

**JOSÉ CARLOS CORREIA DE GOUVEIA FERREIRA**

Estudo da degradabilidade de poliestireno modificado  
quimicamente

**Universidade do Minho**  
**2004**

**JOSÉ CARLOS CORREIA DE GOUVEIA FERREIRA**

Estudo da degradabilidade de poliestireno modificado  
quimicamente

Dissertação apresentada para a  
obtenção do grau de Mestre em  
Química (especialização em ensino)  
pela Universidade do Minho

**Universidade do Minho**  
**2004**

## Índice

Agradecimentos .....	i
Resumo .....	iv
Abstract .....	vi
Símbolos e abreviaturas .....	viii
Capítulo 1 - Introdução .....	2
1.1 - Os Plásticos e o meio ambiente .....	2
1.1.1 - Consumo e produção de Plásticos .....	3
1.1.2 - Produção de Lixo e importância dos Plásticos nos Resíduos Sólidos Urbanos (RSU).....	5
1.1.3- Gestão e controle dos resíduos plásticos .....	7
1.2- Degradação de Polímeros.....	13
1.2.1 - Tipos de Degradação .....	15
1.2.2- Degradabilidade de Polímeros.....	17
1.3- O Poliestireno (PS).....	19
1.3.1- Breve resumo histórico. ....	19
1.3.2- Composição do Poliestireno.....	20
1.3.3 - Aplicações do Poliestireno .....	23
1.3.4- Gestão dos resíduos do Poliestireno.....	25
1.3.5- Degradação do Poliestireno .....	26
1.4 - Mecanismo da Degradação Termo-oxidativa. ....	30
1.4.1 - Efeitos da degradação termo-oxidativa .....	34
Capítulo 2 - Parte Experimental .....	40
2.1 - Materiais .....	40
2.2-Reagentes e Solventes.....	41
2.3 - Degradação Termo - Oxidativa.....	42

2.4 - Técnicas Analíticas .....	47
2.4.1 - Espectrofotometria de Infravermelhos (FTIR) .....	47
2.4.3 - Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC).....	50
2.4.4 - Viscosidade Capilar .....	52
Referências Bibliográficas .....	55
Capítulo 3 - Resultados Experimentais.....	57
3.1 - Consumo de Oxigênio.....	57
3.3 - Espectrofotometria de Ultravioleta Visível (UV-vis).....	61
3.4 - Viscosimetria.....	61
3.5 - Calorimetria diferencial de Varrimento (DSC).....	63
Capítulo 4 - Discussão e interpretação dos resultados.....	66
4.1- Série MEB .....	66
4.1.1- Consumo de Oxigênio .....	66
4.1.2- Espectrofotometria de Ultravioleta Visível (UV-vis).....	67
4.1.3- Espectrofotometria de Infravermelhos (FTIR) .....	69
4.1.4-Viscosimetria.....	73
4.1.5- Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC).....	74
4.2- Série TSB .....	77
4.2.1- Consumo de Oxigênio.....	77
4.2.2- Espectrofotometria de Ultravioleta Visível (UV-vis).....	77
4.2.3- Espectrofotometria de Infravermelhos (FTIR).....	78
4.2.4 Viscosimetria .....	80
4.2.5 Calorimetria Diferencial de varrimento (DSC) .....	81
4.3 Comparação entre as duas séries .....	83
4.3.1 Consumo de oxigênio .....	83
4.3.2 - Espectrofotometria de Ultravioleta Visível (UV-vis).....	83
4.3.3- Espectrofotometria de Infravermelhos (FTIR).....	85
4.3.4 Viscosimetria .....	86
4.3.5 Calorimetria Diferencial de varrimento (DSC) .....	86
Referências Bibliográficas .....	87
Conclusão, discussão crítica e perspectivas futuras.....	89

## **Agradecimentos**

A realização deste trabalho contou com a ajuda e o apoio de várias pessoas a quem pretendo dedicar algumas linhas :

À Doutora Arlete Queirós, minha orientadora, pelo apoio, pelos ensinamentos e conhecimentos que me foi transmitindo, pela forma como analisou, criticou e orientou este trabalho e a elaboração desta dissertação.

À Doutora Gabriela Botelho, também minha orientadora, pela simpatia, amizade e paciência com que sempre me acolheu. Os conhecimentos práticos e teóricos por ela facultados foram de essencial importância no decorrer deste trabalho, assim como o ânimo e a atitude positiva que sempre me incutiu em todas as ocasiões.

Quero também agradecer à Doutora Isabel Correia Neves pela disponibilização da Prensa e restantes meios necessários à realização das análises de espectrofotometria de infravermelhos.

Gostaria também de agradecer à Doutora Ana Vera Machado, do Departamento de Engenharia de Polímeros da Universidade do Minho pelos meios e apoio facultados na realização dos ensaios de viscosidade. Do mesmo Departamento, agradeço também ao Dr. Maurício pelo apoio na execução das análises calorimétricas.

Agradeço também ao Engenheiro Cerqueira Rodrigues, Director Pedagógico da Ancorensis Cooperativa de Ensino, a minha escola de sempre, por me ter facilitado a participação neste Mestrado.

Agradeço também aos meus colegas de Mestrado pelo Companheirismo e camaradagem.

Um obrigado também ao meu amigo Mário Afonso, pelos conselhos informáticos tão úteis na redacção desta dissertação.

Quero dedicar este trabalho à minha mulher, Teresa e aos meus filhos Mafalda e Pedro e agradecer-lhes o facto de existirem e estarem sempre comigo.



## Resumo

Devido às suas propriedades aliadas a um baixo preço, o Poliestireno (PS) é um dos plásticos mais consumidos actualmente. A sua utilização no campo das embalagens alimentares e outros artigos descartáveis tem sofrido um enorme aumento nos últimos anos. Como consequência deste incremento uma quantidade crescente de resíduos tem sido produzida, sendo necessário solucionar o problema da sua gestão.

O objectivo deste trabalho consiste em aumentar a degradabilidade termo-oxidativa do poliestireno, por inserção de segmentos alifáticos contendo grupos carbonílicos, nas cadeias deste polímero. Esta inserção tem como finalidade aumentar a decomposição do poliestireno quando exposto às condições normais de utilização.

No capítulo 1 refere-se o impacto ambiental causado pelos plásticos, descrevendo-se alternativas para lidar com este problema. Este capítulo inclui também um apanhado sobre a bibliografia recente publicada sobre este tema.

No capítulo 2 são descritas as técnicas e as condições experimentais utilizadas na execução deste trabalho. Foram usados duas séries diferentes de amostras de Poliestireno modificado por inserção de diferentes quantidades (5, 10 e 15%) de  $-\text{CH}_2(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2-$  nas cadeias do polímero. Essas séries foram designadas por MEB e TSB.

A degradação termo-oxidativa foi efectuada a  $150^\circ\text{C}$  numa atmosfera de oxigénio, sendo a sua evolução seguida através da medição do consumo de oxigénio. As amostras degradadas foram analisadas por

Espectrofotometria de Infravermelhos (FTIR) e Ultravioleta-visível (UV-vis), por Viscosimetria e por Calorimetria Diferencial de Varrimento.

No capítulo 3 apresentam-se os resultados experimentais obtidos neste trabalho.

No capítulo 4 é feita a discussão e análise dos resultados obtidos, com base na percentagem de modificação para cada série, MEB e TSB. Foi também executada uma análise comparativa desses resultados para cada uma das séries de poliestireno modificado.

Os resultados obtidos demonstram que a inserção de segmentos alifáticos contendo grupos carbonílicos na cadeia do poliestireno, aumenta a sua degradabilidade.

## Abstract

Polystyrene, due to its properties and low price, is a widely used plastic. Especially in the field of food packaging and other disposable articles, a steep consumption occurred in recent years. As a result, fast-growing quantities of waste which are produced need to be handed.

The objective of this work is to investigate the influence of the insertion of aliphatic segments containing carbonyl groups in the polystyrene backbone on its thermooxidative degradability, aiming at the improvement of the decomposition of the polymer when exposed to natural environment.

In chapter 1 a reference is made to the environmental impact of plastics and the alternatives available to deal with this problem. A review of the recent literature on this topic is also included.

In chapter 2 the polymers, the techniques and the experimental conditions used through this work are presented. Two sets of modified polystyrene by insertion of different amounts (5, 10 and 15%) of  $-\text{CH}_2(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2$  units in the polymer backbone are used. These are designated as MEB and TSB. The degradation is carried out at 150 °C in a oxygen atmosphere and the thermooxidative degradation is followed by the oxygen uptake. The degraded samples are analysed by FTIR and UV-Visible Spectroscopy, Viscosimetry and Differential Scanning Calorimetry.

In chapter 3 the experimental results obtained in this study are presented.

In Chapter 4 the results are discussed on the basis of the influence of the percentage of modification for each set, MEB and TSB. A comparative analysis of the results obtained for each set is also presented. The results show that the insertion of aliphatic segments containing carbonyl groups in the polystyrene backbone enhances its degradability.

