Ozawa foi possível estimar a ordem de reação 0,7 e o fator pré-exponencial de $3,77 \cdot 10^{13} \text{ min}^{-1}$ envolvidos na degradação do poli(estireno)-co-poli(metil metacrilato). Este valor era esperado já que o PS e o PMMA apresentaram ordem de reação 0 e 1, respectivamente. Este valor indica que o copolímero sofre influência parcial do tempo ou da concentração dos reagentes no mecanismo de degradação.

Novamente pôde-se explicar este valor de ordem de reação com os resultados da variação da energia de ativação *versus* a fração de degradação, apresentados na Tabela 22. Percebe-se um comportamento inverso ao PMMA, onde há uma pequena variação nos valores de energia de ativação no início da degradação, mostrando uma dependência parcial do tempo ou da concentração no mecanismo de degradação e a partir de 45% de degradação tende a manter os valores de energia de ativação constantes. Portanto parece sofrer influência do tempo de reação ou da concentração dos reagentes mais acentuadamente no início da degradação.

Tabela 22 - Tabela de valores de Energia de ativação na correspondente perda de massa do PS-b-PMMA fornecido pelo gráfico de Ozawa.

| Porcentagem de massa (%) | Ea (kJ mol ⁻¹) |
|--------------------------|----------------------------|
| 76,74 | 156,00 |
| 68,70 | 171,69 |
| 60,65 | 183,16 |
| 52,61 | 188,60 |
| 44,57 | 192,70 |
| 36,52 | 194,09 |
| 28,48 | 194,14 |
| 20,43 | 193,10 |
| 12,39 | 193,59 |
| 4,35 | 193,07 |
| média | 186,01 |

Capítulo IV – Resultados e Discussão

É importante ressaltar que trata-se de um sistema consideravelmente complexo, sem uma estrutura bem definida, pois estão presentes cadeias de diferentes comprimentos, ramificações e insaturações. Como consequência, torna-se difícil analisar com clareza o significado da magnitude dos parâmetros cinéticos obtidos, servindo, no entanto, para análise comparativa de determinadas reações.

Pode-se ainda avaliar a estabilidade térmica do copolímero analisando-se a variação da energia de ativação com a variação da fração de massa obtida pelo método de Ozawa (Figura 51). Percebe-se que o PS apresenta praticamente valores constantes de energia de ativação confirmando a ordem de reação zero, para este sistema. O PMMA por outro lado apresenta um comportamento totalmente diferente do PS, onde mantém os valores de energia de ativação praticamente constantes somente até 60% de degradação, a partir desta etapa os valores de E_a diminuem aproximadamente 60 kJ mol^{-1} . O copolímero por outro lado parece comportar-se de forma inversa ao PMMA, onde possui uma pequena variação nos valores de energia de ativação no início da degradação, mostrando uma dependência parcial do tempo ou da concentração dos reagentes no mecanismo de degradação e a partir de 45% de degradação tende a manter os valores de energia de ativação constantes.

4.6. Proposta de mecanismos de degradação térmica do PS-b-PMMA

Considerando que não existem na literatura informações referentes ao mecanismo de degradação térmica do PS-b-PMMA, a proposta de mecanismo de degradação do copolímero foi sugerida considerando-se os mecanismos propostos para a degradação térmica do PS e do PMMA. Para o PS o processo de degradação envolve a perda do monômero, transferência intramolecular e intermolecular de hidrogênio. Tem sido proposta a formação de alcanos, alcenos e dienos na cadeia principal, mudando apenas a quantidade de grupos fenílicos presentes. Como o estireno geralmente é o principal composto formado, propõe-se que o mecanismo de degradação é governado pela despolimerização radicalar, através da quebra aleatória da cadeia (Cameron, *et al.*, 1968, Faravelli, *et al.*, 2001, Dong, *et al.*, 2001). O PS forma um radical terciário da dissociação homolítica da ligação C-H (que ocorre em condições de pirólise) de alguns carbonos terciários e como esse é ligado

Capítulo IV – Resultados e Discussão

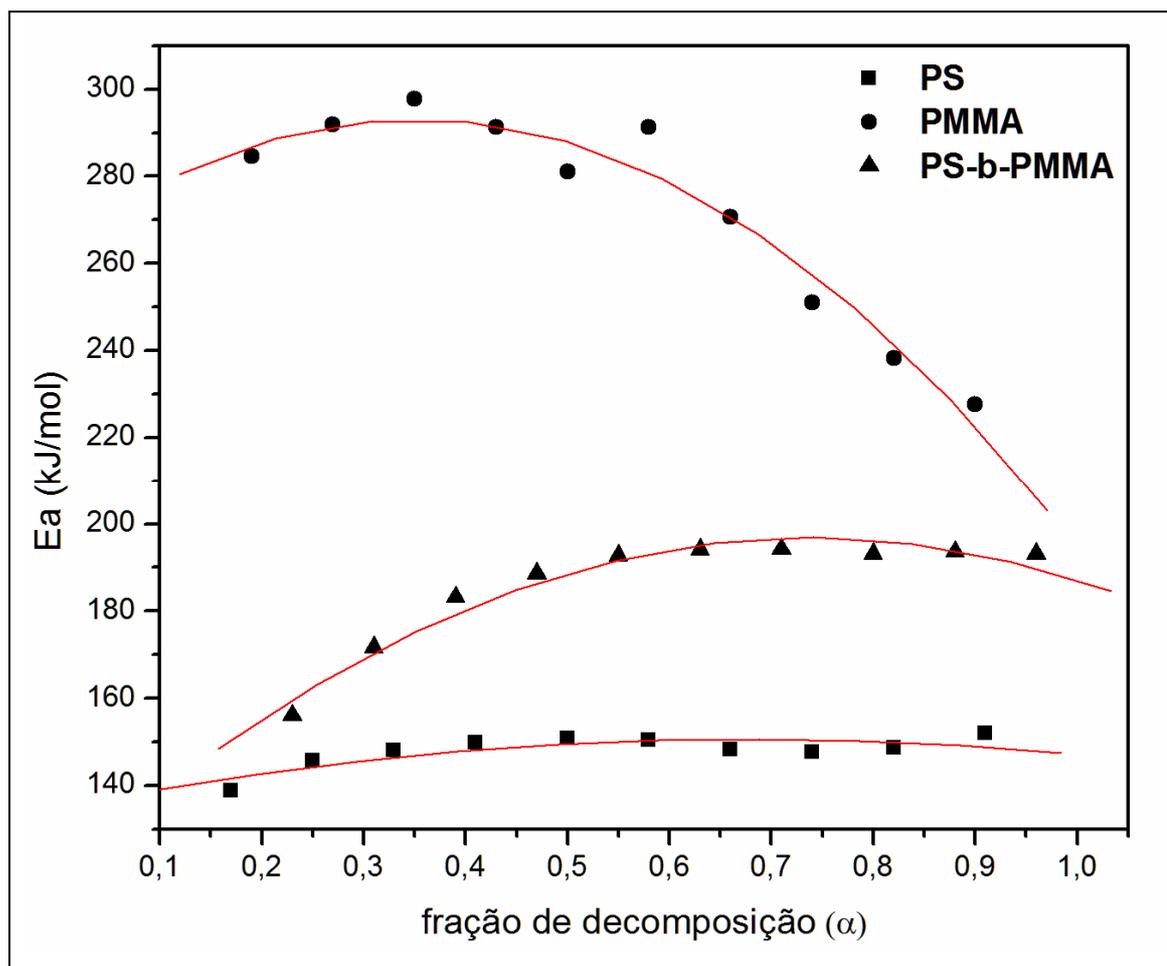


Figura 51 – Variação da energia de ativação com a fração de decomposição do copolímero em relação aos homopolímeros, comparando os valores de energia de ativação obtidos pelo método de Ozawa.

a um anel aromático são estáveis devido a ressonância e, portanto a energia necessária para romper esta ligação é baixa. Como verificamos que no início da degradação do copolímero a energia de ativação é menor, portanto propomos que o início da degradação ocorre pela perda do hidrogênio ligado ao carbono terciário ligado ao anel aromático. Os mecanismos propostos na literatura para a degradação do PMMA sugerem a iniciação da quebra homolítica aleatória do grupo lateral da cadeia, levando a produção de compostos insaturados (Manring, 1989, Manring, *et al.*, 1989, Manring, 1991, Gao, *et al.*, 1997).

Neste estudo estamos propondo o mecanismo de formação de apenas quatro compostos majoritários: estireno (monômero do PS), metil metacrilato (monômero do

Capítulo IV – Resultados e Discussão

PMMA), p-metil estireno e a indanona. Sob condições de pirólise, as ligações C-H de carbonos terciários (ligados ao anel aromático) são quebradas homoliticamente em alguns pontos ao longo da cadeia polimérica, gerando radicais terciários estáveis (Figuras 52 e 53). A eliminação do radical de hidrogênio do carbono terciário pode gerar a formação de ligações duplas terminais. Isto gera um radical alílico estável devido à ressonância e um radical terciário estável na outra parte da cadeia. O radical alil pode sofrer a adição de um radical de hidrogênio gerando um polímero neutro como o p-metil estireno que é um dos compostos encontrados na degradação do copolímero e está representado no mecanismo da Figura 52. A eliminação do radical de hidrogênio do carbono terciário que gerou a formação de ligações duplas terminais pode ainda gerar o radical benzil secundário e o metil metacrilato. O radical benzil pode sofrer a adição de um radical de hidrogênio gerando um polímero neutro como o estireno (Figura 52).

Os compostos em que envolvem reação com CO não são muito simples quanto aos mecanismos de degradação porque o CO é eletrofílico podendo reagir com espécies radicalares e sofrer rearranjo, portanto é extremamente difícil racionalizar qualquer mecanismo. O CO pode reagir com qualquer radical e gerar um grande número de compostos, fato este confirmado pelas análises de GC-MS do copolímero e do poli(metil metacrilato) que geraram 76 e 40 compostos, respectivamente.

No entanto, foi proposto o mecanismo de um dos principais compostos oxigenados obtidos na degradação térmica do copolímero, a indanona. Observa-se que o radical formado na Figura 53 pode atacar uma molécula de CO, formando um radical benzil estável e conseqüentemente a indanona.

Capítulo IV – Resultados e Discussão

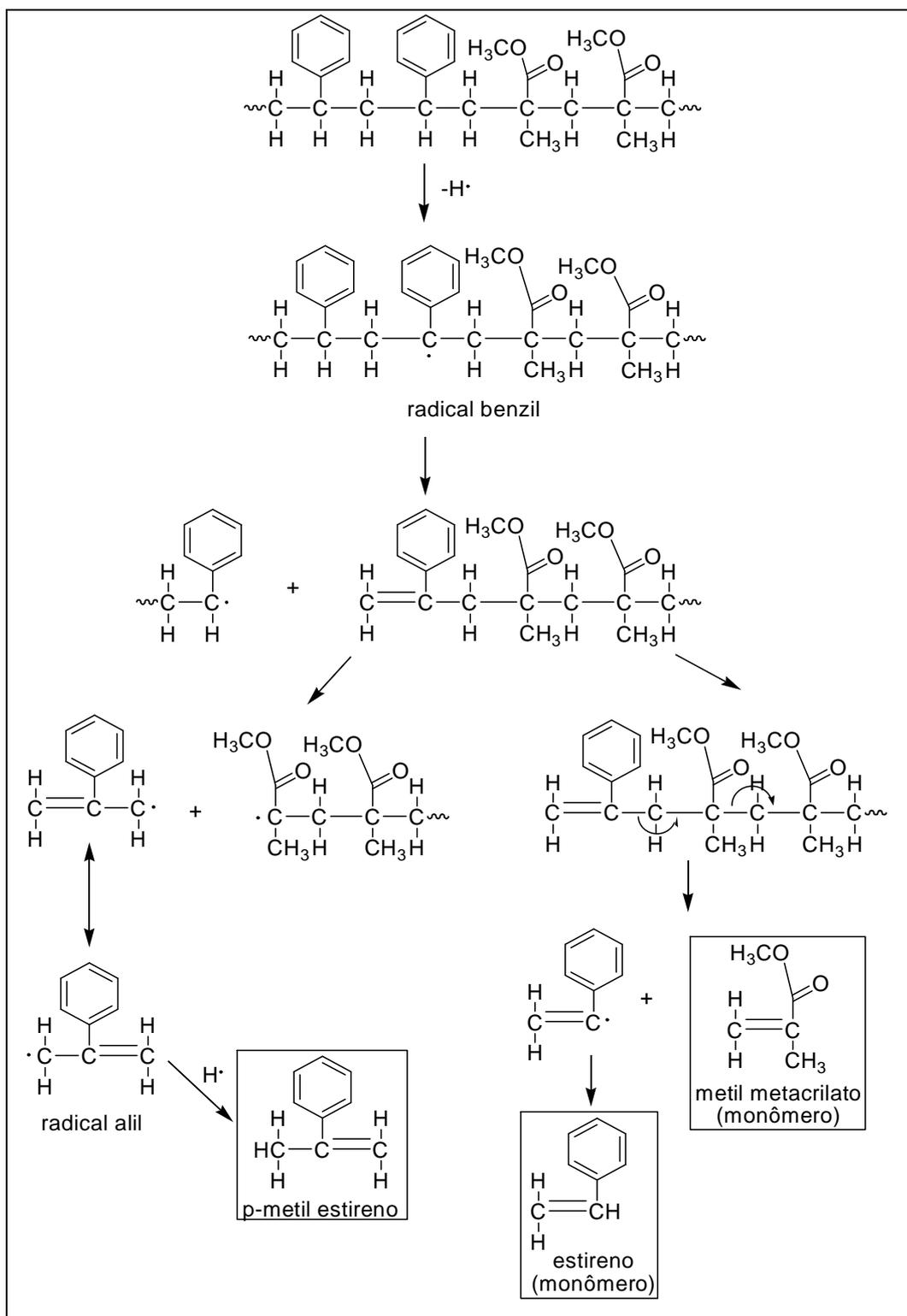


Figura 52 – Proposta do mecanismo de formação do p-metil estireno, estireno e metil metacrilato na degradação térmica do copolímero.

Capítulo IV – Resultados e Discussão

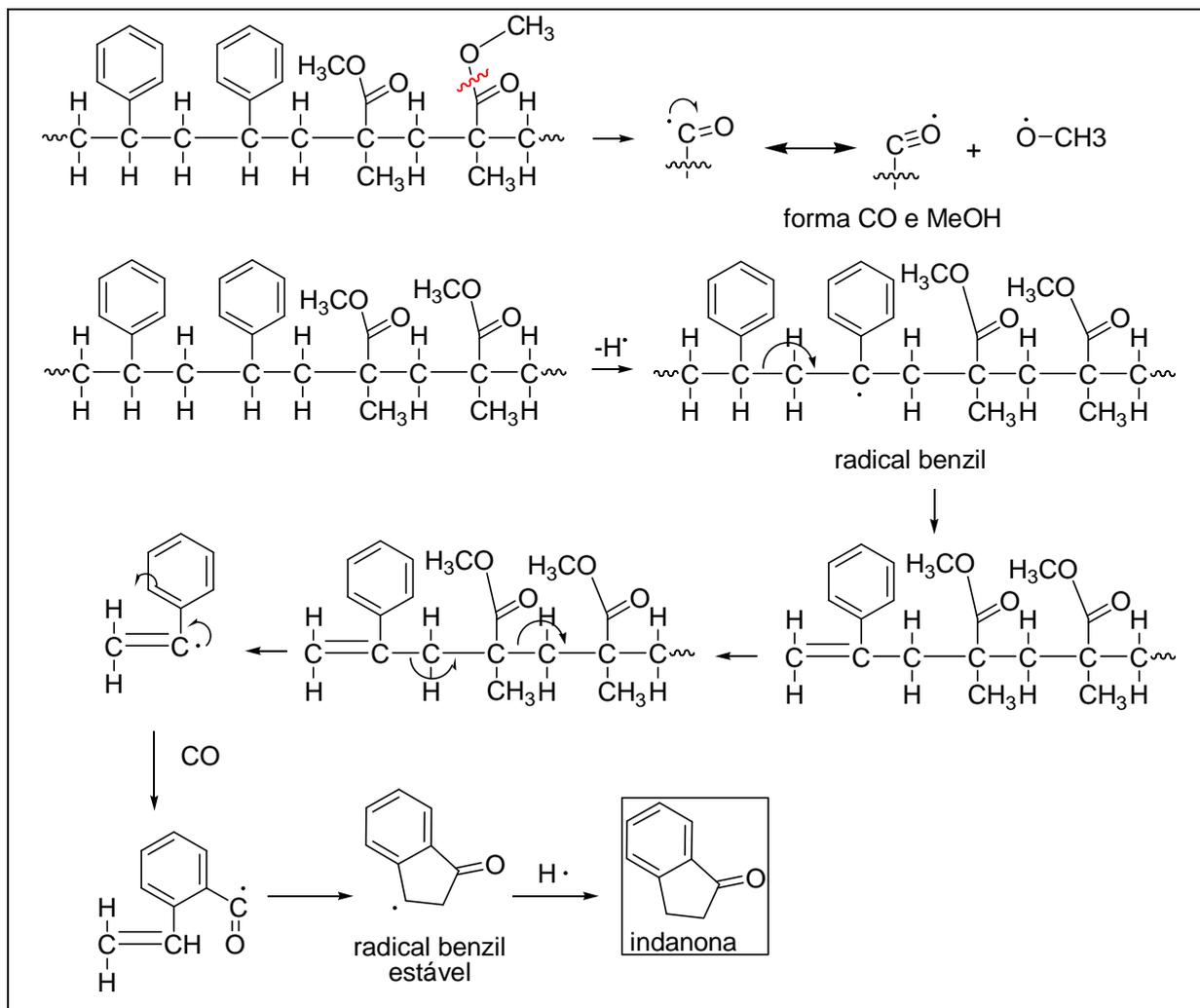


Figura 53 – Proposta do mecanismo de formação da indanona na degradação térmica do copolímero.