## **Símbolos e abreviaturas**

ABS - Acrilonitrilo, butadieno e estireno.

APME - Associação Europeia de Fabricantes de Plásticos.

CDCL<sub>3</sub> - Clorofórmio Deuterado.

DSC - Calorimetria Diferencial de Varrimento.

EPA - Environmental Protection Agency.

EPS - Poliestireno expandido.

FTIR - Espectrofotometria de Infravermelhos.

HIPS - Poliestireno de alto impacto.

HDPE - Polietileno de alta densidade.

I<sub>co</sub> - Índice de carbonilo.

KBr - Brometo de sódio.

Kton - Quilotonelada.

LDPE - Polietileno de baixa densidade.

MEB - Metoxibutadieno.

MIPS - Poliestireno de médio impacto.

MVK - Metilvinilcetona.

PET - Poli (etileno tereftalato).

PP - Polipropileno.

PS - Poliestireno.

PVC- Poli (cloreto de vinilo).

RSU - Resíduos Sólidos Urbanos.

SAN - Acrilonitrilo e estireno.

SIGRE - Sistema Integrado de Gestão de Embalagens.

SPV - Sociedade Ponto Verde.

T<sub>g</sub> - Temperatura de Transição Vítrea.

THF - Tetrahidrofurano.

TSB - Trimetilsililoxibutadieno.

UV - Ultravioleta.

Vis - Visível.

$\mu\text{g}$  - Micrograma.

$[\eta]$  - Viscosidade Intrínseca.

$[\eta]_r$  - Viscosidade relativa.

# Capítulo 1

## Introdução Teórica

## Capítulo 1 - Introdução

### 1.1 - Os Plásticos e o meio ambiente

O plástico tornou-se juntamente com a madeira, o ferro, o betão e o vidro, uma das matérias-primas mais utilizadas pelo homem. O consumo de plásticos aumentou muito desde o seu aparecimento no mercado, devido às suas excelentes características físicas e químicas, possuindo uma quase infinidade de aplicações possíveis, aliadas ao seu baixo preço. Contudo, algumas das propriedades dos plásticos pressupõem uma curta vida activa e por consequência vão aumentar a produção de resíduos. Um exemplo bastante significativo é o uso dos plásticos na produção de embalagens.

Uma das principais críticas de que são alvo os plásticos reside no "lixo" que produzem. Em média, um português produz 330 quilos de lixo por ano, valor que podemos considerar baixo se compararmos com uma tonelada de resíduos produzida por um habitante da Grã-Bretanha no mesmo período de tempo [1]. Apesar deste facto, isso não significa que a produção de menos lixo seja equivalente a uma maior preocupação com o meio ambiente. Portugal está ainda atrasado em relação aos países mais desenvolvidos da Europa Ocidental no tocante à reciclagem e reutilização dos resíduos. Portugal produz actualmente segundo dados da Sociedade Ponto Verde (SPV), 3,3 milhões de toneladas de resíduos sólidos urbanos (RSU). Os materiais plásticos em geral representam uma pequena percentagem em massa deste valor (cerca de 7 % dos RSU) [2]. Contudo devido à sua baixa densidade, ocupam uma elevada percentagem em termos de volume (cerca de 30 a 40 %) [3].

Outro dos factores relacionados com a problemática dos plásticos e o meio ambiente consiste na sua grande visibilidade. Este facto, esconde o

principal responsável do impacto visual dos plásticos nos RSU, que é o consumidor, pois este, ao não colocar os plásticos em locais reservados para esse efeito acaba por ser ele próprio um agente poluidor.

### 1.1.1 - Consumo e produção de Plásticos

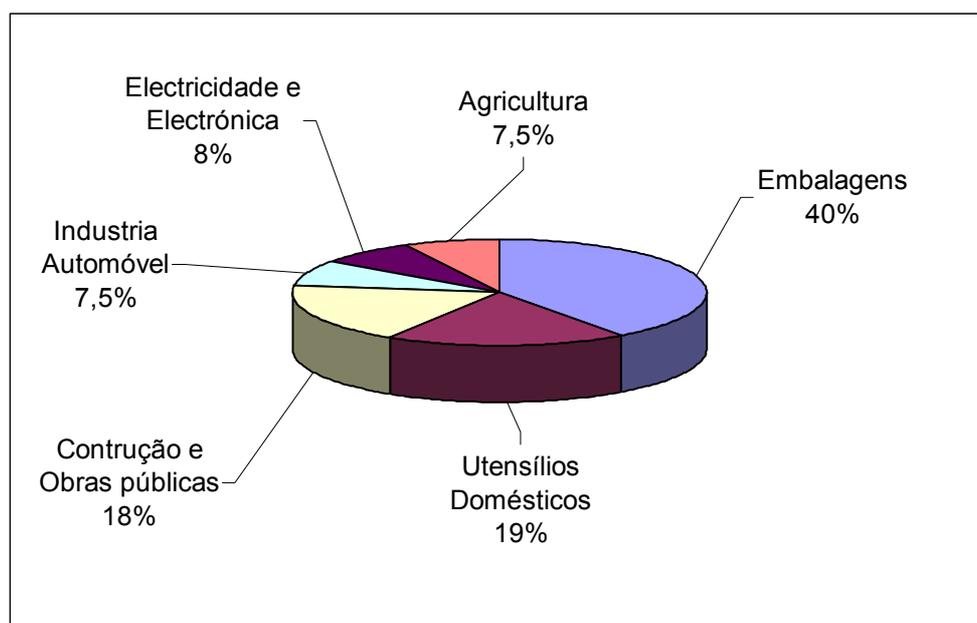
No ano de 1996, a produção mundial de plásticos rondou as 108 milhões de toneladas, sendo este valor distribuído pelos Estados Unidos da América, 24 %, Europa Ocidental, 25 %, Japão, 9 % e 25 % pelos restantes países mais industrializados do continente asiático [4]. A Europa Ocidental consumiu 33,5 milhões de toneladas de plásticos em 1999, o que corresponde a um consumo de 84 kg de plásticos por pessoa, por ano [5].

Os materiais plásticos tornaram-se ao longo dos anos o material de embalagem predominante devido à sua enorme versatilidade, durabilidade e múltiplas capacidades. Estima-se que 40 % dos plásticos produzidos são usados para a produção de embalagens.

Na Europa Ocidental, a produção e consumo de plásticos têm aumentado de uma forma constante, tendo crescido mais de 15 % nos últimos anos do século XX [6] [7]. No continente europeu os plásticos mais consumidos são o polietileno de alta e baixa densidade (HDPE/LDPE), o polipropileno (PP), o policloreto de Vinilo (PVC), o poliestireno (PS) e o polietileno tereftalato (PET). Só por si, estes cinco termoplásticos são responsáveis por 80 % do consumo total de plásticos na Europa Ocidental, excedendo o seu consumo 28 milhões de toneladas por ano [6]. É necessário salientar que no caso do PS, polímero estudado nesta dissertação o seu consumo mundial ascendeu a 8,6 milhões de toneladas em 1991, distribuindo-

se a sua produção pelos EUA (32,6 %), Países Asiáticos (31,4 %), Europa Ocidental (26,7 %), América Latina (7%) e África (7%) [8].

O consumo de plásticos na Europa Ocidental divide-se pelos seguintes sectores de produção indicados na figura 1.1.



**Figura 1.1** - Consumo de plásticos por sector na Europa Ocidental em 1999 [6].

Os plásticos são materiais produzidos a partir de recursos naturais como o petróleo, o gás natural, a hulha e o sal comum. Como é sabido, os combustíveis fósseis são limitados e não renováveis, sendo por isso necessário otimizar e rentabilizar a sua utilização. É contudo necessário salientar que apenas 4 % da produção mundial de petróleo se destinam à produção de materiais plásticos, como se pode observar na figura 1.2.

Por outro lado, devido ao desenvolvimento dos processos de fabrico, a produção de plástico consome nos dias de hoje menos de 40 a 70 % de energia do que há 20 anos atrás [9].

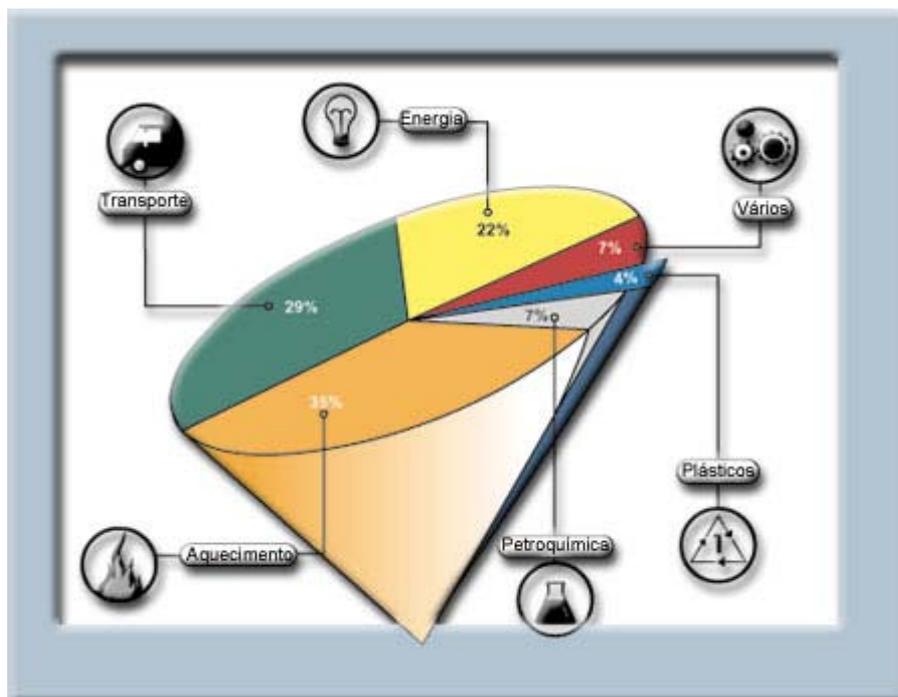


Figura 1.2 - Consumo de petróleo por sector de actividade [9].