5. CONCLUSÕES

A técnica de SPME-GC-MS mostrou ser adequada, rápida e confiável para o estudo da degradação térmica de homopolímeros como o poli(propileno), o poli(estireno) e o poli(metil metacrilato), e ainda de copolímeros como o poli(estireno)-b-poli(metil metacrilato). A técnica fornece resultados qualitativos e quantitativos, “identificando” os produtos gerados na degradação térmica destes polímeros e, portanto, com o auxílio desta técnica é possível propor mecanismos de degradação destes polímeros e conseqüentemente a formação dos compostos majoritários formados nestas degradações.

6 PERSPECTIVAS

→ A utilização de uma outra técnica de pré-concentração dos analitos para comparação dos resultados obtidos com SPME-GC-MS, como por exemplo, *needle trap*.

→ Análise de blendas de poli(estireno) com poli(metil metacrilato) em diferentes proporções e comparar os resultados obtidos neste trabalho com o copolímero.

→ Injeção de alguns padrões para confirmar os tempos de retenção dos compostos sugeridos neste estudo.

→ Uso de uma técnica mais sensível como GCxGC-TOFMS (cromatografia gasosa bidimensional abrangente do inglês, *Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography*) para a análise destes produtos gerados.

Capítulo VII – Produção complementar

7 PRODUÇÃO COMPLEMENTAR

7.1. Artigos

- 2004 Bortoluzzi, J. H. ; Domenech, S. C. ; Soldi, V. ; Franco, C. V. ; Gronski, W.; Radusch, H. . Characterization, morphology, thermal and mechanical properties of conductive polyaniline/ functionalized elastomers obtained by casting. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, Estados Unidos, v. 42, n. n.9, p. 1767-1782.
- 2005 Bortoluzzi, J. H.; Carasek, E. ; Pinheiro, E. A. ; Soldi, V. Solid-phase microextraction to concentrate volatiles products from thermal degradation of polymers. *Polymer Degradation and Stability*, v. 89, p. 33-37.
- 2006 Souza, M. M. ; Bortoluzzi, J. H. ; Carasek, E. Thermal immobilization of poly (butylacrylate) on glass-ceramic rod for preparation of SPME fibers. *Microchimica Acta*, Springer Wien, online first, ISSN 0026-3672, maio.
- 2006 Bortoluzzi, J. H.; Cristiano, R.; Gallardo, H,A; Carasek, E. ; Soldi, V. Use of the SPME-GC-MS technique to study the thermal degradation of polypropylene: Effects of temperature and reaction time, and analysis of the reaction mechanism, *Journal of analytical and applied pyrolysis*, submetido,
- 2006 Bortoluzzi, J. H.; Silva, C, A; Madureira, L. A.; Carasek, E. ; Soldi, V. Solid-phase microextraction to concentrate volatiles products from thermal degradation of copolymers. *Polymer Degradation and Stability*, em preparação.
- 2006 Bortoluzzi, J. H.; Cristiano, R.; Silva, C, A; Gallardo, H,A; Madureira, L, A; Carasek, E. ; Soldi, V. Use of the SPME-GC-MS technique to study the thermal degradation of poly(styrene-co-methyl methacrylate): Effects of temperature and analysis of the reaction mechanism, *Journal of analytical and applied pyrolysis*, em preparação,

Capítulo VII – Produção complementar

7.2. Congressos

- 2003 Bortoluzzi, J. H.; Soldi, V.; Pinheiro, E.; Carasek, E.; Estudo da aplicabilidade da micro-extração em fase sólida (SPME) para a determinação de produtos de degradação de materiais poliméricos. 12º Encontro Nacional de Química Analítica, São Luiz do Maranhão, PC-005.
- 2003 Domenech, S. C.; Bortoluzzi, J. H.; Noda, L.; Soldi, V.; Franco, C. V.; Radusch, H.; Gronski, W.; Heinze; Electrochemical Properties of Conductive Elastomers based on Polyaniline and functionalized EPDM rubber. 54th Meeting of the International Society of Electrochemistry, Águas de São Pedro, p. 50.
- 2003 BORTOLUZZI, J. H.; SILVEIRA, C. B. ; CARASEK, E. . Recobrimento de fibras de SPME com poli(acrilato) por imobilização térmica. XI Encontro de Química da Região Sul, Pelotas, QA-168.
- 2004 Bortoluzzi, J. H.; Pinheiro, E. A.; Carasek, E.; Soldi, V.; Aplicação da micro-extração em fase sólida (SPME) na determinação de produtos da degradação térmica do poli(propileno). XXVI Congresso Latino americano de Química e 27 Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Salvador, v. 1. p. QM-128.
- 2004 Fernandes, A. N.; Bortoluzzi, J. H.; Menezes, C. T. B.; Carasek, E.; Sierra, M. M. S.; Utilização da micro-extração em fase sólida (SPME) para caracterizar a matéria orgânica associada a turfas XXVI Congresso Latino americano de Química e 27 Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Salvador, v. 1. p. AB-167.
- 2004 Silva, R. G.; Bortoluzzi, J. H.; Fernandes, A. N.; Carasek, E.; Soriano-Sierra, E. J.; Sierra, M. M. S.; Aplicação da micro-extração em fase sólida (SPME) para caracterizar a matéria orgânica associada a solos, sedimentos marinhos e estuarinos. XXVI Congresso Latino americano de Química e 27 Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Salvador, v. 1. p. AB-097.

Capítulo VII – Produção complementar

- 2004 Sierra, M. M. S.; Fernandes, A. N.; Bortoluzzi, J. H.; Tormen, L.; Carasek, E.; Identificação de compostos orgânicos associados a solos, sedimentos e turfas por meio de micro-extração em fase sólida associada à cromatografia gasosa e espectrometria de massa. 10 Congresso Latino Americano de Cromatografia e Técnicas Afins, Campos do Jordão, v. 1. p. F.13.
- 2004 Bortoluzzi, J.H.; Souza, M.M.; Silveira, C.B.; Carasek, E.; Estudo comparativo da imobilização térmica de poli(butil acrilato) sobre superfície de sílica fundida e de vidro-cerâmico para a aplicação em micro-extração em fase sólida. XII Encontro de Química da Região Sul, Guarapuava, QA-072.
- 2005 Bortoluzzi, J. H. Detecção de óleo diesel em remanescentes de incêndio usando SPME-GC-MS: estudo das condições de amostragem, Apresentação oral no 7th International Symposium on Advances in Extraction Technologies.
- 2005 Bortoluzzi, J. H., Nascimento, M. G.; Participação em banca de Robson Leandro Schacker. Identificação e quantificação de teor dos ácidos eicosapentaenóico (EPA) e docosahaenóico (DHA) em óleo de peixe por cromatografia gasosa. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química) - Universidade Federal de Santa Catarina.
- 2005 Pacheco, D. S.; Loli, L. M.; Bortoluzzi, J. H.; Vidal, V. V.; Carasek, E.; Detecção de diesel em materiais remanescentes de incêndios usando SPME e cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas. 28^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, p. QA-274.
- 2005 Loli, L. M.; Pacheco, D. S.; Bortoluzzi, J. H.; Vidal, V. V.; Carasek, E.; Estudo comparativo das técnicas de headspace estático e microextração em fase sólida na análise de resíduos de incêndio. 13^o Encontro Nacional de Química Analítica e 1^o Congresso ibero-americano de Química Analítica, Niterói.
- 2005 Fernandes, A. N.; Bortoluzzi, J. H.; Giovanela, M.; Carasek, E.; Sierra, M. M. S.; Utilização de SPME na identificação de compostos presentes em

Capítulo VII – Produção complementar

- soluções aquosas de ácidos fúlvicos. 13^o Encontro Nacional de Química Analítica e 1^o Congresso ibero-americano de Química Analítica, Niterói, AB-159.
- 2005 Bortoluzzi, J. H.; Pacheco, D. S.; Loli, L. M.; Vidal, V. V.; Carasek, E.; Detecção de gasolina em materiais remanescentes de incêndios usando SPME e cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas. XIII Encontro de Química da Região Sul, Florianópolis, QA-069.
- 2005 Fernandes, A. N.; Bortoluzzi, J. H.; Giovanela, M.; Carasek, E.; Sierra, M. M. S.; Aplicação da SPME e GC-MS na Identificação de Building Blocks de Ácidos Fúlvicos de Diferentes Ambientes. XIII Encontro de Química da Região Sul, Florianópolis, p. QA-011.
- 2005 Fernandes, M. E.; Bortoluzzi, J. H.; Pacheco, D. S.; Loli, L. M.; Vidal, V. V.; Carasek, E.; Detecção de óleo diesel em remanescentes de incêndio usando SPME-GC-MS: estudo das condições de amostragem. 7th International Symposium on Advances in Extraction Technologies, UNICAMP, Campinas, p. OP09.
- 2005 Loli, L. M.; Pacheco, D. S.; Bortoluzzi, J. H.; Vidal, V. V.; Carasek, E.; Detecção de diesel em remanescentes de incêndio. SEPEX Semana de Ensino, Pesquisa e Extensão Universidade Federal de Santa Catarina.
- 2006 Bortoluzzi, J. H., Participação em banca de Jaqueline Macarini. Comparação de metodologia analítica na determinação de fósforo em solos Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química) - Universidade Federal de Santa Catarina.
- 2006 Bortoluzzi, J. H. Cromatografia Gasosa e Microextração em Fase Sólida, Palestra apresentada em 12 de maio no Centro de Ensino Bombeiro Militar, em Florianópolis, S.C.
- 2006 Bortoluzzi, J. H.; Martendal E.; Carasek, E.; Soldi, V.; Utilização da técnica de SPME-GC-MS no estudo da influência da temperatura na degradação térmica do poli(propileno). 29^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia, p. QM-132.
- 2006 Bortoluzzi, J. H.; Pacheco, D. S.; Loli, L. M.; Vidal, V. V.; Martendal E.; Carasek, E.; Detecção de querosene em materiais remanescentes de

Capítulo VII – Produção complementar

- incêndios usando SPME-GC-MS. 29^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia, p. QA-015.
- 2006 Bortoluzzi, J. H.; Silva, C. A.; Suchara, E.; Madureira, L. A.; Carasek, E.; Soldi, V.; Aplicação da técnica de SPME-GC-MS na determinação dos produtos voláteis formados na degradação térmica do poli(estireno). SIMCRO, São Pedro.
- 2006 Bortoluzzi, J. H.; Silva, C. A.; Madureira, L. A.; Carasek, E.; Soldi, V.; Aplicação da técnica de SPME-GC-MS na determinação de produtos de degradação térmica do poli(metil metacrilato), CBECIMAT, Foz do Iguaçu, 404-018.
- 2006 Bortoluzzi, J. H.; Missau, F. C.; Mendes, B. G.; Soldi, C.; Carasek, E.; Pizzolatti, M. G.; Compostos voláteis das flores e raízes de *Polygala paniculada* por SPME, XIX Simpósio de plantas medicinais do Brasil, Salvador.

7.2. Trabalhos extras

- 2004 Michele Matos de Souza; Imobilização térmica de poli(butil acrilato) em suportes de vidro cerâmico e sílica fundida para a aplicação de micro-extração em fase sólida (SPME), Trabalho de Conclusão de Curso de química, UFSC. (co-orientação)
- 2004 Denise Santana Pacheco; Detecção de agentes acelerantes de incêndios usando a microextração em fase sólida e a cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas, Trabalho de Conclusão de Curso de química, UFSC. (co-orientação)
- 2004 Mara Loli; Estudo comparativo das técnicas de headspace estático e microextração em fase sólida na análise de resíduos de incêndio, Trabalho de Conclusão de Curso de química, UFSC. (co-orientação).
- 2005 Maria Eulália Fernandes; Influência da coleta e do tempo de armazenamento de resíduos de incêndios sobre a detecção de agentes acelerantes usando SPME-GC-MS, Trabalho de Conclusão de Curso de química, UFSC. (co-orientação)

8 BIBLIOGRAFIA

ALISSANDRAKIS, E., TARANTILIS, P.A., HARIZANIS, P.C., POLISSIOU, M.; *Aroma investigation of unifloral Greek citrus honey using solid-phase microextraction coupled to gas chromatographic-mass spectrometric analysis*, **Food Chemistry**, 100, 396, (2007).

ALPENDURA, M. F., *Solid-phase microextraction: a promising technique for sample preparation in environmental analysis - A review*, **Journal of Chromatography A**, 889, 3, (2000).

ANDERSON, D.A., FREEMAN, E.S.; *The kinetics of the thermal degradation of polystyrene and polyethylene*, **Journal of Polymer Science**, 54, 253, (1961).

AMORIM, M.T.S.P., COMEL, C., VERMANDE, P.; *Pyrolysis of polypropylene I. Identification of compounds and degradation reactions*, **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 4, 73, (1982).

ARTHUR, C.L., PAWLISZYN, J., *Solid Phase Microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers*, **Analytical Chemistry**, 62, 2145, (1990).

ATKINS, P. W., *Physical Chemistry*, **Oxford University Press**, (1999).

AUGUSTO, F., VALENTE, A.L.P., *Applications of solid-phase microextraction to chemical analysis of live biological samples*, **Trends in Analytical Chemistry**, 21, 428, (2002).

BALLICE, L., REIMERT, R.; *Classification of volatile products from the temperature-programmed pyrolysis of polypropylene (PP), atactic-polypropylene (APP) and thermogravimetrically derived kinetics of pyrolysis*, **Chemical Engineering and Processing**, 41, 289, (2002).

BARRA, A., BALDOVINI, N., LOISEAU, A.M., ALBINO, L., LESECQ, C., CUVELIER, L.L.; *Chemical analysis of French beans (*Phaseolus vulgaris* L.) by headspace solid phase microextraction (HS-SPME) and simultaneous distillation/extraction (SDE)*, **Food Chemistry**, 101, 1279, (2007).

Capítulo VIII – Bibliografia

BARRETO, P.L.M., PIRES, A.T.N., SOLDI, V.; *Thermal degradation of edible films based on milk proteins and gelatin in inert atmosphere*; **Polymer Degradation and Stability**; 79, 147, (2003).

BERWNG, E., SEVERGNINI, V.L.S., SOLDI, M.S., BIANCO, G., PINHEIRO, E.A., PIRES, A.T.N., SOLDI, V.; *Thermal degradation of ionene polymers in inert atmosphere*; **Polymer Degradation and Stability**; 79, 93, (2003).

BIANCHI, F., CARERI, M., MUSCI, M., MANGIA, A.; *Fish and food safety: Determination of formaldehyde in 12 fish species by SPME extraction and GC-MS analysis*, **Food Chemistry**, 100, 1049, (2007).

BIANCO, G., SOLDI, M.S., PINHEIRO, E.A., PIRES, A.T.N., GEHLEN, M.H., SOLDI, V.; *Thermal stability of poly(N-vinyl-2-pyrrolidone-co-methacrylic acid) copolymers in inert atmosphere*; **Polymer Degradation and Stability**; 80, 567, (2003).

BIOPLASTIA, <https://www.estéticas.com.br/bioplastia.htm> - acesso em: 29 de outubro de 2006.

BOCKHORN, H., HORNING, A., HORNING, U., SCHAWALLER, D.; *Kinetic study on the thermal degradation of polypropylene and polyethylene*; **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**; 48, 93-109, (1999).

BORTOLUZZI, J.H., PINHEIRO, E.A., CARASEK, E., SOLDI, V.; *Solid phase microextraction to concentrate volatile products from thermal degradation of polymers*, **Polymer Degradation and Stability**, 89, 33, (2005).

CAMARA, J.S., ALVES, M.A., MARQUES, J.C.; *Classification of Boal, Malvazia, Sercial and Vedelho wines based on terpenoid patterns*, **Food Chemistry**, 101, 475, (2007).

CAMERON, G.G, KERR, G.P.; *Thermal degradation of polystyrene. I. Chain scission at low temperatures*, **European Polymer Journal**, 4, 6, 709, (1968).

CHAN, J.H., BALKE, S.T.; *The thermal degradation kinetics of polypropylene Part III. Thermogravimetric analyses*; **Polymer Degradation and Stability**; 57, 135-149, (1997).

Capítulo VIII – Bibliografía

CHO, K., AHN, T.O., RYU, H.S., SEO, K.H.; *Mechanical effects according to the type of poly(styrene-co-methyl methacrylate) copolymers at polystyrene/poly(methyl methacrylate) interfaces*, **Polymer (Polymer Communications)**, 37, 21, 4849, (1996).

DAY, M., COONEY, J.D., MACKINNON, M.; *Degradation of contaminated plastics: a kinetic study*; **Polymer Degradation and Stability**, 48, 341, (1995).

DICKENS, B.; *Thermal degradation study of isotactic polypropylene using factor-jump thermogravimetry*, **Journal of Polymer Science**, 20, 1169, (1982).

DOLEZAL, Z., PACAKOVA, V., KAVAROVA, J.; *The effects of controlled aging and blending of low- and high-density polyethylenes, polypropylene and polystyrene on their thermal degradation studied by pyrolysis gas chromatography*, **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 57, 177, (2001).

DONG, D., TASAKA, S., INAGAKI, N.; *Thermal degradation of monodisperse polystyrene in bean oil*, **Polymer Degradation and Stability**, 72, 345, (2001).

EISERT, R., LEVSEN, K., *Solid-phase microextraction coupled to gas chromatography: a new method for the analysis of organics in water*, **Journal of Chromatography A**, 733, 143, (1996).

EISERT, R., PAWLISZYN, J., *Design of automated solid-phase microextraction for trace analysis of organic compounds in aqueous samples*, **Journal of Chromatography A**, 776, 293, (1997).

FARAVELLI, T., PINCIROLI, M., PISANO, F., BOZZANO, G., DENTE, M., RANZI, E.; *Thermal degradation of polystyrene*, **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 60, 103, (2001).

FERRIOL, M., GENTILHOMME, A., COCHEZ, M., OGET, N., MIELOSZYNSKI, J.L.; *Thermal degradation of poly(methyl methacrylate) (PMMA): modeling of DTG and TG curves*, **Polymer Degradation and Stability**, 79, 271, (2003).

(A) GALLET, G. CARROCCIO, S., RIZZARELLI, P., KARLSSON, S.; *Thermal degradation of poly(ethylene oxide – propylene oxide – ethylene oxide) triblock*

Capítulo VIII – Bibliografia

copolymer: comparative study by SEC/NMR, SEC/MALDI-TOF-MS and SPME/GC-MS, **Polymer**, 43, 1081, (2002).

(B) GALLET, G. ERLANDSSON, B., ALBERTSSON, A.C., KARLSSON, S.; *Thermal oxidation of poly(ethylene oxide – propylene oxide – ethylene oxide) triblock copolymer: focus on low molecular weight degradation products*, **Polymer Degradation and Stability**, 77, 55, (2002).

GAMBIROZA-JUKIC, M., CUNKO, R.; *Kinetics of the thermal degradation of polypropylene fibers*, **Acta Polymerica**, 43, 258, (1992).

GAO, F., PRICE, D., MILNES, G.J., ELING, B., LINDSAY, C.I., MCGRAIL, P.T.; *Laser pyrolysis of polymers and its relation to polymer fire behaviour*, **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 40-41, 217, (1997).

GAO, Z., KANEKO, J., AMASAKI, I., NAKADA, M.; *A kinetic study of thermal degradation of polypropylene*; **Polymer Degradation and Stability**; 80, 269, (2003).

GAO, Z., KANEKO, T., HOU, D. NAKADA, M.; *Kinetics of thermal degradation of poly(methyl methacrylate) studied with the assistance of the fractional conversion at the maximum reaction rate*, **Polymer Degradation and Stability**, 84, 399, (2004).

GONZÁLEZ, LEYVA, A., MELO, R.A.B., MOREIRA, R.D.M., PESSOA, C., FARIAS, R.F., MORAES, M.O. *Método para o estudo in vivo da angiogênese: indução de neovascularização na córnea de coelho*; **Acta Cirurgica Brasileira**, 15, 3, (2000).

GÓRECKI, T., PAWLISZYN, J.; *Effect of sample volume on quantitative analysis by solid-phase microextraction Part 1. Theoretical considerations*; **Analyst**; 122, 1079, (1997).

GÓRECKI, T., KHALED, A., PAWLISZYN, J.; *The effect of sample volume on quantitative analysis by solid-phase microextraction Part 2. Experimental verification*; **Analyst**; 123, 2819, (1998).

HAKKARAINEN, M., GRONING, M., ALBERTSON, A.C.; *Solid phase microextraction (SPME) in polymer characterization – long-term properties and quality control of polymeric materials*; **Journal of Applied Polymer Science**; 89, 867, (2003).

Capítulo VIII – Bibliografia

HAKKARAINEN, M.; *New PVC materials for medical applications – the release profile of PVC/polycaprolactone-polycarbonate aged in aqueous environments*; **Polymer Degradation and Stability**; 80, 451, (2003).

HALL, A.D., PATEL, M.; *Thermal stability of foamed polysiloxane rubbers: Headspace analysis using solid phase microextraction and analysis of solvent extractable material using conventional GC-MS*, **Polymer Degradation and Stability**, 91, 2532, (2006).

HATAKEYAMA, T., QUINN, F. X.; *Thermal Analysis*, **John Wiley & Sons**, (1994).

HU, Y.H., CHEN, C.Y.; *The effect of the groups on the thermal degradation of the poly(methyl methacrylate)*, **Polymer Degradation and Stability**, 82, 81, (2003).

HOLLAND, B.J., HAY, J.N.; *The kinetics and mechanisms of the thermal degradation of poly(methyl methacrylate) studied by thermal analysis-Fourier transform infrared spectroscopy*, **Polymer**, 42, 4825, (2001).

HOLLAND, B.J., HAY, J.N.; *The effect of polymerization conditions on the kinetics and mechanisms of the thermal degradation of PMMA*, **Polymer Degradation and Stability**, 77, 435, (2002).

JELLINEK, H.H.G.; *Thermal degradation of polystyrene and polyethylene. Part III*, **Journal of Polymer Science**, 4, 378, (1950).

JOHNSON, W.C., WANG, J., CHEN, Z.; *Surface structures and properties of polystyrene/poly(methyl methacrylate) blends and copolymers*, **Journal of Physical Chemistry B**, 109, 6280, (2005).

JUNIOR, O.O.M., NAKASHIMA, A.F., BARBOSA, E.P., JUNIOR, H.P.P., NAKASHIMA, Y.; *Opacificação tardia de lente intra-ocular de poli(metil metacrilato) (PMMA): relato de caso*, **Arquivos Brasileiros de Oftalmologia**, 68, 5, 683, (2005).

KAILAS, L., AUDINOT, J.N., MIGEON, H.N., BERTRAND, P.; *TOF-SIMS molecular characterization and nano-SIMS imaging of submicron domain formation at the surface of PS/PMMA blend and copolymer thin films*, **Applied Surface Science**, 231-232, 289, (2004).

Capítulo VIII – Bibliografía

- KASHIWAGI, T., INABI, A., HAMINS, A.; *Behaviour of primary radicals during thermal degradation of poly(methyl methacrylate)*, **Polymer Degradation and Stability**, 26, 161, (1989),
- KHABBAZ, F., ALBERTSSON, A.C., KARLSSON, S.; *Chemical and morphological changes of environmentally degradable polyethylene films exposed to thermo-oxidation*, **Polymer Degradation and Stability**, 63, 127, (1999).
- KIANG, J.K.Y., UDEN, P.C., CHIEN, J.C.W.; *Polymer reactions – Part VII: Thermal pyrolysis of polypropylene*, **Polymer Degradation and Stability**, 2, 113, (1980).
- KISHORE, K., VERNEKER, V.R.P., NAIR, M.N.R.; *Thermal degradation of polystyrene*, **Journal of Applied Polymer Science**, 20, 9, (1976).
- KOESTER, C.J., YANG, P.W., CLEMENT, R.E., *Environmental Analysis - Reviews*, **Analytical Chemistry**, 71, 12, 257, (1999).
- KOKTA, B.V., VALADE, J.L., MARTIN, W.N.; *Dynamic thermogravimetric analysis of polystyrene effect of molecular weight on thermal decomposition*, **Journal of Applied Polymer Science**, 17, 1, (1973).
- KRAUZE, M., TRZESZCZYNSKI, J., DZIECIOL, M.; *The influence of temperature and the kind of the atmosphere on polystyrene thermal degradation*, **Popular Plastics & Packaging**, 49, 11, 100, (2004).
- KUROKI, T., IKEMUKA, T., OGAWA, T., SEKIGUCHI, Y.; *Kinetic study on the first stage during thermal degradation of polystyrene*, **Polymer**, 23, 7, (1982).
- LATTIMER, R.P.; *Pyrolysis field ionization mass spectrometry of polyolefins*; **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 31, 203, (1995).
- LI, M., LI, C., ZHANG, B., HUANG, W., MEN, A., HE, B.; *Solid state ¹³C NMR studies of the microphase structure of PS-b-PMMA*, **European Polymer Journal**, 34, 515, (1998).
- LI, N., DENG, C., LI, Y., YE, H., ZHANG, X.; *Gas chromatography-mass spectrometry following microwave distillation and headspace solid-phase microextraction for fast analysis of essential oil in dry traditional Chinese medicine*; **Journal of Chromatography A**, 1133, 29, (2006).

Capítulo VIII – Bibliografia

- LOCATELLI, C.I., ENGLERT, G.E., KWITKO, S., SIMONETTI, A.; *Aderência bacteriana in vitro a lentes intra-oculares de polimetilmetacrilato e silicone*, **Arquivos Brasileiros de Oftamologia**, 67, 241, (2004).
- LORD, H., PAWLISZYN, J., *Evolution of solid-phase microextraction technology – A review*, **Journal of Chromatography A**, 885, 153, (2000).
- LUCAS, E.F., SOARES, B.G., MONTEIRO, E.; *Caracterização de polímeros – Determinação de peso molecular e análise térmica*, Série Instituto de Macromoléculas, e-papers - Rio de Janeiro, (2001).
- MADORSKY, S.L.; *Rates and activation energies of thermal degradation of styrene and acrylate polymers in a vacuum*, **Journal of Polymer Science**, 11, 5, 491, (1953).
- MADOSKY, S.L., STRAUS, S.; *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 53,361, (1954).
- MALHOTRA, S.H., HESSE, J., BLANCHARD, L.P.; *Thermal decomposition of polystyrene*, **Polymer**, 16, 81, (1975).
- MANRING, L.E.; *Thermal degradation of saturated poly(methyl methacrylate)*, **Macromolecules**, 21, 528, (1988).
- MANRING, L.E.; *Thermal degradation of Poly(methyl methacrylate). 2. Vinyl-terminated polymer*, **Macromolecules**, 22, 2673, (1989).
- MANRING, L.E., SOGAH, D.Y., COHEN, G.M.; *Thermal degradation of Poly(methyl methacrylate). 3. Polymer with Head-to-Head linkages*, **Macromolecules**, 22, 4652, (1989).
- MANRING, L.E.; *Thermal degradation of Poly(methyl methacrylate). 4. Random side-group scission*, **Macromolecules**, 24, 3304, (1991).
- MEHMET, Y., ROCHE, R.S.; *A study of the degradation of polystyrene by thermal volatilization analysis*, **Journal of Applied Polymer Science**, 20, 7, (1976).
- MOTLAGH, S., PAWLISZYN, J., *On-line monitoring of flowing samples using solid phase microextraction-gas chromatography*, **Analytical Chimica Acta**, 284, 265, (1993).

Capítulo VIII – Bibliografia

MONTENEGRO, R.S.P., ZAPORSKI, J., OLIVEIRA, K.M.V.D., RIBEIRO, M.C.M.; *Poliestireno – Áreas de aplicações industriais*, **Complexo químico**, (1997) – <http://www.bndes.gov.br> acessado em 1 de outubro de 2006.

MÜHLEN, C.; *Caracterização química de compostos nitrogenados do petróleo brasileiro e de óleos voláteis de plantas brasileiras usando cromatografia gasosa bidimensional abrangente*, **Tese de Doutorado aprovada no Curso de Pós-graduação em Química – Universidade Federal do Rio Grande do Sul**; (2007).

MURATA, K., MAKINO, T.; *Thermal degradation of polypropylene*, **Mitsui Zosen Giho**, 90, 62, (1975).

MURATA, K., HIRANO, Y., SAKATA, Y., UDDIN, M.A.; *Basic study on a continuous flow reactor for thermal degradation of polymers*, **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 65, 71, (2002).

NASCIMENTO, C. *Plástica a jato*; **Revista Corpo a Corpo**, 194, 4956, (2005).

NISHIDA, M., YASHIKI, M., NAMERA, A., KIMURA, K.; *Single hair analysis of methamphetamine and amphetamine by solid phase microextraction coupled with in matrix derivatization*, **Journal of Chromatography B**, 842, 106, (2006).

ODEH, I., ABU-LAFI, S., DEWIK, H., AL-NAJJAR, I., IMAM, A., DEMBITSKY, V.M., HANUS, L.O.; *A variety of volatile compounds as markers in Palestinian honey from *Thymus capitatus*, *Thymelaea hirsuta* and *Tolpis virgata**, **Food Chemistry**, 101, 1393, (2007).

OZAWA, T; *Critical investigation of methods for kinetic analysis of thermoanalytical data*, **Journal of Thermal Analysis**, 7, 601, (1975).

OZAWA, T; *A modified method for kinetics analysis of thermoanalytical data*, **Journal of Thermal Analysis**, 9, 369, (1976).

PAWLISZYN, J.; *Solid Phase Microextraction – Theory and Practice*, **Wiley-VCH**, (1997).

PAWLISZYN, J.; *Applications of Solid Phase Microextraction*, **RSC Chromatography Monographs**, (1999).