### 1.1.2 - Produção de Lixo e importância dos Plásticos nos Resíduos Sólidos Urbanos (RSU)

Ninguém sabe ao certo a quantidade de lixo gerada a nível mundial, contudo sabe-se que a maior parte dos resíduos são produzidos nos países desenvolvidos. Os EUA são os líderes mundiais em consumo de energia e os maiores causadores de poluição, possuindo além disso a maior taxa mundial de produção de resíduos per capita. Segundo fontes da Environmental Protection Agency (EPA), os EUA produzem, por ano, entre 6-10 biliões de toneladas de resíduos sólidos. Essa estimativa corresponde a uma produção diária de resíduos no valor de 59 kg de lixo por cada habitante [10]. A maior parte destes resíduos pertence a actividades industriais, agrícolas e de extracção e prospecção de minérios. Os resíduos sólidos urbanos (RSU) compreendem apenas 3 % deste valor. Mesmo assim cada habitante dos USA deposita no caixote do lixo 1,8 kg de resíduos por dia.

Em Portugal, em 1980, os resíduos de embalagens de vidro, plástico, cartão e papel, representavam cerca de 20 % do conteúdo dos RSU. No início da década de 90 estes mesmos materiais representavam já cerca de 45 % do lixo doméstico [11].

Analisando o que se passa nos EUA, verifica-se uma evolução da produção de resíduos superior ao aumento das taxas de reciclagem. Estes dados podem ser inferidos da observação dos dois gráficos seguintes, 1.1 e 1.2 da responsabilidade da EPA.

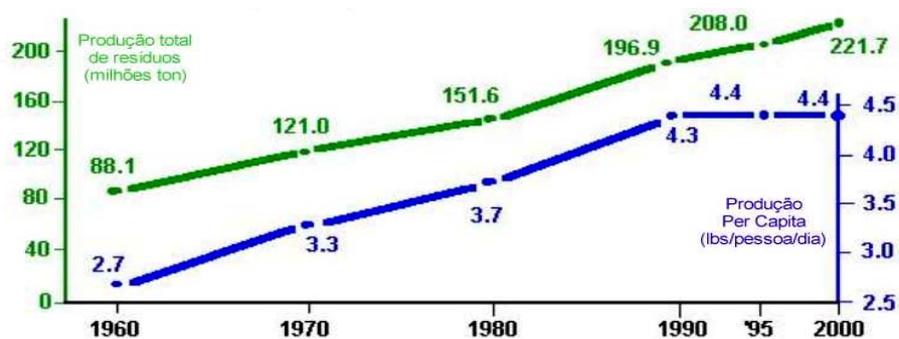


Gráfico 1.1 - Taxa de produção de resíduos, EUA - 1960/2000 [12].

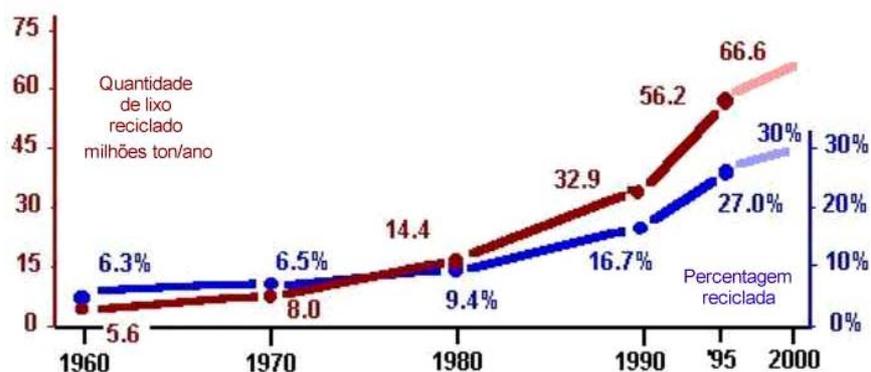


Gráfico 1.2 - Taxas de reciclagem, EUA - 1960/2000 [12].

No tocante ao papel dos plásticos nos RSU, estes materiais poliméricos representam 8,3 % dos RSU dos EUA e 7 % dos RSU em Portugal.

Segundo dados da APME datados de 1995, referentes à produção de resíduos plásticos, verificou-se que no conjunto dos países da União Europeia houve produção de 16 milhões de toneladas de resíduos plásticos, isto significa que, em média, cada europeu produziu 24 kg de resíduos plásticos nesse ano. No mesmo ano em Portugal foram produzidos 228 kton deste tipo de resíduos, o que se traduz num taxa de 22,8 kg de lixo plástico por habitante [8].

Outro factor importantíssimo referente à produção e uso de materiais plásticos, refere-se ao meio ambiente aquático. Segundo dados da organização ambientalista GEOTA, 700 milhões de toneladas de plásticos são perdidas ou deitadas fora propositadamente por pescadores e marinheiros. Estes plásticos eliminados vão colocar em risco os animais e aves dos ecossistemas marinhos. Como exemplos destas ocorrências estão as aves marinhas que ingerem materiais plásticos e vão ter por isso graves problemas intestinais [4]. Um estudo recente realizado em carcaças de cetáceos, revela que um em cada 30 morreu engasgado com resíduos plásticos [13].

Devido a todos os dados e estatísticas apresentadas nesta dissertação, torna-se fácil aquilatar o grande impacto ambiental causado pelos resíduos de material plástico. Urge por isso criar estratégias para a gestão deste tipo de resíduos.

### 1.1.3- Gestão e controle dos resíduos plásticos

Após os plásticos terem cumprido a função para a qual foram produzidos, estes materiais transformam-se em resíduos. Apesar do aumento de eficácia nas tecnologias de produção de polímeros, não nos

podemos esquecer que a produção e consumo dos materiais plásticos tem crescido continuamente. Por isso, torna-se necessário gerir a problemática da produção de resíduos de uma forma global e abrangente, envolvendo também formas de persuadir o público em geral a mudar os seus hábitos de consumo e a torná-lo numa parte integrante na gestão dos resíduos produzidos.

A gestão destes resíduos envolve uma hierarquia de processos que aqui se apresentam numa ordem decrescente de desejabilidade: Redução, Reutilização, Reciclagem, Incineração e Deposição em Aterros [8].

#### **a) Redução**

Quanto mais leve for um plástico menor será o resíduo por ele criado após a sua vida útil. Deve-se por isso fabricar os polímeros de forma diferente ou consoante as aplicações, prolongar o tempo de vida útil destes produtos. O objectivo da redução é produzir produtos com a mesma qualidade mas com quantidades menores de polímero. Segundo dados da APME (Associação Europeia de Fabricantes de Plásticos), entre 1991 e 2001 foram poupadas 1,8 milhões de toneladas de plásticos [14]. Devido a esta poupança no peso dos produtos, acresce também a redução do seu impacto ambiental e a diminuição de custos associados ao transporte deste produtos.

#### **b) Reutilização**

A reutilização de plásticos quando possível, é uma prática importante porque assegura a poupança de matérias - primas e de recursos energéticos. Além disso vai retardar o fim do tempo de vida útil dos plásticos, o que vai levar a uma menor produção de resíduos.

No caso das embalagens plásticas para produtos alimentares, a pratica da reutilização não é aconselhável. Tal acontece porque estas

embalagens possuem uma elevada permeabilidade se comparadas com as embalagens de vidro e metal [8].

### **c) Reciclagem**

A reciclagem de plásticos é uma prática que contribui para a conservação de recursos e para a diminuição da poluição. Através dela consegue-se poupar recursos não renováveis como o petróleo, reduzir o consumo de energia na fabricação de plásticos, aumentar o tempo de vida dos materiais e reduzir os encargos com a remoção e tratamento dos RSU.

Em Portugal, até há bastante pouco tempo a maioria dos resíduos plásticos reciclados provinha de actividades industriais. Segundo dados do Instituto Nacional de Estatística (INE) foram recicladas em 1993, 645 toneladas de plásticos, valor muito inferior ao das 19214 toneladas de vidro recicladas nesse mesmo ano. Segundo dados da SPV, em 1998 apenas 3,1 % das embalagens plásticas foram recicladas. Torna-se por isso de grande urgência consciencializar e atrair a atenção das pessoas para a separação e triagem adequada dos resíduos plásticos. Aquando da feitura e escrita desta dissertação (2004), os canais portugueses de televisão têm promovido a correcta recolha e separação dos resíduos plásticos, através de um anúncio da SPV.

A directiva 94/62/EC respeitante a resíduos de embalagens, estipulou uma meta de 50 a 65 % de recuperação em peso e de 25 a 45 % de reciclagem em peso das embalagens produzidas na Comunidade Europeia até 30 de Junho de 2001. Até 30 de Junho de 2006 esta directiva fixou um objectivo de 60 a 75 % e de 55 a 70% para respectivamente recuperação e reciclagem de embalagens. No seguimento desta directiva muitos países europeus criaram esquemas para a reciclagem de embalagens plásticas. A comissão europeia estabeleceu para Portugal, Grécia e Irlanda uma taxa de 25 % para a recuperação e reciclagem de embalagens, tendo estes países de



reciclagem de um mínimo de 25 % das embalagens não - reutilizáveis comercializadas no nosso país até ao ano de 2005. O SPV abrange todas as embalagens urbanas, domésticas, comerciais, industriais, agrícolas colocadas em Portugal, sejam elas de plástico, papel/cartão, vidro, metal e madeira.

Tem-se contudo de assinalar que a reciclagem de plástico só é eficaz se estiverem reunidas determinadas condições: a reciclagem tem de ser um processo economicamente viável e vantajoso, tem de existir tecnologia adequada para recolher, separar e transformar os resíduos, os produtos reciclados têm de possuir um mercado para a sua utilização e finalmente as indústrias de reciclagem serem contempladas com incentivos financeiros que apoiem a sua actividade [15].

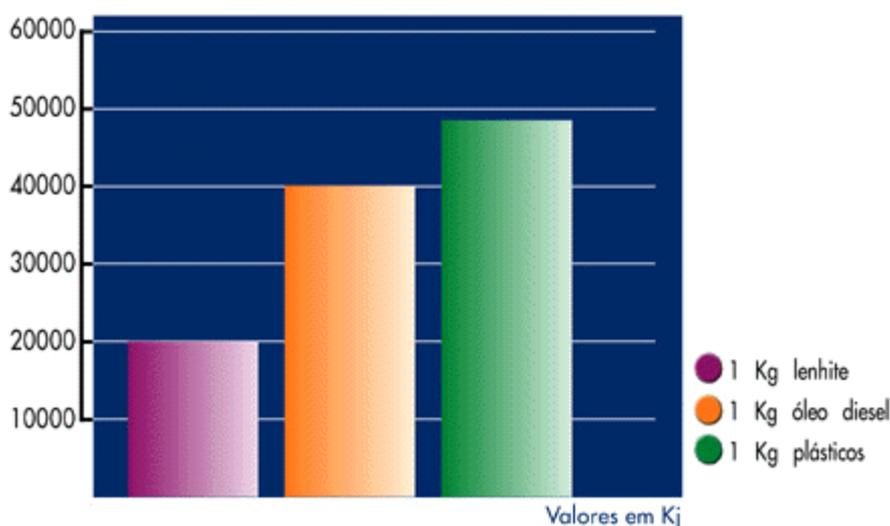
Plástico	Objectos mais adaptados à reciclagem	Alguns objectos que podem ser feitos de plástico reciclado
PS	caixas de cassetes, embalagens de iogurtes	vasos para plantas, cabides
PP	caixas de baterias de automóveis, sacos de ráfia	tubos de escoamento, caixotes e vasos para plantas
PE	garrafas/filme, grades de garrafa	sacos, tubos e embalagens de detergentes
PET	garrafas	fibras para fazer vestuário, caixas, fibra para enchimento
PVC	tubos, molduras de janelas, garrafas	tubos de coextrusão, molduras de janelas, solas de sapatos, perfis
EPS	caixas, acondicionamento	material para aligeiramento de solos, vasos para plantas e cabides

Figura 1.4 - Alguns artigos feitos de plástico reciclado [15].

#### d) Incineração

A incineração com recuperação de energia consiste na queima controlada das embalagens plásticas, recuperando o seu alto conteúdo calorífero, com vista à produção de energia calorífera e eléctrica. Os

resíduos de plásticos apesar de não ultrapassarem 7 % da totalidade dos RSU, contribuem com 30 % da energia produzida pelos RSU, pois os plásticos possuem um valor energético comparável ao do petróleo e do carvão [16].



**Figura 1.5** - Energias libertadas pela combustão de diversos materiais [15].

A incineração sem aproveitamento de energia é um processo altamente desaconselhado pois apenas contribui para a redução do volume dos resíduos, podendo contudo levar à produção de emissões tóxicas de dioxinas e metais pesados para a atmosfera [8].

Em países como o Japão e a Suíça a maior parte dos resíduos de plásticos são eliminados por incineração com aproveitamento de energia, embora em muitos outros países as populações não aceitem bem o recurso à queima controlada de resíduos, mesmo que os fornos incineradores possuam vários mecanismos de controlo da poluição.

### **e) Deposição em Aterros**

A colocação de resíduos plásticos em aterros é a solução menos desejável de todas, pois não se valoriza, nem aproveita o potencial contido nestes materiais. Nos aterros, a maior parte dos materiais neles depositados mantêm-se inalterados durante longos períodos de tempo, não

se procedendo assim à eliminação nem à degradação dos plásticos. Outro problema a ter em linha de conta consiste do facto de cada vez existirem menos locais disponíveis e adequados para a construção de novos aterros sanitários. Para terminar a análise da viabilidade e utilidade dos aterros sanitários, sabe-se hoje que a biodegradação de alguns dos materiais neles depositados vai promover a libertação de gás metano ( $\text{CH}_4$ ) que é um dos gases promotores do chamado "efeito de estufa".

## 1.2- Degradação de Polímeros

Todos os polímeros se degradam no meio ambiente. Podemos definir a degradação como o resultado de interacções complexas de efeitos sinérgicos de radiação, temperatura e humidade, para além de outros factores ambientais [17]. Qualquer processo degradativo é resultante da interacção do material polimérico com o ambiente que o rodeia, alterando a estrutura desse material e das suas propriedades mecânicas, eléctricas, químicas ou térmicas [18].

A degradação química de polímeros afecta por isso o comportamento dos materiais plásticos na vida do dia a dia. Os efeitos desta degradação podem ser observáveis desde quando o polímero foi sintetizado e processado, durante a sua vida útil e também quando o polímero deixou de cumprir a função para que foi fabricado, tendo de ser reciclado ou sujeito a outro tratamento posterior.

Os polímeros sofrem degradação consoante o ambiente e as condições de serviço, sendo a sua vida útil limitada, dependendo da agressão sofrida. Ao serem sujeitos ao intemperismo, os polímeros degradam-se ocorrendo reacções fotoquímicas que vão levar a quebras das cadeias

moleculares. Essas reacções envolvem radiações UV e o oxigénio atmosférico, podendo ser aceleradas por temperaturas elevadas causadas pelo calor proveniente do sol, presença de tensões (aplicadas externamente ou tensões residuais do processo de conformação), gradiente de temperatura ou diferenças de coeficientes de expansão térmica em diferentes locais dentro do molde [19].

Durante a última década, o estudo da degradação e estabilização de polímeros tornou-se um tema de especial importância, pois por um lado queremos desenvolver e melhorar o comportamento e as propriedades dos polímeros, por outro lado queremos produzir plásticos degradáveis, com o intuito de preservar o meio ambiente. Para proteger os plásticos da agressão dos factores ambientais, usam-se agentes foto-estabilizantes, que vão proteger a superfície dos polímeros [20]. Contudo, se a quantidade de estabilizante for superior à necessária, os polímeros podem resistir mais tempo que o necessário, indo por isso aumentar o seu impacto ambiental.

De uma forma geral os efeitos da degradação polimérica são os seguintes:

1. Alterações na estrutura química: a degradação oxidativa conduz à formação de ligações duplas conjugadas, grupos carbonilo e hidroxilo;
2. Alterações na superfície do polímero: a maior parte das reacções de degradação processa-se na superfície do material. Devido à degradação essa superfície pode tornar-se quebradiça, descolorada e perder o seu brilho natural;
3. Perda das propriedades mecânicas do polímero;
4. Fragilização do polímero;
5. Formação de radicais livres;
6. Formação de produtos tóxicos aquando da pirólise e combustão de polímeros;

7. Redução da massa molecular devido a quebras nas cadeias poliméricas ou aumento dessa massa molecular devido à formação de ligações cruzadas;
8. Perda de aditivos e agentes plastificantes;
9. Diminuição da transparência.