Capítulo VIII – Bibliografía

- PEÑA-ALVAREZ, A., CAPELLA, S., JUAREZ, R., LABASTIDA, C.; *Determination of terpenes in tequila by solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry*, **Journal of Chromatography A**, 1134, 291, (2006),
- PEÑALVER, A., POCURULL, E., BORRULL, F., MARCÉ, R.M., *Trends in solid-phase microextraction for determining organic pollutants in environmental samples*, **Trends in Analytical Chemistry**, 18, 8, 557, (1999).
- RETO, M., FIGUEIRA, M.E., FILIPE, H.M., ALMEIDA, C.M.M.; *Analysis of vitamin K in green tea leaves and infusion by SPME-GC-FID*, **Food Chemistry**, 100, 405, (2007).
- RIBSY, T.H., YERGEY, J.A.; *Linear programmed thermal degradation mass spectrometry of polystyrene and poly(vinyl chloride)*, **Analytical Chemistry**, 54, 2228, (1982).
- ROMEO, V., ZIINO, M., GIUFFRIDA, D., CONDURSO, C., VERZERA, A.; *Flavour profile of capers (*Capparis spinosa* L.) from the Eolian Archipelago by HS-SPME/GC-MS*, **Food Chemistry**, 101, 1272, (2007).
- SALLEH, S.H., SAITO, Y., JINNO, K.; *An approach to solventless sample preparation procedure for pesticides analysis using solid phase microextraction/supercritical fluid extraction technique*, **Analytica Chimica Acta**; 418, 69, (2000).
- SALVADOR, M.D., AMIGÓ, V., VIDAL, M.J., RIBERS, A., CONTAT, L.; *Evaluation of chemical degradation of commercial polypropylene*, **Journal of Materials Processing Technology**; 143-144, 693, (2003).
- SATO, A., KANEKO, K.; *Differential thermal and chromatographic analysis an pyrolysis of plastics*, **J. Energy Heat Mass Transfer**, 5, 4, 323, (1983).
- SAWAGUCHI, T., SUZUKI, K., KUROKI, T., IKEMURA, T.; *Studies on thermal degradation of synthetic polymers. XV. Estimation of the product yield on the basis of intensity function for thermal gasification of isotactic and atactic polypropylenes*, **Journal of Applied Polymer Science**, 26, 1267, (1981).

Capítulo VIII – Bibliografia

SERVEGNINI, V.; *Estudo da degradação térmica do poli(cloreto de vinila-co-2-hidroxi acrilato) e seus homopolímeros*, **Dissertação de Mestrado aprovada no Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Curso de Pós-graduação em Química – Universidade Federal de Santa Catarina**; (2002).

SOUZA, A.C., PIRES, A.T.N., SOLDI, V.; *Thermal stability of ferrocene derivatives and ferrocene-containing polyamides*; **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**; 70, 405, (2002).

STRAUS, S., WALL, L.A.; *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 65A, 221, (1961).

STUEZ, D.E., DIEDWARD, A.H., ZITOMER, F., BARNES, B.P.; *Polymer Combustion*, **Journal of Polymer Science**, 13, 585, (1975).

SUZANO PETROQUÍMICA -
<http://www.suzanopetroquimica.com.br/website/home/Produtos/sobreopp.cfm> -
acessado em 26 de outubro de 2006.

TEHRANI, K.A., KERSIENE, M., ADAMS, A., VENSKUTONIS, R., KIMPE, N.; *Thermal degradation studies of glucose/glycine melanoidins*, **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 50, 4062, (2002).

VICK – BRASIL <http://www.vick.com.br/vick/produtos/poliestireno/poliestireno.htm> -
acessado em 01 de outubro de 2006.

VICK – BRASIL <http://www.vick.com.br/vick/produtos/polipropileno/propileno.htm> -
acessado em 26 de outubro de 2006.

VIEIRA, I., SEVERGNINI, V.L.S., MAZERA, D.J., SOLDI, M.S., PINHEIRO, E.A., PIRES, A.T.N., SOLDI, V.; *Effects of maleated ethylene propylene diene rubber (EPDM) on thermal stability of pure polyamides, and polyamide/EPDM and polyamide/poly(ethylene terephthalate) blends:kinetic parameters and reaction mechanism*; **Polymer Degradation and Stability**; 74, 151, (2001).

VILLETTI, M.A., CRESPO, J.S., SOLDI, M.S., PIRES, A.T.N., BORSALI, R., SOLDI, V.; *Thermal degradation of natural polymersmides*; **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**; 67, 295, (2002).

WEITI, D.; *Infrared Vapour Spectra*, **Heyden & Son Ltda**, (1970).

Capítulo VIII – Bibliografia

WESTERHOUT, R.W.J., WAANDERS, J., KUIPERS, J.A.M., SWAAIJ, W.P.M.; *kinetics of the low-temperature pyrolysis of polyethene, polypropylene, and polystyrene modeling, experimental determination, and comparison with literature models and data*; **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 36, 1955, (1997).

WIKIPÉDIA – <http://pt.wikipedia.org/wiki/Isopor> - acessado em 01 de outubro de 2006.

WIKIPÉDIA – <http://pt.wikipedia.org/wiki/Polipropileno> - acessado em 26 de outubro de 2006.

WIKIPÉDIA – <http://it.wikipedia.org/wiki/Polimetimetacrilato> - acessado em 29 de outubro de 2006.

WIKIPÉDIA – <http://es.wikipedia.org/wiki/Polimetimetacrilato> - acessado em 29 de outubro de 2006.

WU, C.H., CHAN, C-Y., HOR, J-L., SHIH, S-M., CHEN, L-W., CHANG, F-W.; *On the thermal treatment of plastic mixtures of MSW: pyrolysis kinetics*, **Waste Management**, 13, 3, 221, (1993).

WU, J., LUAN, T., LAN, C., LO, T.W.H., CHAN, G.Y.S.; *Removal of residual pesticides on vegetable using ozonated water*, **Food Control**, 18, 466, (2007).

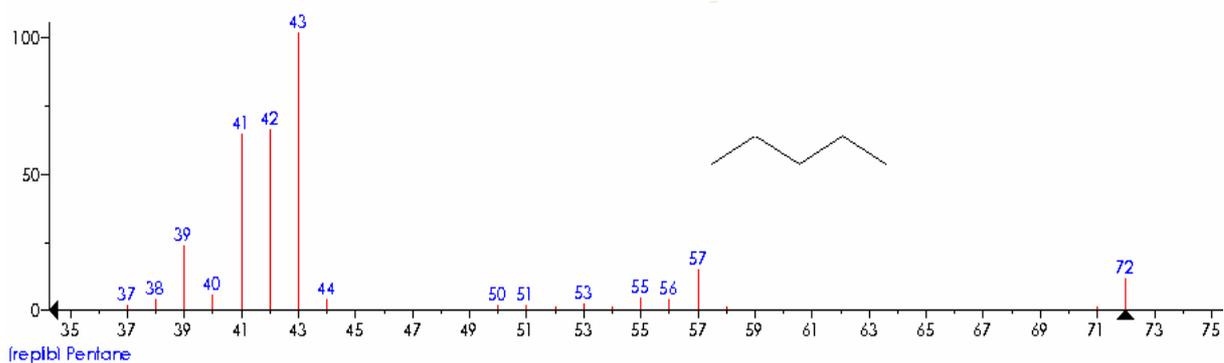
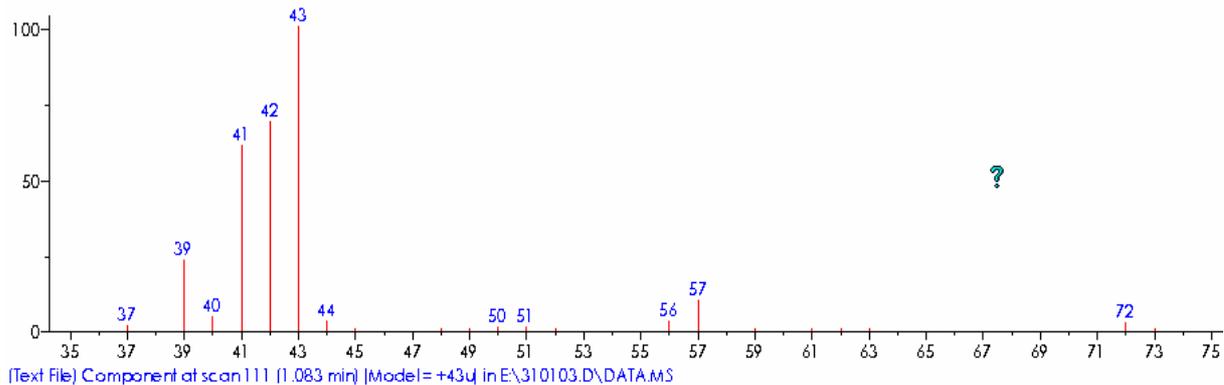
ANEXOS

ANEXO I

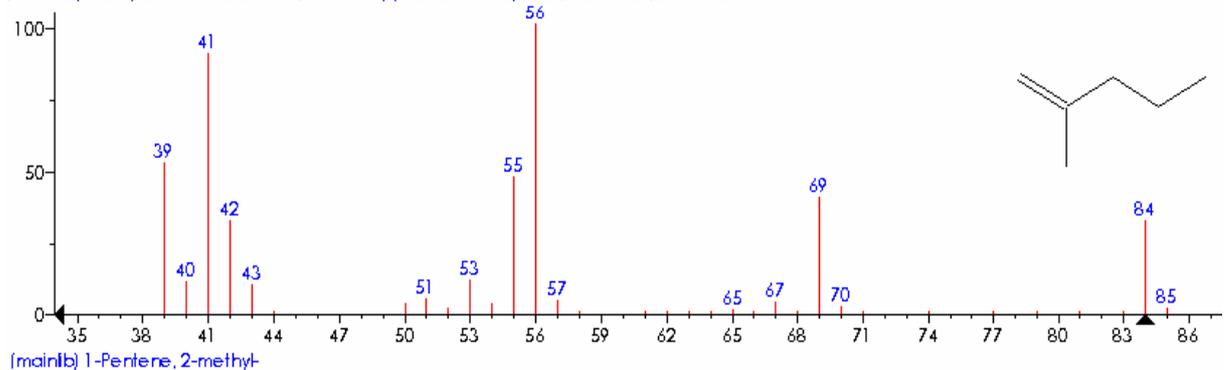
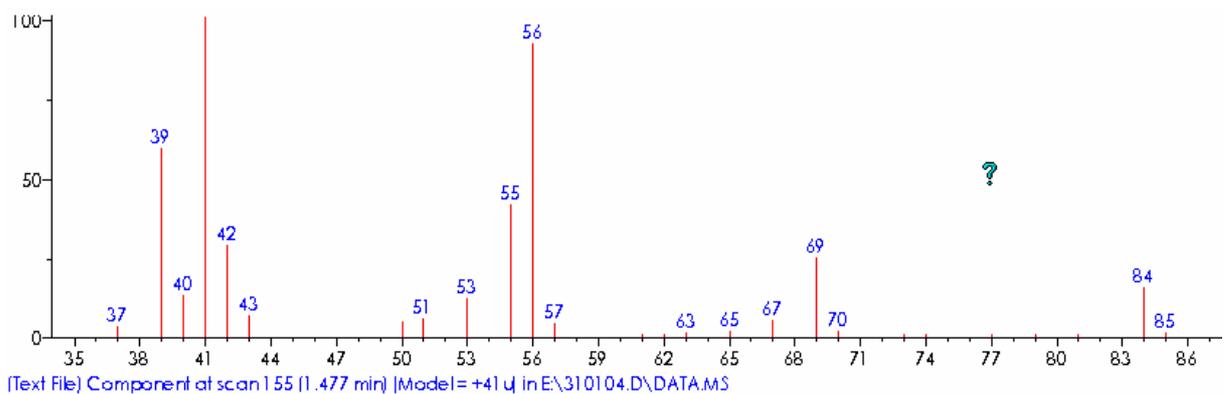
**Espectros de massa dos compostos majoritários
tentativamente identificados na degradação térmica
do PP**

Capítulo IV – Anexos

n-pentano (pico 2)

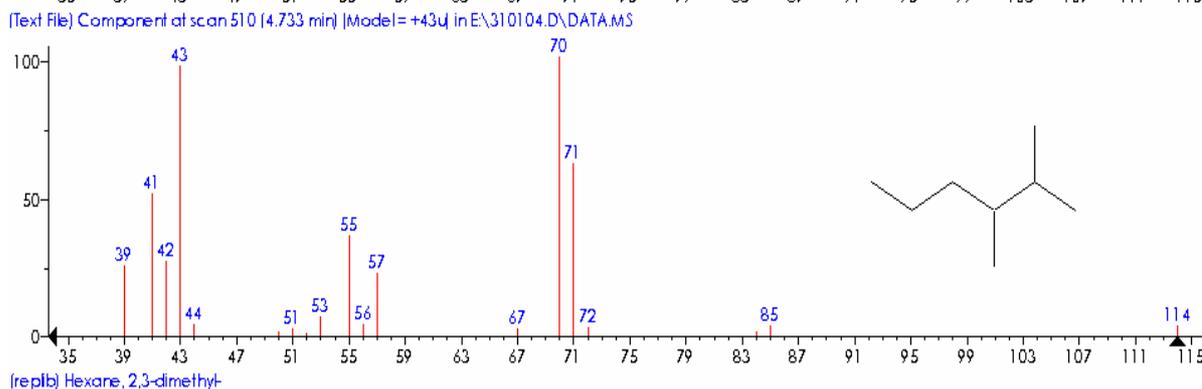
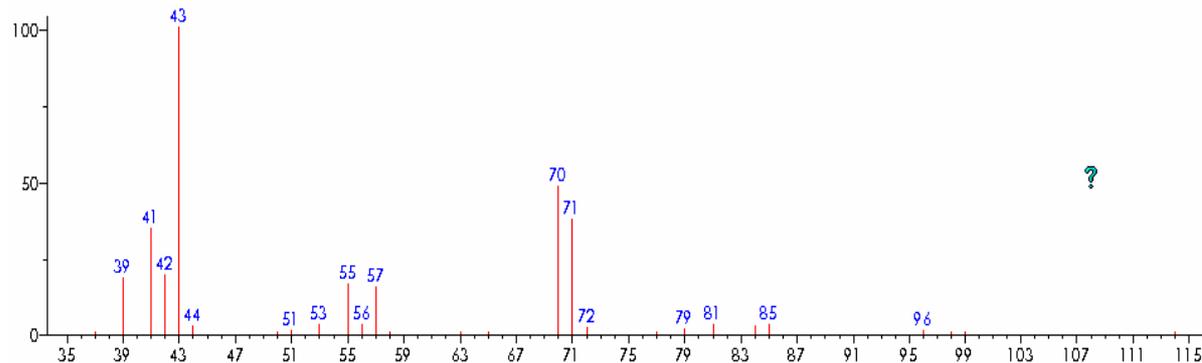


2-metil 1-penteno (pico 3)

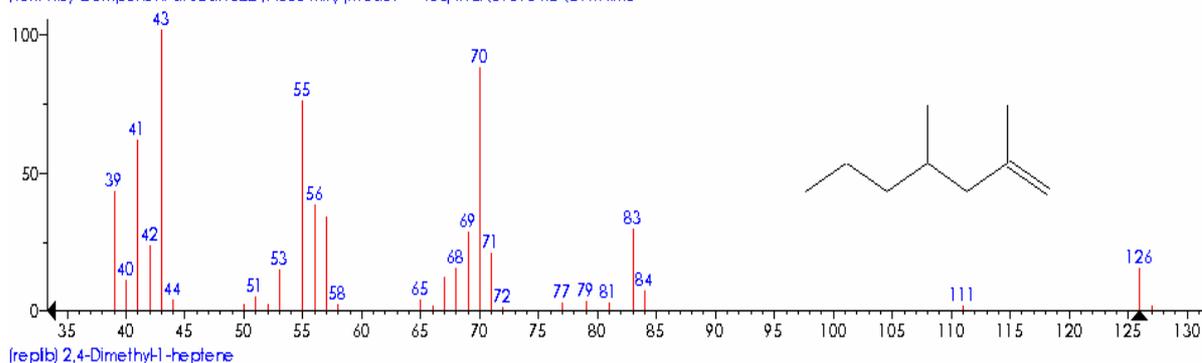
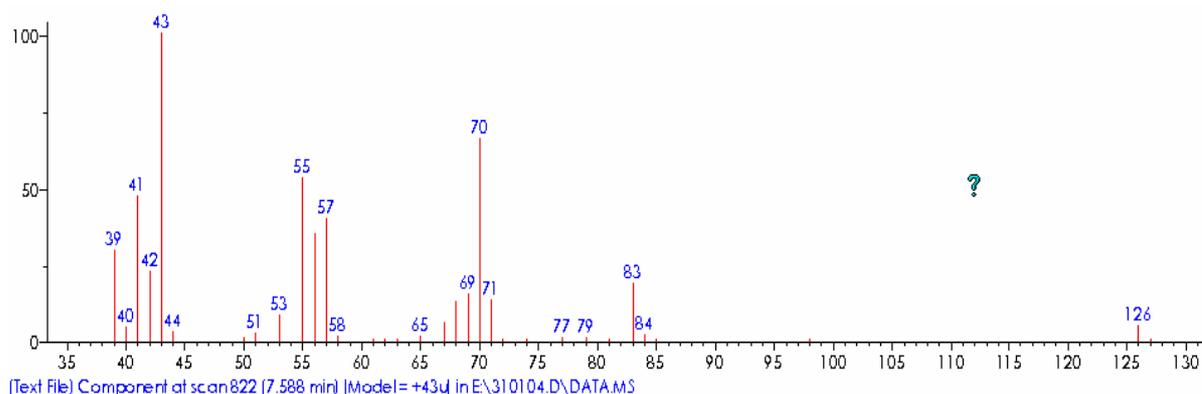


Capítulo IV – Anexos

2,3-dimetil hexano (pico 13)

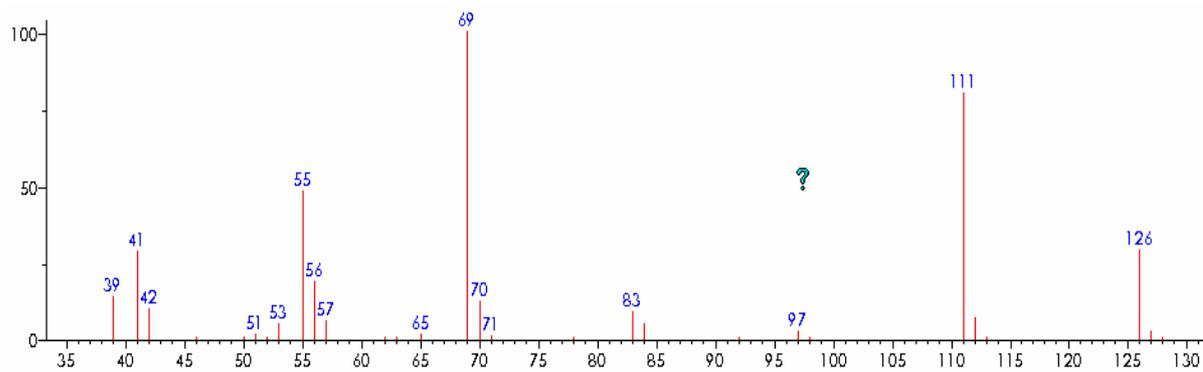


2,4-dimetil 1-hepeteno (pico 16)

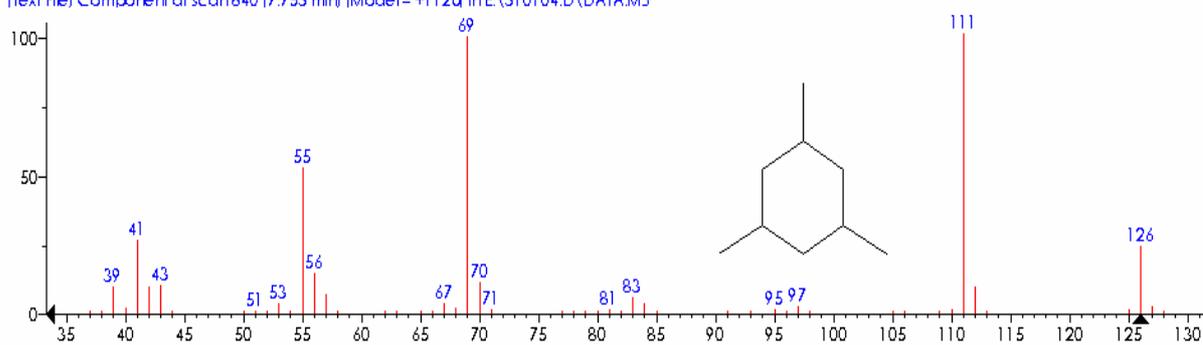


Capítulo IV – Anexos

1,3,5-trimetil ciclohexano (pico 18)



(Text File) Component at scan 840 (7.753 min) | Model = +112u in E:\310104.D\DATA.MS



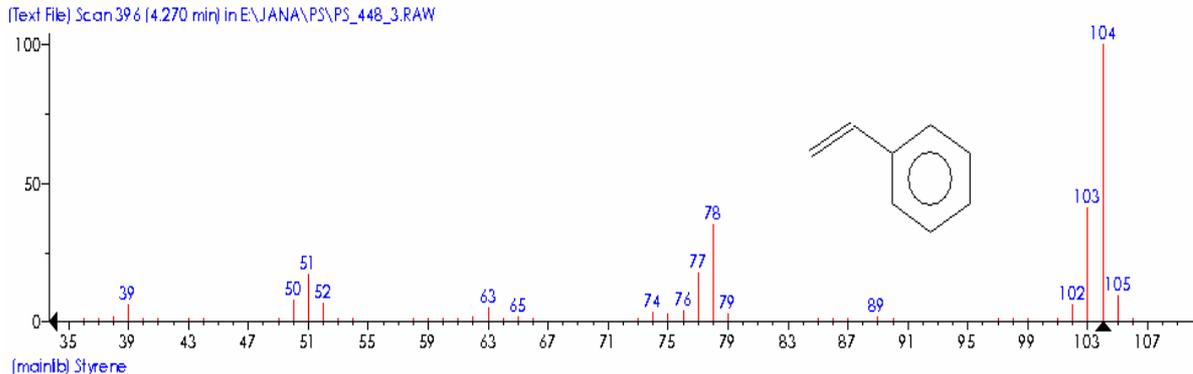
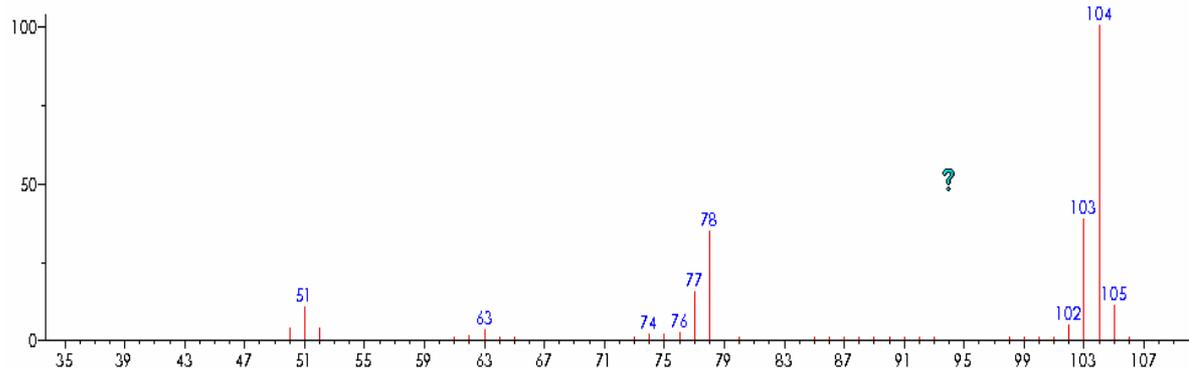
(reflib) Cyclohexane, 1,3,5-trimethyl-

ANEXO II

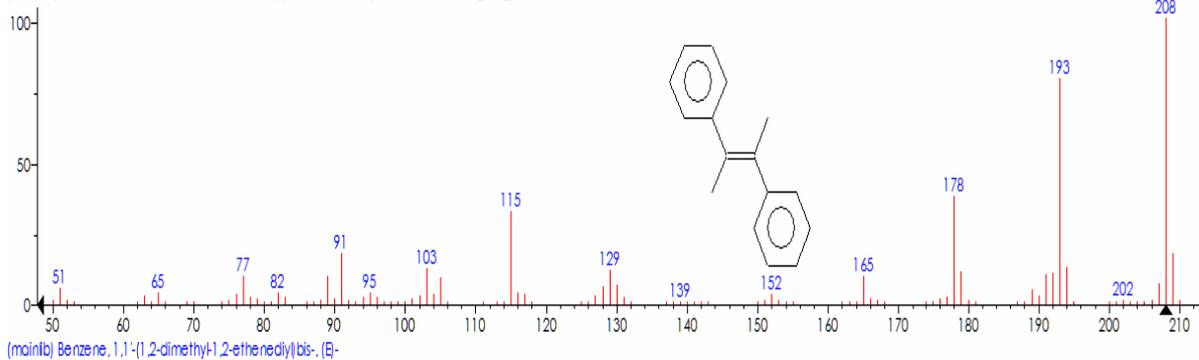
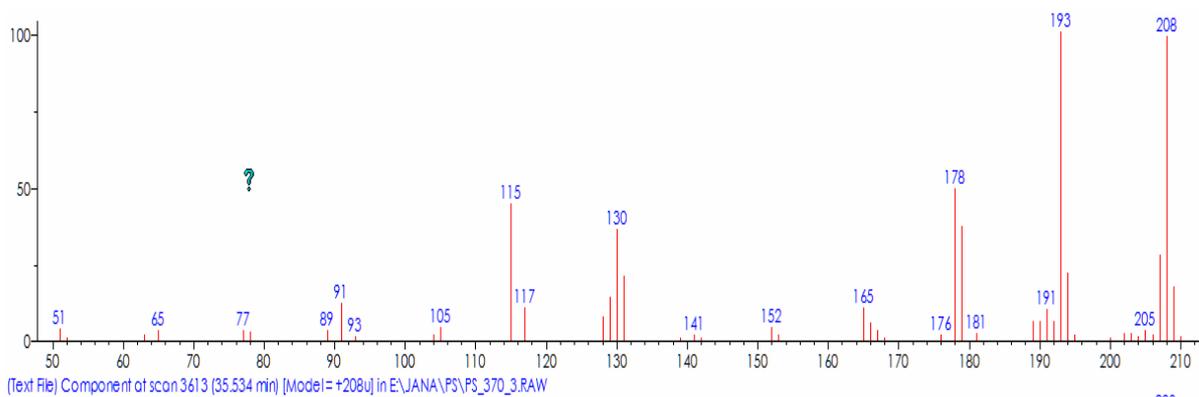
**Espectros de massa dos compostos majoritários
tentativamente identificados na degradação térmica
do PS**

Capítulo IV – Anexos

estireno (pico 1)

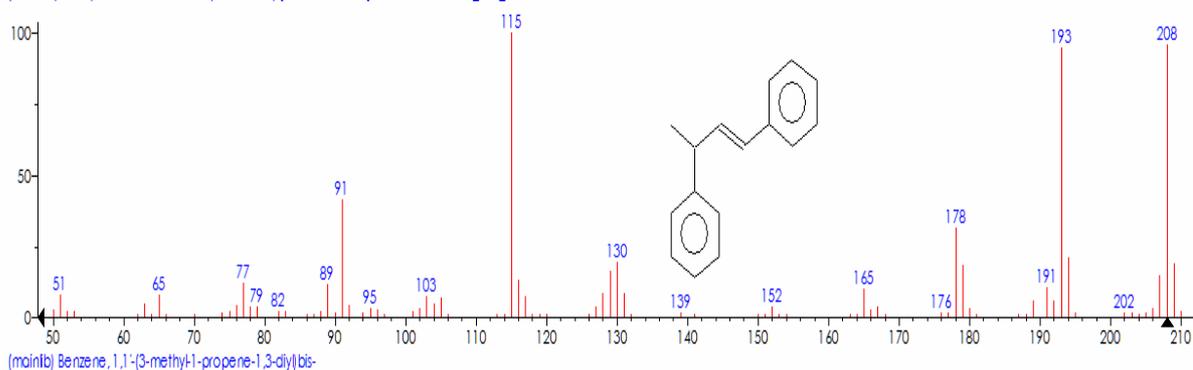
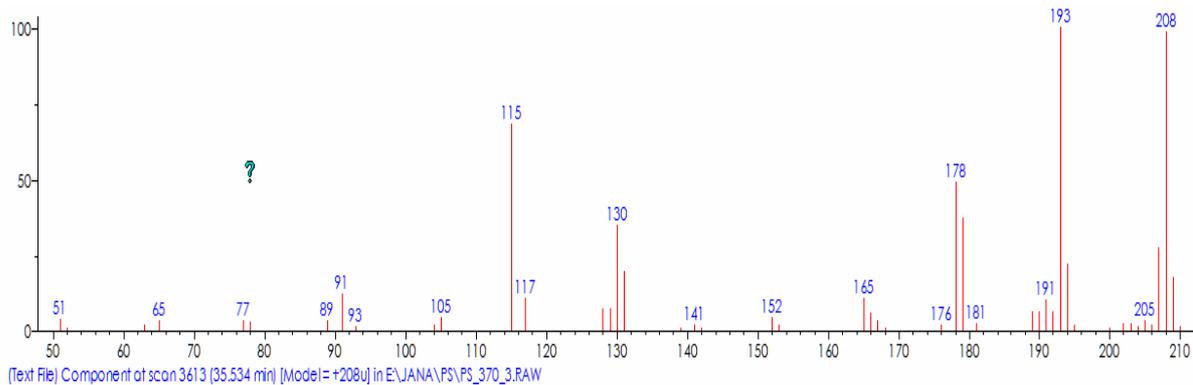


1-metil 2-fenil 1-propenil benzeno (pico 13)

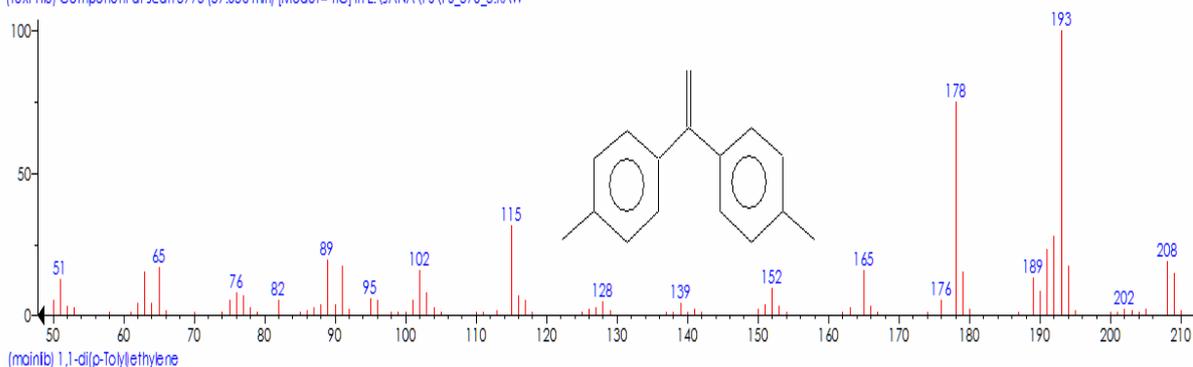
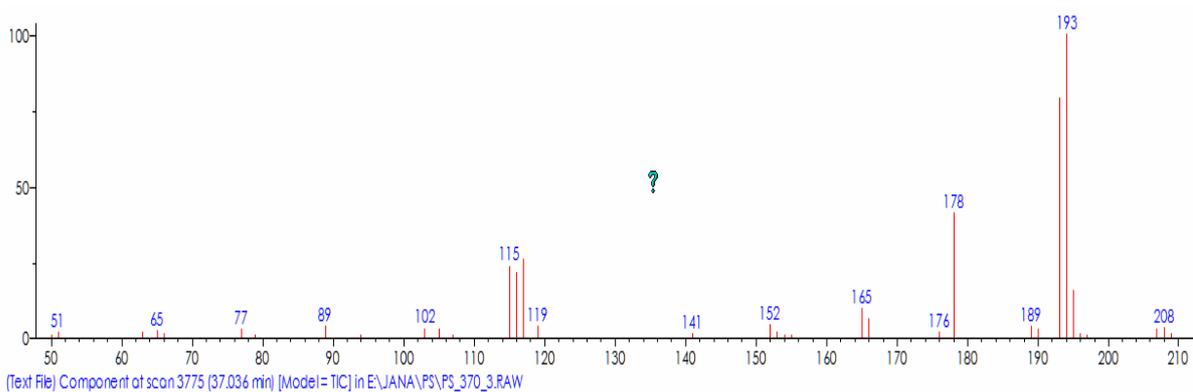