### 1.2.1 - Tipos de Degradação

1. Degradação Térmica: todos os polímeros podem ser degradados por influência do calor, seja quando foram fabricados ou quando estão a cumprir a missão para a qual foram processados. Este tipo de degradação pode acontecer na ausência de ar, mas o processo é bastante acelerado na presença de oxigénio. A degradação térmica é a causa mais comum para a degradação de polímeros, tendo sido objecto de bastantes estudos ao longo destes últimos anos [21-27].
2. Degradação Foto-oxidativa: as ligações químicas dos polímeros ser quebradas pelas radiações ultravioleta de maior energia. Essas radiações UV vão causar então a foto-degradação dos polímeros [28].
3. Degradação Hidrolítica: alguns polímeros contêm grupos funcionais sensíveis aos efeitos da água, principalmente aqueles que têm tendência a absorvê-la. Esses polímeros degradam-se sob a acção da humidade, sendo os principais produtos de degradação ácidos, ésteres e glicóis [29-30].
4. Degradação Mecânica: este tipo de degradação ocorre quando se aplica no polímero uma força que poderá originar quebra física do material. Se os polímeros forem sujeitos a cortes devido ao seu processamento numa extrusora, podem formar-se radicais que vão acelerar a degradação e a

cadeia linear do polímero pode ser seccionada [31]. Esse processo vai contribuir para a perda de propriedades do polímero, em especial se for combinado com a acção do calor e do oxigénio.

5. Degradação Química: neste processo, líquidos corrosivos ou gases (ex: ozono), atacam as estruturas poliméricas, causando quebra das suas cadeias ou oxidando os seus grupos funcionais.
6. Degradação induzida por radiações: quando os polímeros são expostos à luz solar ou a radiações de elevada energia, o próprio polímero, ou impurezas que este contém, vão absorver essas radiações, resultando na perda de propriedades do material polimérico. No caso de absorção de radiações de elevada energia, tais como raios gama, as cadeias poliméricas vão-se cindir rapidamente.
7. Degradação devida a Intemperismo: todos os plásticos se degradam devido à exposição longa aos efeitos do clima. Este tipo de degradação engloba os efeitos de vários tipos de degradações acima referidos. Para além desses factores temos de contar com factores climáticos externos, como a chuva, o vento, a composição da atmosfera e a ocorrência de choques térmicos, que possuem um papel significativo nos processos de degradação.
8. Degradação durante o Armazenamento: a falta de cuidado e o mau manuseamento durante o armazenamento dos polímeros pode vir a causar efeitos negativos na futura performance do material.
9. Biodegradação (degradação biológica): Esta degradação é específica de polímeros que contêm grupos funcionais susceptíveis de serem atacados por enzimas e microrganismos como bactérias e fungos. Um exemplo deste tipo de degradação consiste na alteração de polímeros sintéticos em contacto com ambientes fisiológicos, em aplicações clínicas [32].

### 1.2.2- Degradabilidade de Polímeros

Todos os materiais poliméricos sofrem degradação quando expostos a factores como calor, humidade, oxigénio, solventes, stress mecânico, radiações diversas e microorganismos. A acção destes agentes vai resultar numa alteração da composição química dos polímeros, bem como numa redução da sua massa molecular.

Contudo, para que os polímeros possam ser transformados em produtos industriais úteis, concebidos para desempenhar funções específicas, têm de ser aditivados. Entre os aditivos estão os antioxidantes e anti UV que previnem a degradação termo e foto oxidativa e tornam os seus resíduos menos degradáveis. Na prática, pode-se afirmar que qualquer alteração das propriedades iniciais do polímero produzido pode designar-se como degradação. Alguns materiais poliméricos demoram centenas de anos a degradarem-se, logo vão contribuir para o aumento da produção de resíduos e para o incremento da poluição.

A produção de polímeros mais estáveis e mais resistentes à degradação deveria depender da função para que são criados e se existe ou não uma possibilidade efectiva de reutilizar esses produtos sem perda das suas capacidades nem riscos para os consumidores. Muitas vezes não é necessário a produção de polímeros muito estáveis. Tem por isso de se fazer uma gestão integrada destes processos.

Para resolver este problema é necessário desenvolver plásticos que se degradam mais rapidamente. Como a grande maioria destes materiais são expostos à radiação solar durante o seu uso, a produção de materiais degradáveis deve centrar-se em plásticos com um tempo de serviço programado.

Nos últimos anos tem-se assistido a um grande esforço no sentido de produzir polímeros degradáveis que incluem os polímeros biodegradáveis, fotodegradáveis, oxodegradáveis e hidrodegradáveis.

No caso dos polímeros biodegradáveis a degradação é causada pela acção de microorganismos e fungos existentes na natureza. A biodegradação é um processo aérobio, pois necessita da presença de oxigénio molecular para a sua realização. Como exemplos de polímeros naturais e biodegradáveis temos o amido e a celulose que são polímeros da glicose.

A produção de polímeros biodegradáveis não é contudo uma panaceia para a solução desta problemática. Um óbice à produção deste tipo de materiais reside no facto de a sua produção ser, na grande maioria dos casos, economicamente pouco viável e além do mais não possuírem propriedades idênticas às dos polímeros não biodegradáveis. Julga-se contudo, que com os avanços graduais das tecnologias de produção, com o crescente interesse dos consumidores e dos media pela "química verde" e se devidamente apoiado por subsídios e incentivos governamentais o mercado para estes produtos poderá sofrer um aumento considerável nestes próximos anos.

Actualmente existe algum mercado para os plásticos biodegradáveis, em aplicações específicas na agricultura e especialmente na medicina, para a produção de fios de sutura, seringas descartáveis, próteses e válvulas artificiais [33].

Um aspecto muito importante desta dissertação reside na criação de alternativas à reciclagem e à produção de polímeros biodegradáveis. A alternativa estudada consiste na modificação química de polímeros.

Pode referir-se a título de exemplo, a introdução de produtos biodegradáveis que vão favorecer a biodegradação de plásticos, reduzindo o

seu impacto nos RSU; é o caso da introdução de 10 % de amido na constituição dos sacos plásticos dos supermercados, potenciando assim a sua degradação, pois o amido ao degradar-se vai tornar o plástico finamente dividido e pronto a ser incorporado no meio ambiente envolvente.

A introdução de determinadas características na estrutura molecular dos polímeros vai torná-los mais instáveis e sujeitos a serem mais facilmente degradados depois de terem sido utilizados. Muitos polímeros tornam-se fotodegradáveis devido à incorporação nas suas cadeias de grupos carbonilo ou complexos metálicos que vão agir como iniciadores da degradação polimérica [34].

A copolimerização de etileno com monóxido de carbono produz um material fotodegradável com propriedades idênticas às do polietileno.

No ponto 1.3.5 refere-se vários processos de copolimerizar o poliestireno com o intuito de amplificar a sua foto e termo degradação, obtendo polímeros menos agressivos para o meio ambiente, pois desta forma pode-se controlar mais eficientemente o tempo de vida dos materiais poliméricos.

### 1.3- O Poliestireno (PS)

#### 1.3.1- Breve resumo histórico.

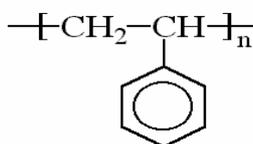
O poliestireno (PS) é um polímero obtido a partir da polimerização do estireno, que é um produto obtido a partir do petróleo, embora se possa encontrar também em plantas e frutos, possuindo um cheiro doce. O estireno foi descoberto em 1839 pelo farmacêutico alemão Eduard Simon que o destilou a partir de uma resina vegetal e o denominou de "estírol". Só em 1920 o químico alemão Hermann Staudinger se apercebeu que a resina

obtida por Simon era constituída por longas cadeias de estírol. Foi então que Staudinger criou o conceito de moléculas gigantes, criando o nome "macromoléculas" e postulando então que o PS era um aglomerado de cadeias de estireno, possuindo elevada massa molar [35].

O poliestireno foi pela primeira vez fabricado na Alemanha, em 1930, por cientistas da BASF.

### 1.3.2- Composição do Poliestireno.

O poliestireno é um homopolímero do estireno ( $C_6H_5C_2H_3$ ), obtido através de polimerização por massa, solução, suspensão, ou emulsão. Este PS designa-se como PS "cristalino", não por ter uma estrutura desse tipo, mas por apresentar um aspecto brilhante e cintilante.



**Figura 1.6** - Fórmula de estrutura do PS (n - número de unidades repetitivas)

Este polímero caracteriza-se por ser um sólido amorfo, incolor, inodoro e insípido. O PS possui excelentes propriedades eléctricas, é facilmente corado, absorve um baixo teor de humidade, tendo também uma boa estabilidade dimensional. As principais vantagens do PS residem no facto de ser facilmente fabricado e processado (por extrusão, moldagem por injeção ou por termo moldagem) sendo o seu baixo custo outra vantagem assinalável. Além disso, possui ainda uma boa resistência química aos ácidos, bases, álcoois de baixa massa molecular e soluções salinas.

Algumas das limitações deste polímero consistem na sua baixa resistência química a óleos, cetonas e hidrocarbonetos aromáticos e ao facto de não resistir a água a ferver.

Apesar da sua rigidez, o PS quando sujeito a um longo tempo de armazenamento pode tornar-se quebradiço [35]. O poliestireno possui um ponto de amolecimento de aproximadamente 100 °C, o que o torna por isso num dos plásticos mais facilmente moldáveis [36].

Para se aumentar as propriedades mecânicas do PS, tais como resistência ao choque, modificou-se este polímero, incorporando-lhe elastómeros e obtendo-se assim o poliestireno de médio impacto (MIPS) e o poliestireno de alto impacto (HIPS), que muitas vezes já não é transparente mas sim opaco.

O PS é considerado não biodegradável, contudo tem uma resistência limitada às radiações Ultravioleta (UV) e tem tendência a degradar-se, por despolimerização, a temperaturas superiores a 150 °C [36].

Para se optimizarem as vantagens do PS e se diminuírem as suas limitações, este polímero é modificado por copolimerização com acrilonitrilo e butadieno. Obtêm-se assim os polímeros de estireno tais como o ABS, composto por acrilonitrilo, butadieno e estireno e o SAN composto por acrilonitrilo e estireno.

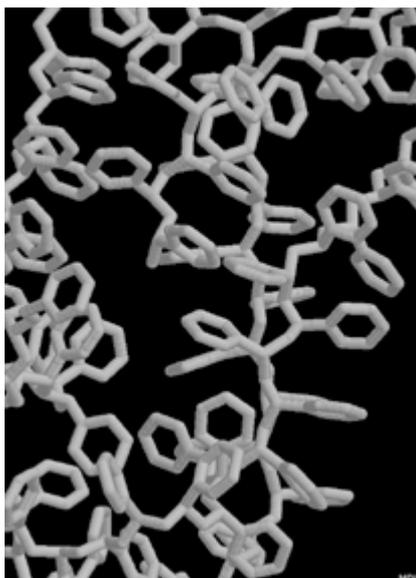
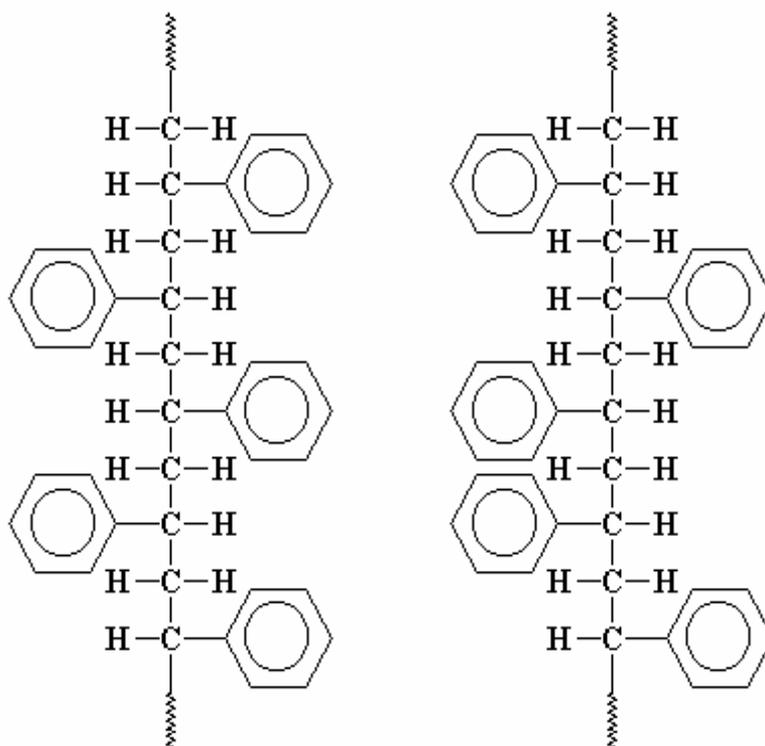


Figura 1.7 - Simulação de uma cadeia de poliestireno [37]

O poliestireno comum é um polímero termoplástico e atáctico, isso significa que os grupos fenilo da cadeia polimérica não possuem uma estrutura regular, distribuindo-se aleatoriamente. Esta ausência de estereoespecificidade faz com que este tipo de PS, dito comum ou "vulgar" tenha uma natureza amorfa. Em 1985, cientistas japoneses da IDEMITSU através de um processo de polimerização por catálise metalocénica, criaram um tipo de poliestireno que se denominou por poliestireno **sindiotáctico**. [38]

Neste polímero os grupos fenilo estão orientados alternadamente ao longo da cadeia principal deste composto. Esta estrutura regular possibilita que o poliestireno sindiotáctico se agrupe em estruturas cristalinas. Este tipo de poliestireno possui uma grande resistência química e funde apenas aos 270 °C. Como grande inconveniente, temos o factor económico, pois o custo do poliestireno sindiotáctico é muito mais elevado que o PS atáctico [34].

Apesar da sua grande resistência às condições ambientais, o PS sindiotáctico partilha com o PS atáctico o facto de também ser quebradiço.



**Figura 1.8** - Poliestireno sindiotático (esquerda) e poliestireno atático.

### 1.3.3 - Aplicações do Poliestireno

Devido a todas as vantagens anteriormente enunciadas, o PS é hoje um dos termoplásticos mais consumidos em todo o mundo. O seu baixo preço aliado às suas boas propriedades estruturais torna o PS no plástico ideal para artigos descartáveis e de curto período de duração [39].

Nestes últimos anos temos assistido a grandes mudanças nos nossos hábitos alimentares, devido a alterações nos nossos estilos de vida. Nos países mais desenvolvidos e industrializados, mais de 60 % das embalagens produzidas são embalagens alimentares. Na sua grande maioria essas embalagens alimentares são constituídas por plásticos, sendo o PS um dos constituintes principais de muitas embalagens deste tipo.

No sector da alimentação, as embalagens têm como objectivo conservar os alimentos, mantendo as suas propriedades e também para os proteger do manuseamento por parte dos outros consumidores. O PS é o componente principal das embalagens de "fast-food", de copos, pratos, talheres descartáveis e embalagens para ovos e iogurtes.

O poliestireno é um material muito versátil para o fabrico de embalagens, sendo também usado no fabrico de caixas para discos compactos (CD's) e para cassetes áudio, pois o PS possui dureza aliada a alto brilho, claridade e transparência.

O PS de médio e alto impacto, devido a estar copolimerizado com butadieno, é menos quebradiço e mais resistente que o PS de uso comum, usando-se assim para o fabrico de brinquedos e para revestimento de componentes eléctricos e electrónicos. O PS de alto impacto (HIPS) contém retardantes de chama que lhe foram aditivados com o fito de evitar a combustão do polímero, aumentando a energia de activação requerida para esta reacção [40]. Devido a estes retardadores o PS tem menos tendência para se queimar, sendo utilizado no revestimento de televisões e computadores, nas indústrias de frio, como componente de frigoríficos e arcas congeladoras.

Polímeros como o ABS, constituído por estireno, butadieno e acrilonitrilo, são bastante usados na indústria automóvel como revestimento, como protector de aparelhos eléctricos e como constituinte das grelhas dos radiadores [8] [36].

Em medicina o PS é usado no fabrico de seringas, embalagens para medicamentos e como componente de vidros para aparelhos de precisão.

Contudo, o PS com maior aplicação é o poliestireno expandido (EPS) que consiste numa mistura de 5 % PS e 95 % de ar. Este EPS consiste numa espuma com excelentes propriedades isoladoras, usado por isso em

embalagens alimentares, como isolante na construção civil, no fabrico de modelos arquitectónicos e também de modelos de automóveis e aviões. O EPS foi desenvolvido na Alemanha pela BASF e nos USA pela Dow Chemical Company, sob a marca registada **Styrofoam**® [41] [42]. No Brasil usa-se o termo Isopor® para designar as espumas de PS. Entre Portugal o EPS tem a designação de *esferovite*; com uma grande variedade de aplicações.

#### 1.3.4- Gestão dos resíduos do Poliestireno.

Esta problemática é muito pertinente nos nossos dias devido ao facto do PS ser um dos polímeros mais usados em todo o mundo. O PS pode ser reutilizado, reciclado, incinerado ou depositado em aterros sanitários. No capítulo da reutilização temos de ter em conta a finalidade para que foram criados os produtos de PS. As embalagens alimentares não podem ser reutilizadas devido a perigos de contaminação ou de migração dos componentes da embalagem para os alimentos. Contudo outros materiais podem ser reutilizados. Quanto à reciclagem, o PS é facilmente reciclável, mas temos de ter em conta que essa reciclagem só deve ser efectuada se for economicamente viável e não contribuir para o agravamento da poluição. Bastantes produtos de PS podem ser reciclados, tais como cassetes áudio e vídeo, artigos para a agricultura, contentores para lixo, cabides e outros artigos domésticos. Muitas vezes, a reciclagem não é um processo viável devido às dificuldades de separação dos plásticos, bem como a sua posterior limpeza e desinfeção.