Capítulo IV – Anexos

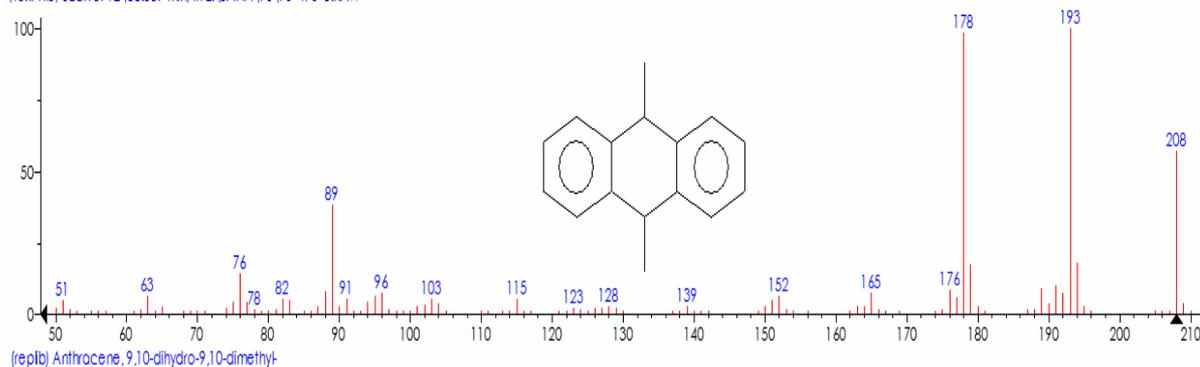
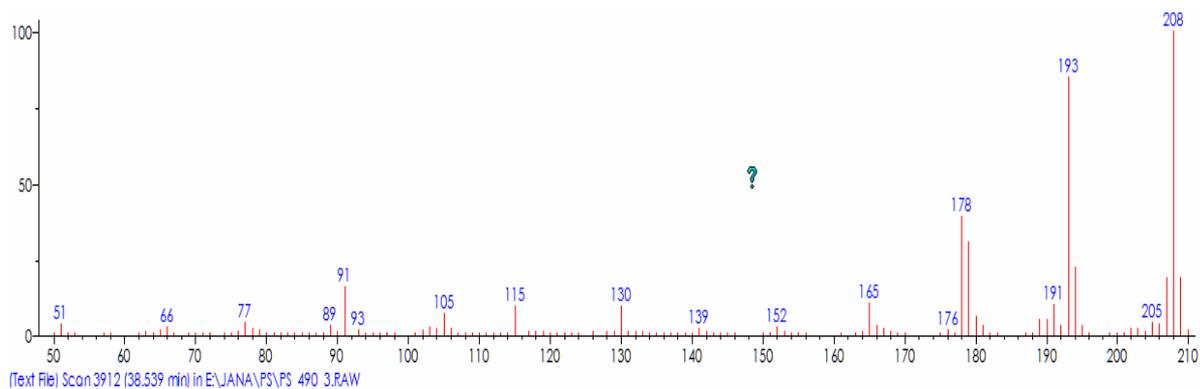
1-buteno 1,3-difenil (pico 14)



1,1-di(p-tolui)etileno (pico 15)



Capítulo IV – Anexos

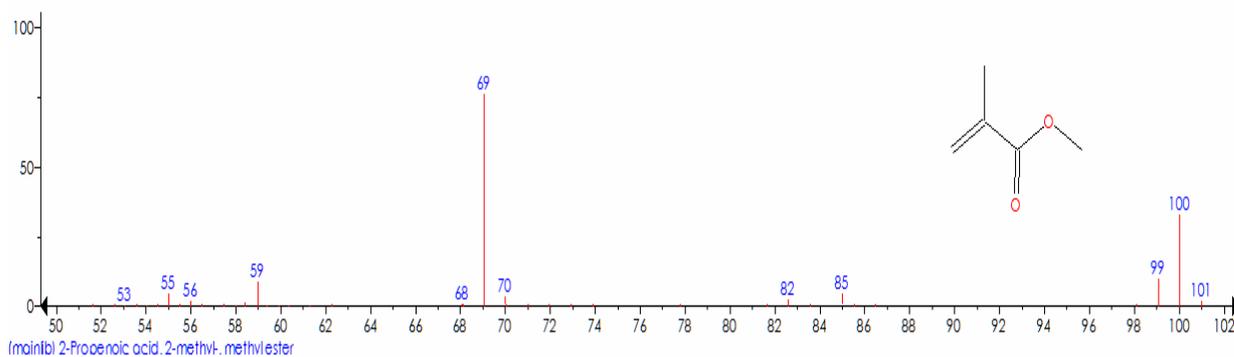
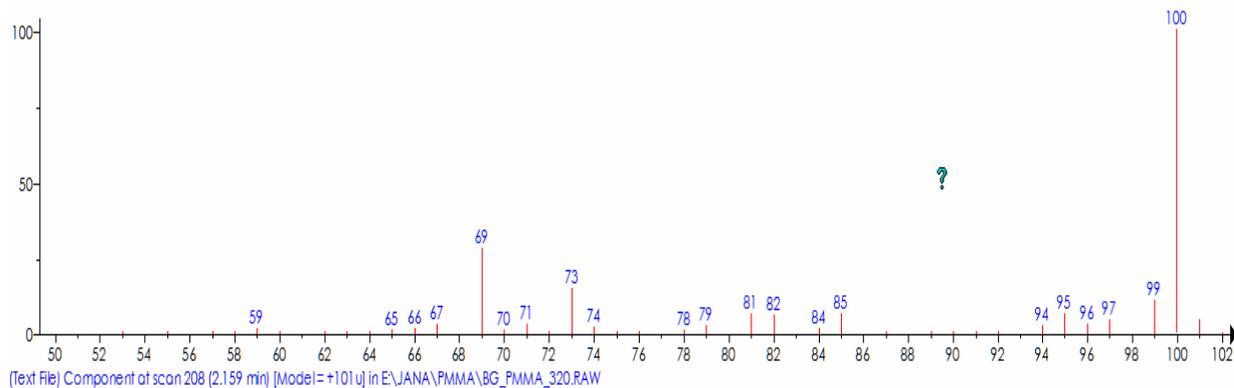
9,10-dimetil 9,10-dihidro antraceno (pico 19)

ANEXO III

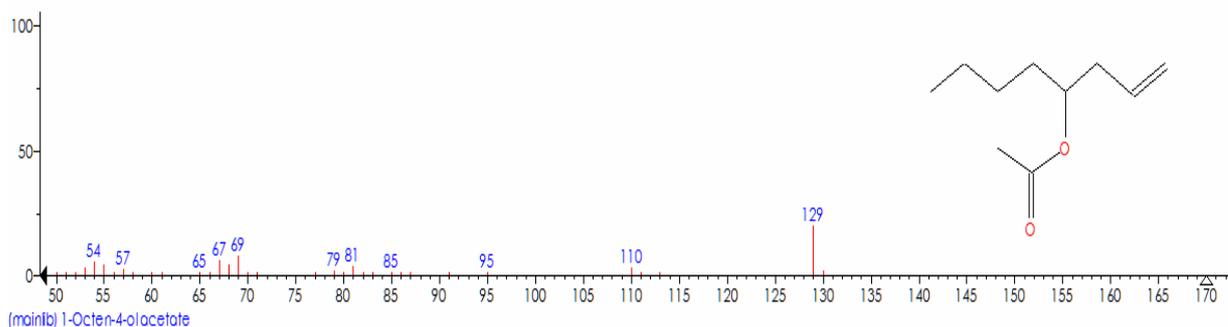
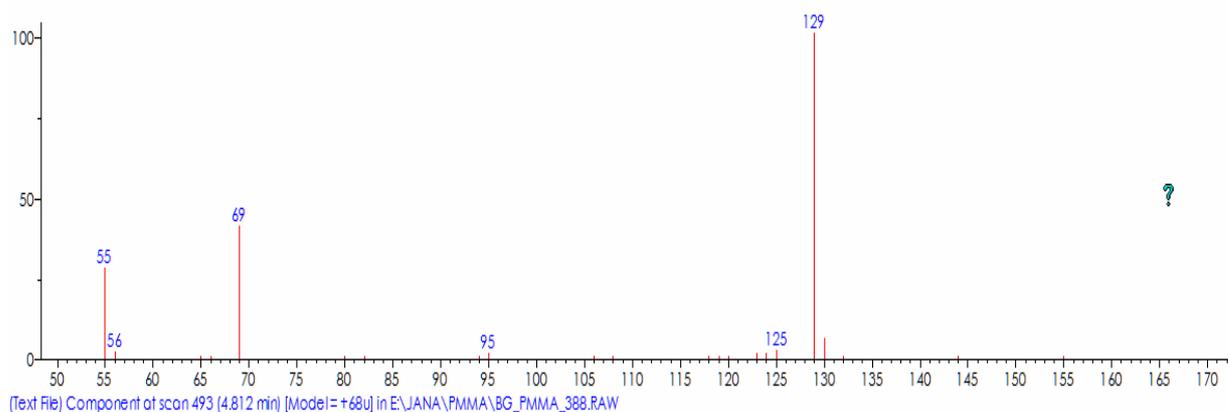
**Espectros de massa dos compostos majoritários
tentativamente identificados na degradação térmica
do PMMA**

Capítulo IV – Anexos

metil metacrilato (pico 1)

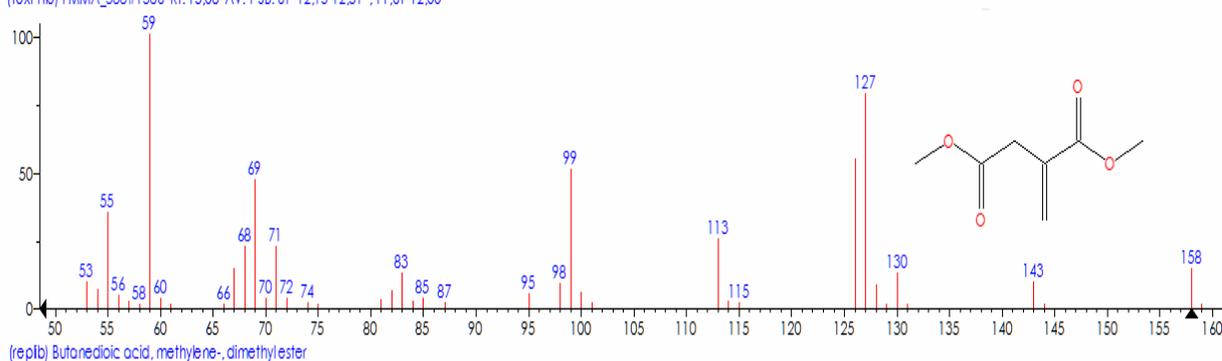
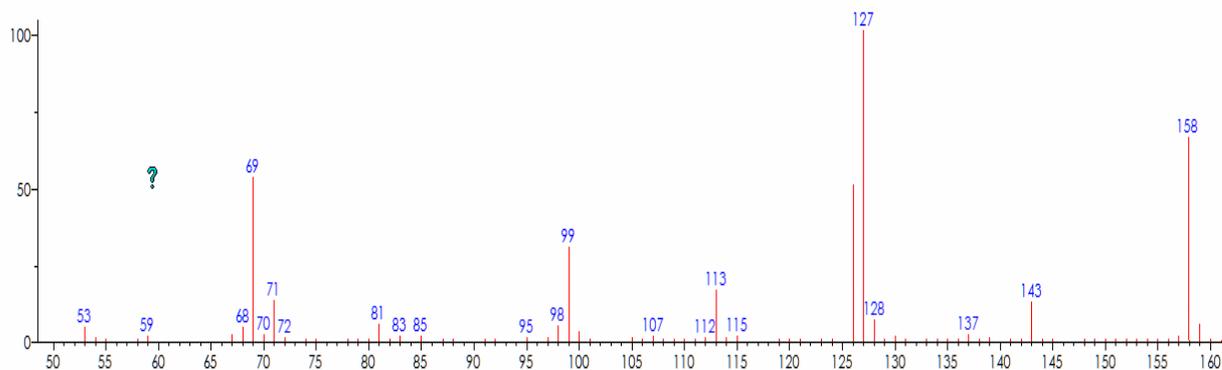


oct-1-em-4-il acetato (pico 2)

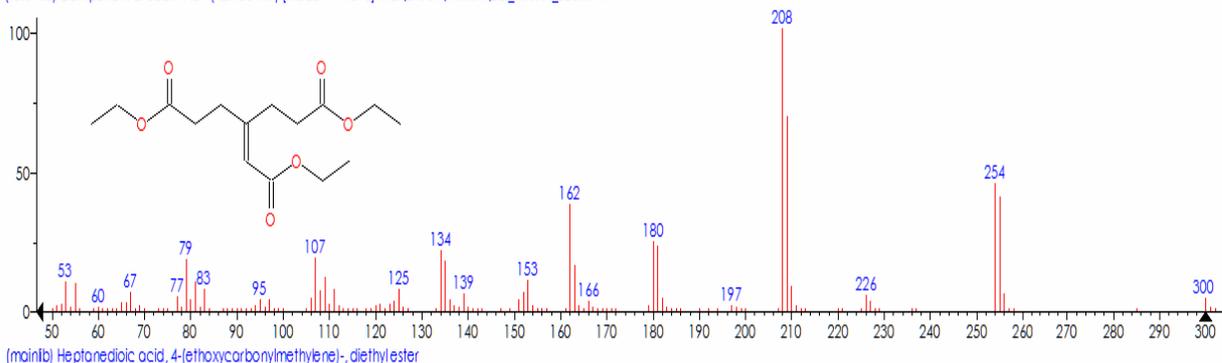
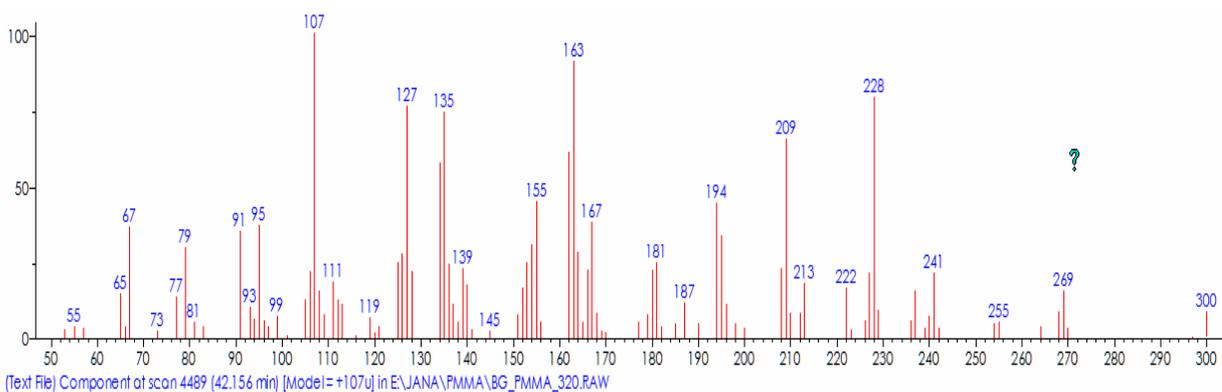


Capítulo IV – Anexos

dimetil 2-metil enesuccinato (pico 12)

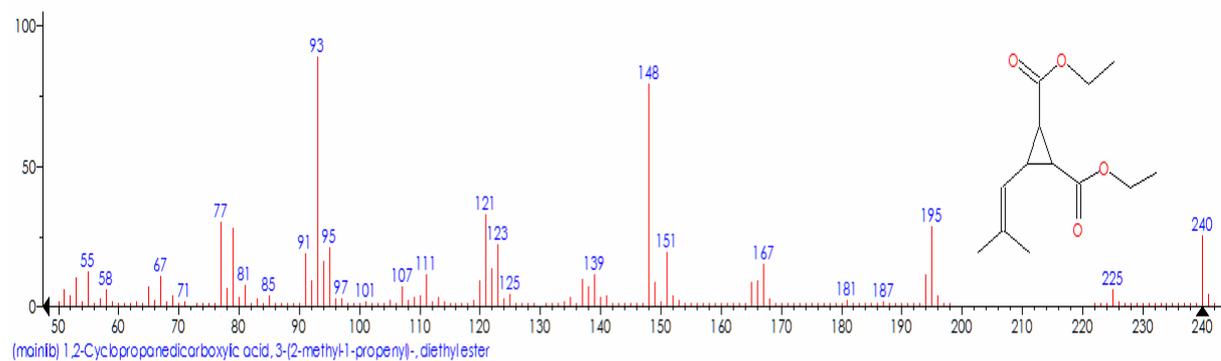
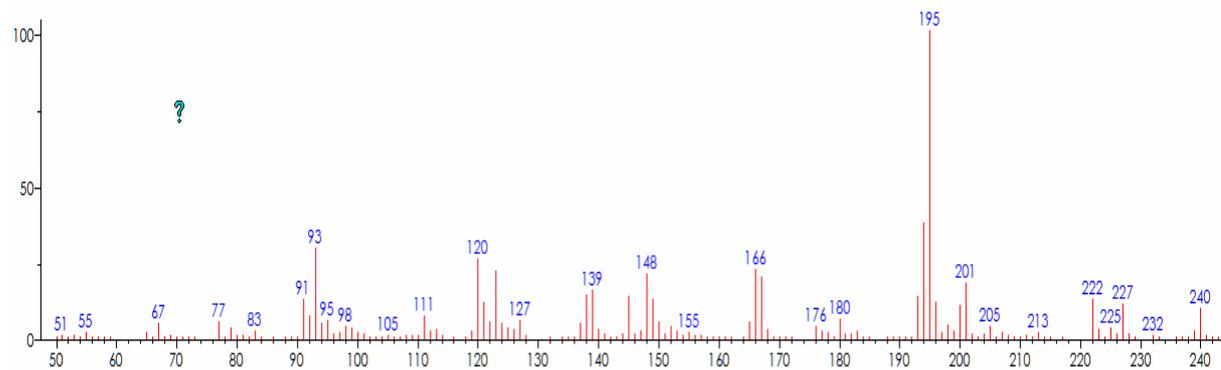


dietil 4-((etoxicarbonil)metileno) heptanodioato (pico 37)