A incineração com recuperação de energia é uma boa alternativa, tendo em conta o valor energético que se pode recuperar dos resíduos de PS. Finalmente temos a deposição em aterros que é a última alternativa, pois

a função dos aterros é "mumificar" os produtos neles encerrados, que por isso vão ficar inalterados durante longos períodos de tempo, não se recuperando assim muitas potencialidades que os resíduos ainda continham, não se contribuindo para uma correcta defesa do ambiente, nem obedecendo a uma lógica de desenvolvimento sustentado.

### 1.3.5- Degradação do Poliestireno

Todos os polímeros disponíveis no mercado são sensíveis à foto-oxidação quando expostos à luz solar, sofrendo transformações químicas e alterações das suas propriedades físicas, devido à acção das radiações ultravioleta e visível [43,44]. A fotodegradação é um fenómeno muito importante devido ao crescente uso dos polímeros em ambientes externos, estando sujeitos à acção dos factores climatéricos [45,46,47,48].

A radiação ultravioleta (comprimento de onda entre 100 e 200 nm, correspondente a cerca de 5 % da radiação solar) é uma das principais causadoras da degradação de polímeros. Uma parte desta radiação é filtrada pela camada de ozono e por outros constituintes da atmosfera, eliminando raios com um comprimento de onda superior a 290 nm [49].

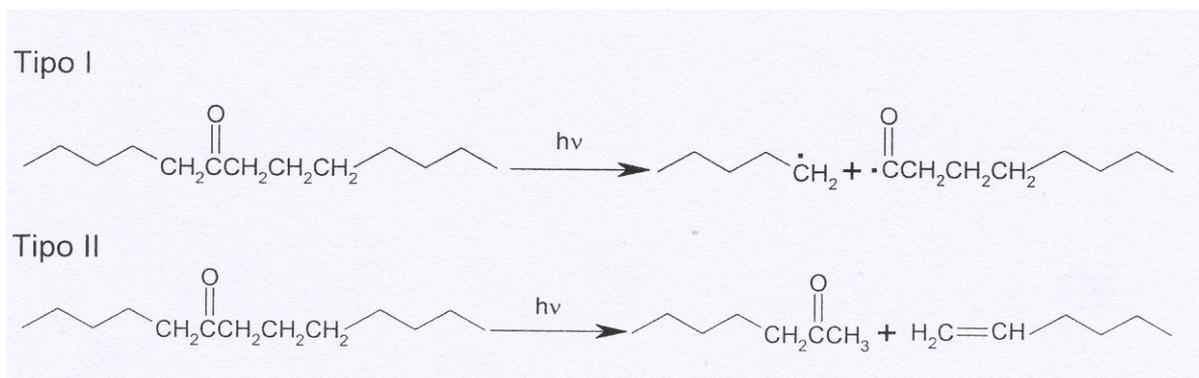
A foto-oxidação do PS foi já estudada para irradiações de curto comprimento de onda (254 nm), absorvidas por grupos cromóforos do poliestireno e também para irradiações de comprimentos de onda mais longos ( $\lambda$  maior que 300 nm) [50,51]. Os comprimentos de onda mais longos são representativos do natural envelhecimento do polímero. Para valores mais baixos a oxidação é induzida por impurezas cromóforicas que não podem ser removidas do polímero [52,53] ou por complexos de transferência de carga [54].

O PS absorve fortemente em comprimentos de onda menores que 290 nm. Muitos investigadores estudaram a fotodegradação do PS quando irradiado a 254 nm pois a radiação ultravioleta neste comprimento de onda é absorvida fortemente pelo polímero, resultando em alterações marcantes num tempo relativamente curto [55,56].

O estudo geral do mecanismo da foto-oxidação do PS foi executado por Gardette, Mailhot e Lemaire [51] que identificaram os fotoprodutos do poliestireno (cetonas aromáticas, cetonas alifáticas, acetofenona, benzaldeído, ácido fórmico e acético) e propuseram um mecanismo geral para explicar a fotodegradação oxidativa do PS.

O processo de oxidação dos polímeros ocorre normalmente via radicais livres e consiste em três etapas: iniciação, propagação e terminação. Este mecanismo é semelhante ao da degradação termo-oxidativa que vai ser descrito no ponto 1.4 desta dissertação.

A degradação de polímeros pode também ser muitas vezes atribuída a reacções fotoquímicas resultantes da absorção de radiações ultravioleta por grupos cetónicos existentes nas cadeias dos materiais poliméricos [57]. Essas cetonas são formadas por oxidação do ar aquando da extrusão e moldagem dos polímeros. Foi demonstrado [58,59] que estas cetonas nos polímeros são sujeitas às mesmas reacções fotoquímicas que as suas análogas de menor massa molecular. As mais importantes são as reacções Norrish I e II. Em polímeros onde existam grupos carbonilo na cadeia principal, estes dois mecanismos vão conduzir a uma redução da sua massa molecular.



**Figura 1.9** - Reacções Norrish tipo I e II.

Nas reacções Norrish tipo I existe uma clivagem do grupo acilo lateral, formando-se um radical polimérico e um radical acilo. No mecanismo Norrish tipo II vai ocorrer uma ruptura na cadeia polimérica para formar ligações duplas terminais e novas cetonas.

Quando o grupo cetónico estiver numa cadeia lateral do polímero, a reacção tipo I não causa cisão na sua cadeia principal. Apenas os polímeros que possuam um grupo carbonílico directamente confinado à cadeia polimérica principal, vão sofrer degradação através da reacção Norrish tipo II [58].

Com o fim de aumentar a fotodegradabilidade do poliestireno, modificou-se a estrutura do polímero adicionando-lhe 1-5% de cetonas (acetofenona ou benzofenona) [60]. Estas cetonas vão actuar como sensibilizadores e iniciadores da degradação causando grandes alterações na estabilidade fotoquímica do poliestireno. A biodegradabilidade dos polímeros pode ser aumentada pela sua exposição prévia a radiações. Devido a essa exposição, as cadeias poliméricas ficam mais curtas como resultado da fotodegradação, podendo mais facilmente sofrer a acção de microorganismos, tornando-se assim o polímero biodegradável. Se a irradiação dos polímeros ocorrer na presença de ar, grupos contendo

átomos de oxigênio (carbonilos, hidróxidos, hidroperóxidos) vão formar-se na estrutura polimérica como consequência da fotodegradação [48,61,62].

As cetonas orgânicas, devido aos grupos C=O, absorvem radiação ultravioleta a comprimentos de onda entre 270-280 nm, sendo dos grupos que mais aceleram a fotodegradação de polímeros [63,64].

Polímeros com fotodegradabilidade amplificada foram preparados por copolimerização com o estireno. Entre esses copolímeros estão os de PS copolimerizado com metilvinil cetonas (MVK) [65-70], os copolímeros de estireno com fenilvinil-cetonas [71], PS com metil-isopropenilcetonas, com terc-butil-vinil-cetonas e também estireno copolimerizado com benzalacetona e benzalacetofenona [72-79]. Foram também preparadas misturas de PS com copolímeros vinil cetônicos e com copolímeros de MVK, usados como aditivo para o PS fotodegradável, e vendidos sob o nome comercial ECOLYTE® [80,81].

Pode-se então concluir que a adição de grupos carbonílicos na cadeia principal ou próximo desta [82] vão potenciar a fotodegradação polimérica. Sob o efeito da radiação solar, os polímeros seriam degradados a menores massas moleculares tornando possível a acção de microorganismos.

A sensibilidade dos materiais poliméricos à acção do oxigênio varia bastante de polímero para polímero. No geral essas diferenças baseiam-se nas diferenças na estrutura química, nos processos de fabrico dos polímeros e na sua morfologia [52].

Têm sido publicados vários estudos sobre a degradação térmica do poliestireno [83-84], sendo aceite que o mecanismo predominante de degradação consiste na cisão aleatória de cadeias do PS, seguida de transferências intramoleculares.

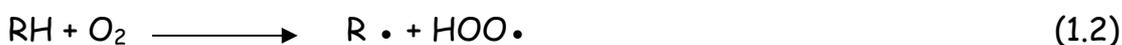
#### 1.4 - Mecanismo da Degradação Termo-oxidativa.

O mecanismo de oxidação desenvolvido por Bolland e Gee [85] para a termo-oxidação da borracha tem sido aplicado com sucesso no estudo da degradação termo-oxidativa de muitos outros polímeros [86,87]. Na sua generalidade a degradação termo-oxidativa de polímeros consiste numa reacção em cadeia de radicais livres. O mecanismo engloba reacções de **iniciação** que geram radicais livres, uma etapa de **propagação** onde se formam hidroperóxidos e uma etapa de **terminação** em que os radicais livres formados são eliminados do sistema.

Os radicais livres podem ser formados através de vários processos de iniciação tais como acção mecânica, decomposição de hidroperóxidos, clivagem homolítica da cadeia polimérica ou então por reacção directa do polímero com o oxigénio.

##### a) Iniciação

A reacção inicia-se por formação de um radical alquil ( $R\cdot$ ) por cisão homolítica da ligação C-H (passo 1.1) ou por reacção directa com o oxigénio (passo 1.2).