Capítulo IV – Anexos

dietil 3-(2-metil prop-1-enil) ciclopropano-1,2-dicarboxilato (pico 38)

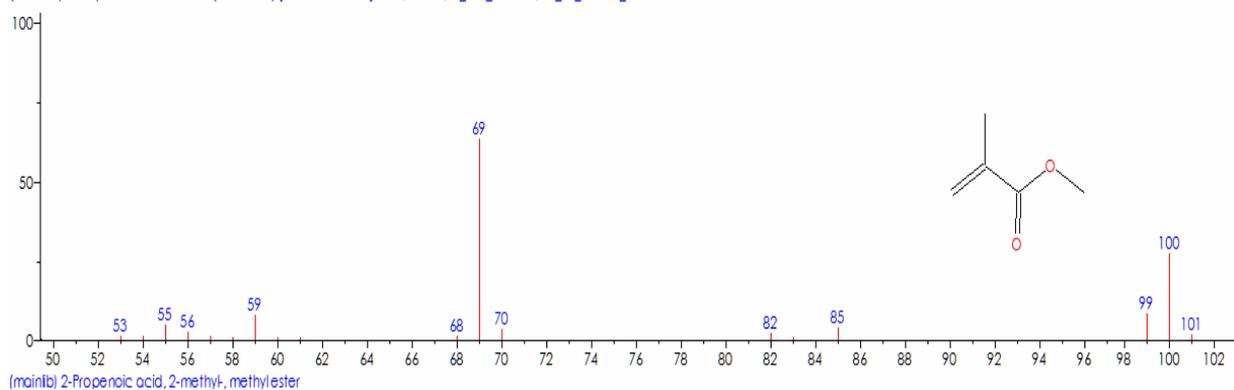
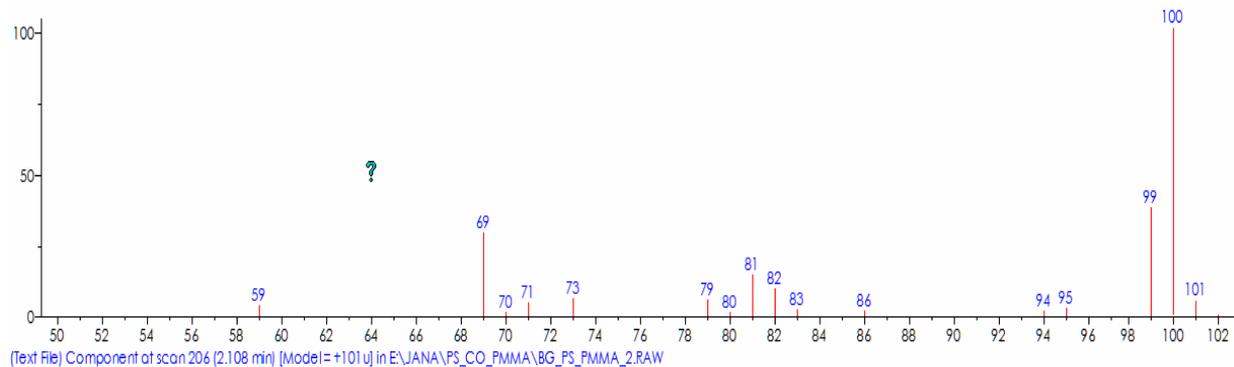


ANEXO IV

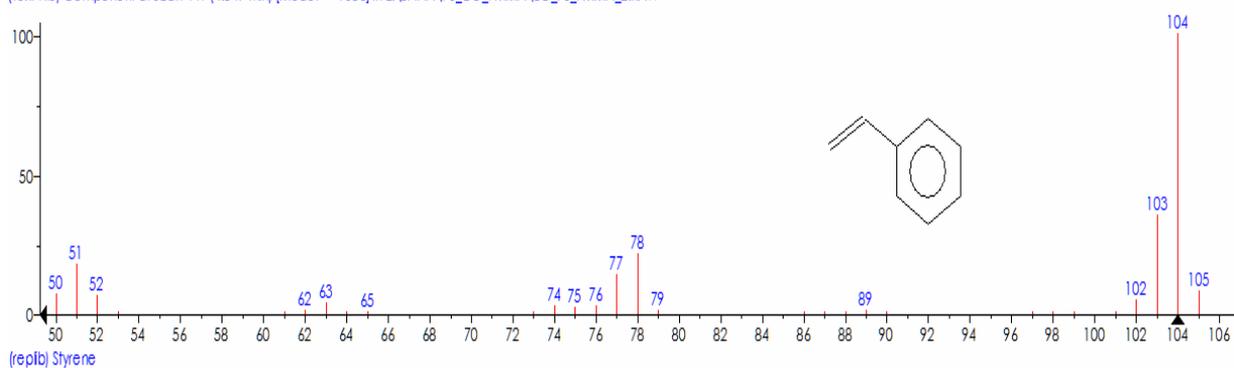
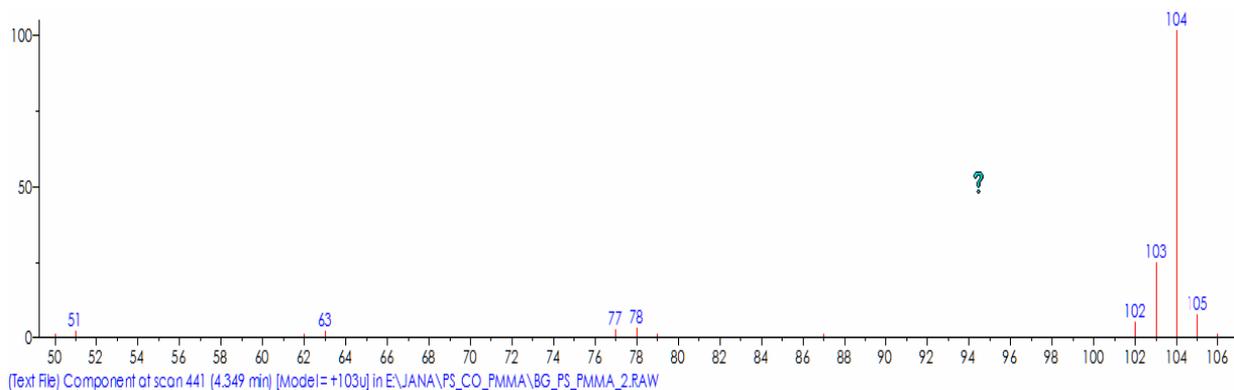
**Espectros de massa dos compostos majoritários
tentativamente identificados na degradação térmica
do PS-b-PMMA**

Capítulo IV – Anexos

metil metacrilato (pico 1)

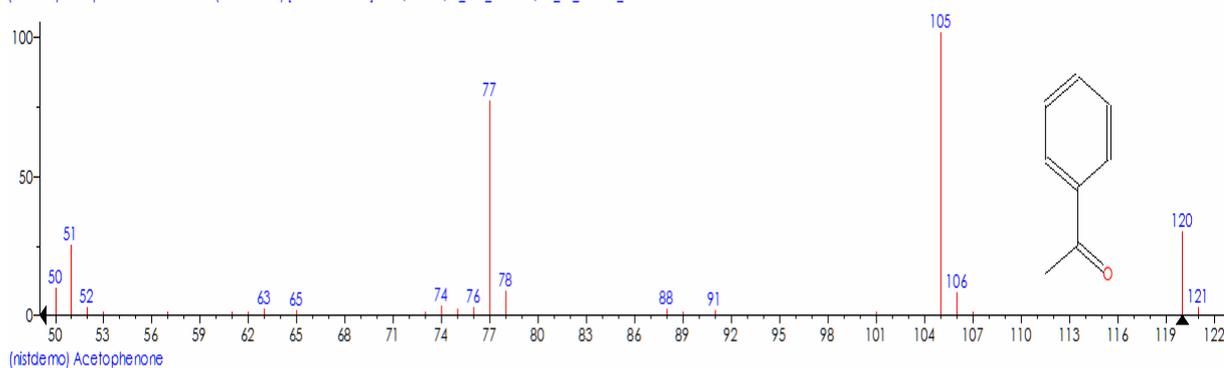
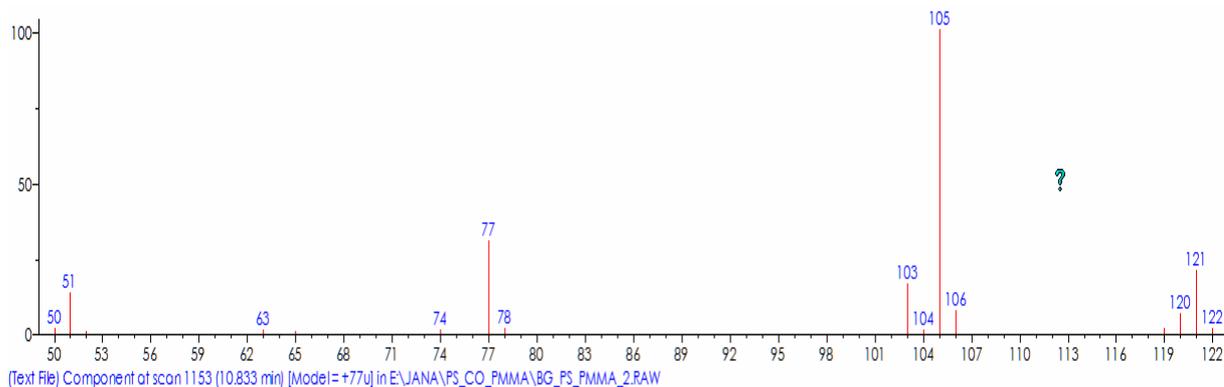


estireno (pico 2)

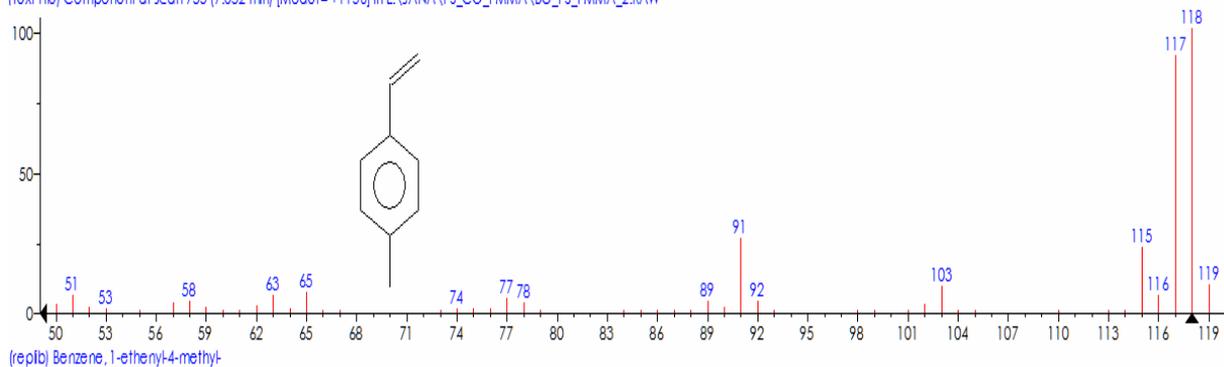
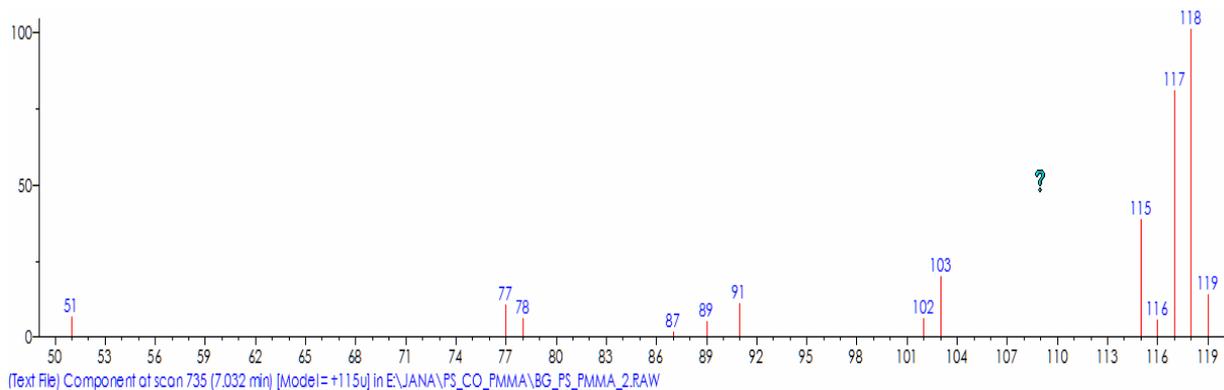


Capítulo IV – Anexos

acetofenona (pico 6)

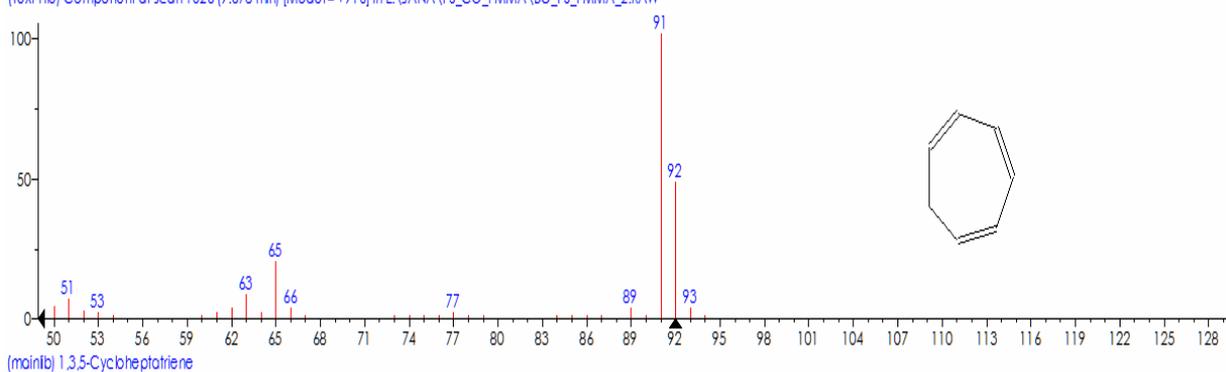
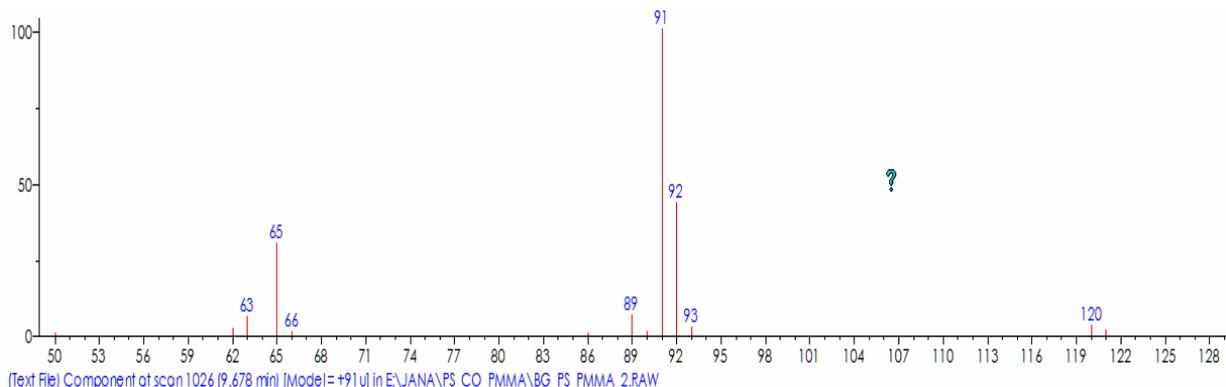


p-metil estireno (pico 7)

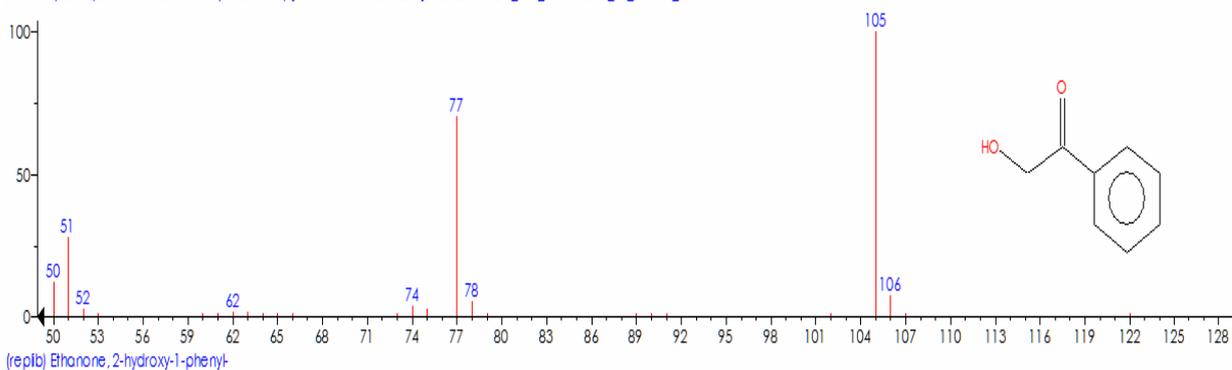
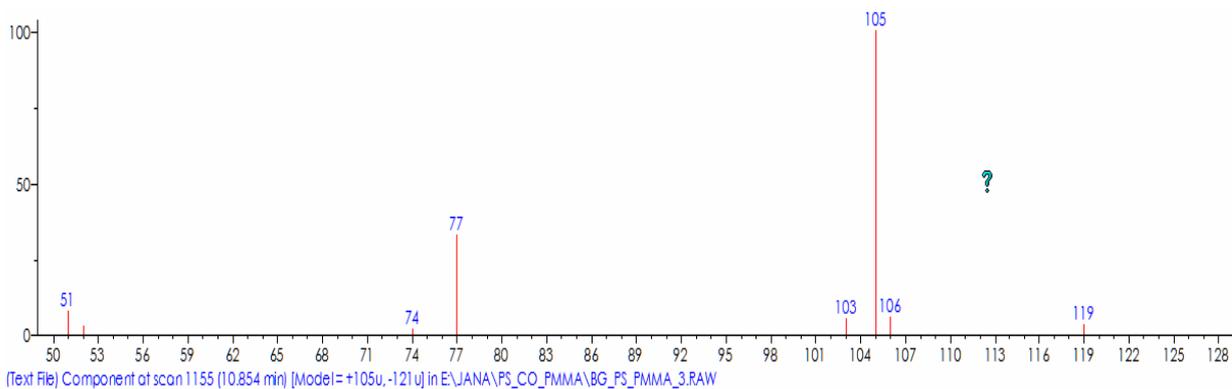


Capítulo IV – Anexos

1,3,5-cicloheptatrieno (pico 12)

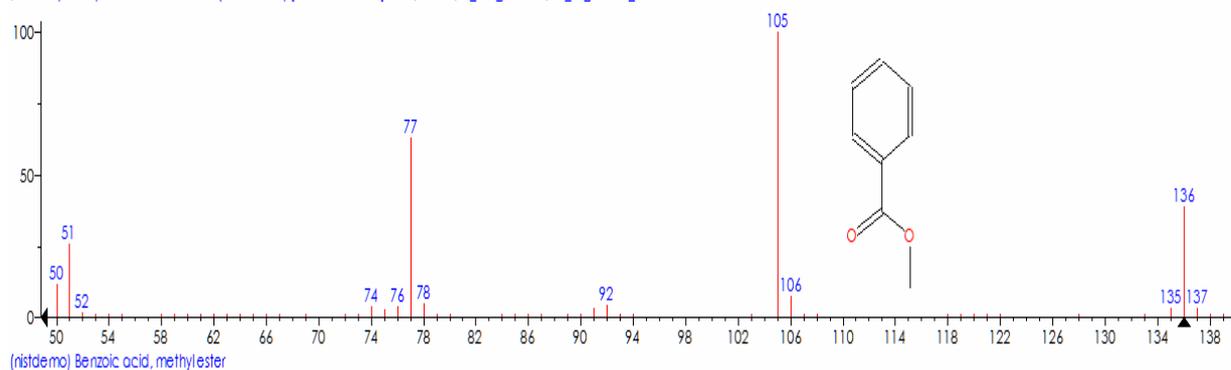
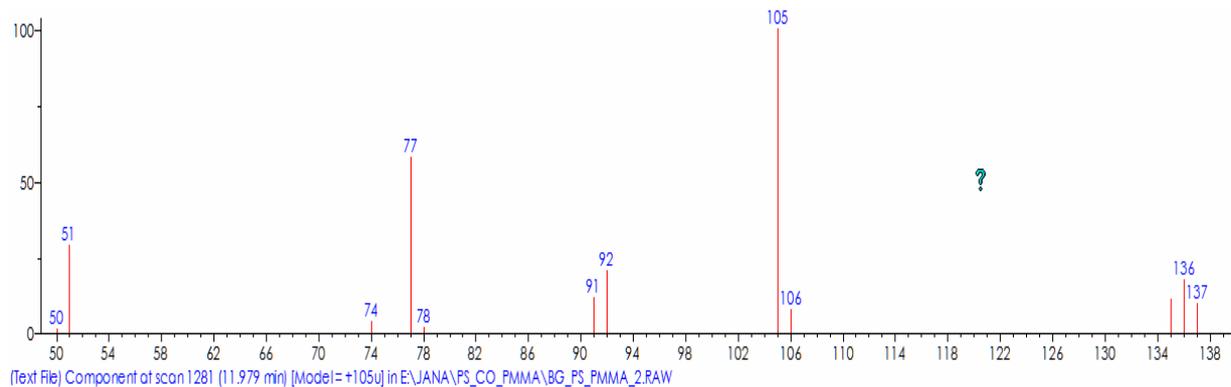


2-hidroxi 1-fenil etanona (pico 14)

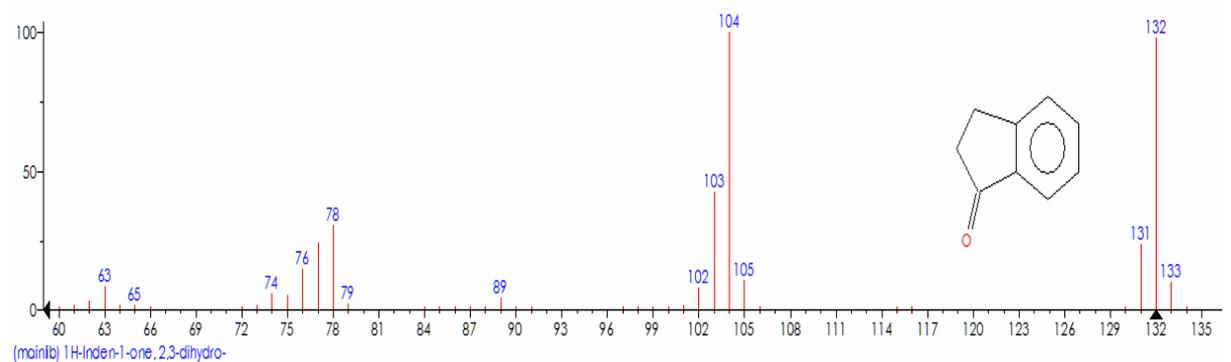
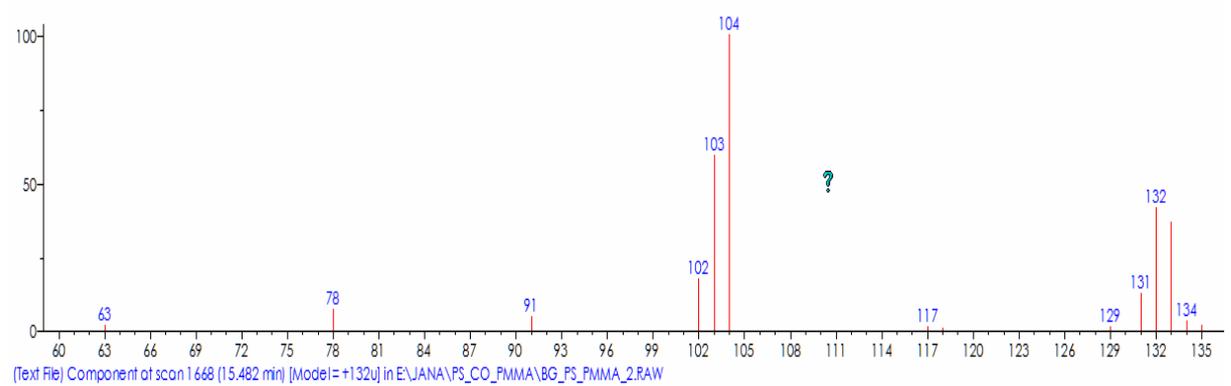


Capítulo IV – Anexos

metil benzoato (pico 15)

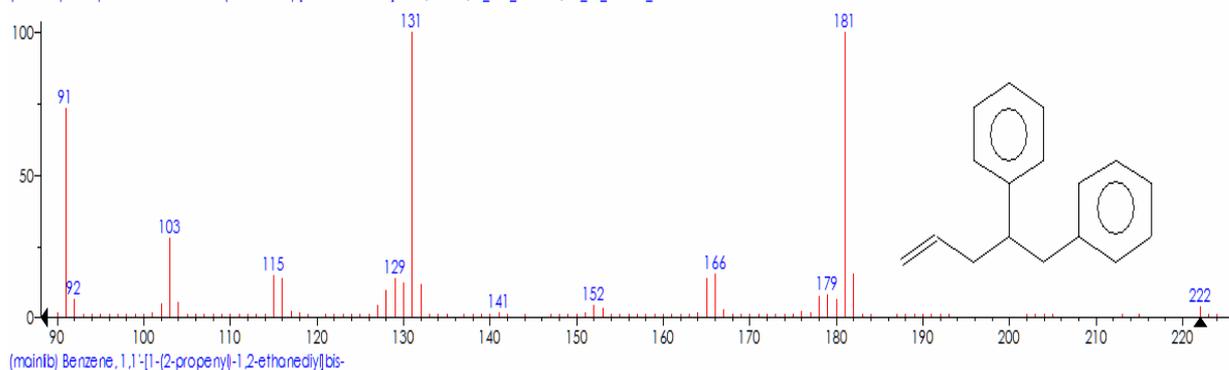
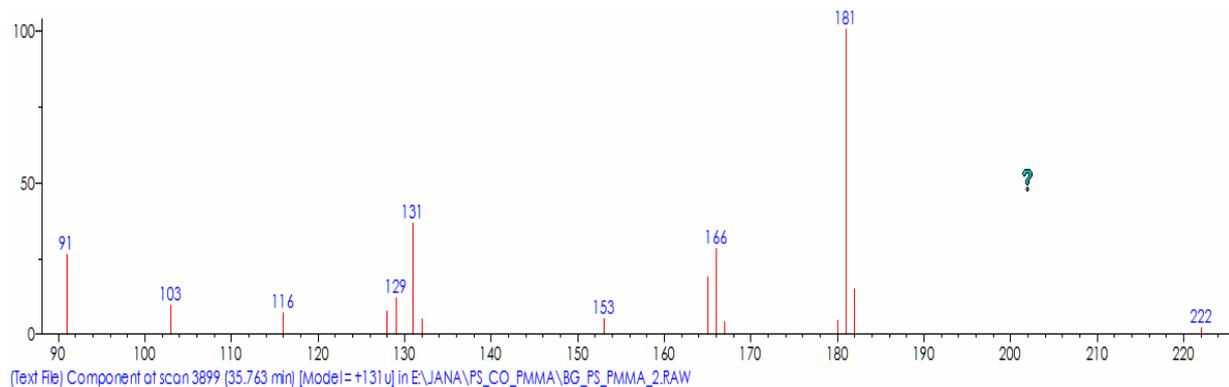


indanona (pico 25)

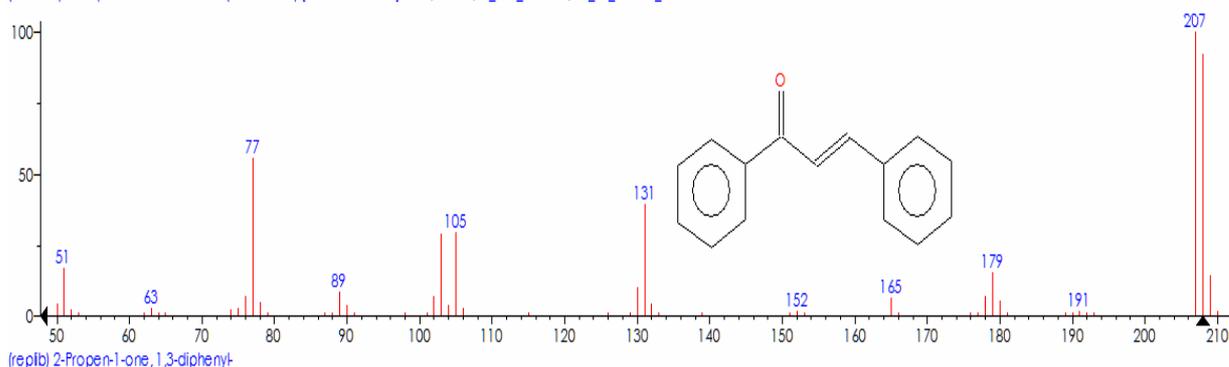
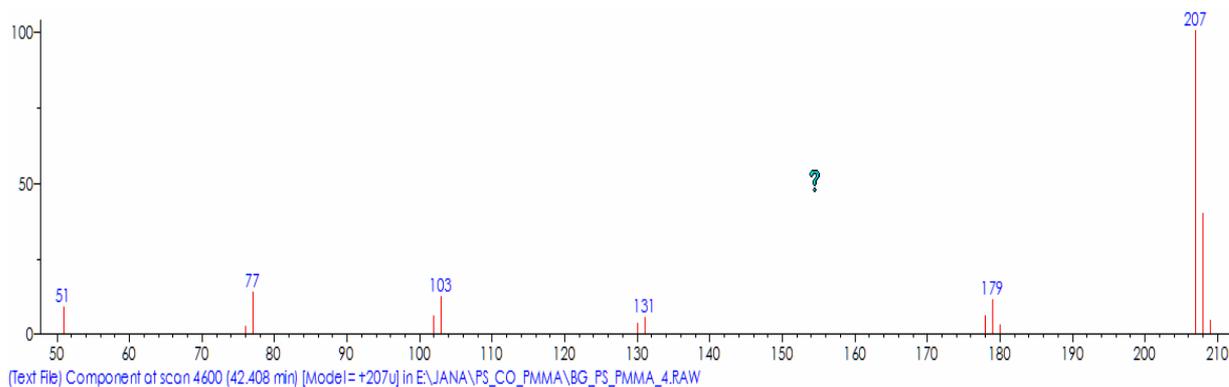


Capítulo IV – Anexos

4,5-difenil pent-1-eno (pico 54)



2-propen-1-ona 1,3-difenil (pico 64)



Capítulo IV – Anexos

10-propil antraceno (pico 67)