##### b) Propagação

Se existir oxigénio disponível, o radical alquil vai formar radicais alquilperóxido ( $ROO\cdot$ ) (passo 1.3).



Estes radicais vão reagir com as moléculas do polímero para formar hidroperóxidos (ROOH) e um novo radical alquilo (passo 1.4).

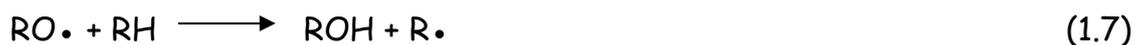


O passo 1.3 possui uma baixa energia de activação e é bastante rápido. Por sua vez o passo 1.4 engloba a quebra de ligações carbono-hidrogénio, sendo maior a sua energia de activação. Para muitos polímeros, a extensão deste passo vai determinar a extensão global da oxidação. A concentração relativa de radicais livres e de radicais peróxido depende da extensão dos dois passos da propagação e por conseguinte da concentração de oxigénio. Se estivermos numa situação de saturação de oxigénio, os radicais predominantes são os ROO·, contudo o papel dos radicais livres R· é muito importante no processamento de polímeros, especialmente quando a quantidade de oxigénio disponível é muito baixa.

Apesar da propagação poder ser iniciada por formação de radicais, normalmente é iniciada por fotólise ou termólise (passos 1.5 e 1.6) dos hidroperóxidos formados no passo 1.4.



Como estes radicais RO· e HO· são eficientes captadores de hidrogénio (passos 1.7 e 1.8), vão fornecer mais radicais livres R·, na reacção de propagação.



### c) Terminação

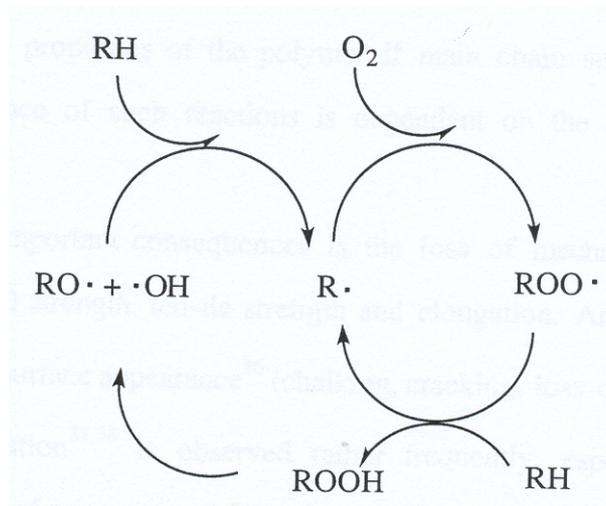
Na ausência de estabilizantes a terminação é uma interacção bimolecular entre dois radicais:



Como o passo 1.4 costuma ser o determinante da velocidade de reacção, os radicais peróxido são a espécie dominante e as reacções de terminação ocorrem segundo o passo 1.9. Contudo, numa situação em que a disponibilidade de oxigénio for reduzida, como no caso do processamento de polímeros, a terminação pode ocorrer segundo os passos 1.10 e 1.11.

Este mecanismo de oxidação é cíclico e consiste em várias reacções em cadeia, convertendo oxigénio em hidroperóxidos, sendo iniciado por hidroperóxidos formados por cisão das cadeias poliméricas aquando do processamento de polímeros.

O número de ciclos vai definir a duração do processo de oxidação, sendo dependente da extensão das etapas de iniciação e terminação.



**Esquema 1.1** - Mecanismo de radicais livres em cadeia para a oxidação de polímeros.

#### 1.4.1 - Efeitos da degradação termo-oxidativa

Embora possa ocorrer na ausência de oxigênio, é sabido que a degradação térmica ocorre principalmente na sua presença e é um processo significativo mesmo a temperaturas relativamente baixas. A degradação termo-oxidativa de polímeros manifesta-se principalmente em polímeros amorfos, pois a fase cristalina não é permeável ao oxigênio [88].

O mesmo nível de oxidação vai danificar bastante menos um polímero muito cristalino do que afecta um polímero menos cristalino com uma estrutura química semelhante. As cisões nas cadeias poliméricas ocorrem nas zonas não cristalinas, sendo essas cisões suficientes para reduzir a resistência mecânica dos polímeros [89].

A degradação manifesta-se pela diminuição da massa molar do polímero, diminuição da sua viscosidade intrínseca [90-91] e pelo aumento de grupos carboxílicos terminais [92].

Uma das principais consequências da degradação termo-oxidativa é a redução de propriedades mecânicas dos polímeros, tais como diminuição da resistência ao impacto, de flexibilidade, diminuição das forças de tensão e de alongamento à ruptura. Ocorrem também importantes alterações na superfície dos polímeros (perda de consistência, de dureza e de brilho) e redução da sua transparência [93]. Os polímeros descoloram-se ao serem degradados [94-95] ocorrendo especialmente o seu amarelecimento [96-100].

Por conseguinte, verifica-se que a degradação termo-oxidativa pode comprometer o uso e a vida útil dos materiais poliméricos.

## Referências Bibliográficas

- [1] - [www.geota.pt/Inform/oqspassa.htm](http://www.geota.pt/Inform/oqspassa.htm)
- [2] - [www.acepe.pt/ambiente](http://www.acepe.pt/ambiente).
- [3] - [www.netresiduos.com/cir/rsurb/plastico.htm](http://www.netresiduos.com/cir/rsurb/plastico.htm)
- [4] - Bailey, Clark, Ferris, Krause, Strong; Chemistry of the Environment, 2<sup>nd</sup> edition, Academic Press, 2002.
- [5] - Association of Plastic Manufacturers Europe (APME); Plastic Consumption in Western Europe, 1997-1999, APME, Brussels. [www.apme.org/plastics/htm/03.htm](http://www.apme.org/plastics/htm/03.htm)
- [6] - APME (2001) - An Analysis of Plastics Consumption and Recovery in Western Europe, 1999, APME, Brussels, 2002. [www.apme.org/dashboard](http://www.apme.org/dashboard)
- [7] - APME (1997), Plastics Consumption and Recovery in Western Europe in 1995, APME, Brussels.
- [8] - Azapagic, A; Emsley, A; Hamerton, I. Polymers, the Environment and Sustainable Development; John Wiley and Sons, 2003.
- [9] - Plastval - Valorização de Resíduos Plásticos, S.A. [www.plastval.pt/conteudo/consumidores/origem.html](http://www.plastval.pt/conteudo/consumidores/origem.html)
- [10] - McKinney, M. L; Schoch, R; Environmental Science Systems and Solutions; Jones and Bartlett Publishers inc., 1998, 526-528.
- [11] - [www.pontoverde.pt](http://www.pontoverde.pt)
- [12] - <http://paginas.fe.up.pt/~jotace/gtresiduos.precic.htm>
- [13] - Pearce, F; Dead in the Water. New Scientist 2 (1995) 26.
- [14] - [www.apme.org/plastics](http://www.apme.org/plastics)
- [15] - [www.plastval.pt/conteudo/consumidores/reciclar.html](http://www.plastval.pt/conteudo/consumidores/reciclar.html)
- [16] - [www.plastval.pt/conteudo/consumidores/valorizar.html](http://www.plastval.pt/conteudo/consumidores/valorizar.html)
- [17] - Searle, N.D. Weathering. In: Encyclopaedia of Polymer Science and Engineering. New York, Wiley-Interscience. 17(1989) 796.
- [18] - Berna, J.M.L. Revista de Plásticos Modernos. 61 (1991) 125.
- [19] - White, J.R.; Turnbull A. Journal of Materials Science. 29 (1994) 584.
- [20] - Andrady,A.L.; Hamid, S.H.; HU, X.; Torikay,A. Journal of Photochemistry and Photobiology. 46 (1998) 96.
- [21] - Goodings, EP. Soc.Chem.Ind.London. 13 (1961) 211.
- [22] - Lum, R.M. Journal of Polym. Sci - Polym. Chem. 17 (1979) 203.

- [23] - Zimmerman, H; Kim, N.T, *Polymer Eng. and Science.* 20 (1980) 680.
- [24] - Bounekhel, M; McNeill, I.C. *Polym. Degrad. Stab.* 34 (1991) 187.
- [25] - Bounekhel, M; McNeill, I.C. *Polym. Degrad. Stab.* 49 (1995) 347.
- [26] - Bounekhel, M; McNeill, I.C. *Polym. Degrad. Stab.* 51 (1996) 35.
- [27] - Montaudo, G; Puglisi, C; Samperi, F. *Polym. Degrad. Stab.* 42 (1993) 13.
- [28] - Rivaton, A; Gardette, J. *Proceedings of the 20<sup>th</sup> International Conference on Advances in the Stabilization and Controlled Degradation of Polymers*, 1998.
- [29] - Campanelli, J.R.; Kamal, M.R. Cooper, D.G. *Journal of Applied Polym. Sci.* 48 (1993) 443.
- [30] - Zhang, H; Ward, I.M. *Macromolecules* 28. (1995) 7622.
- [31] - La Mantia, F; Valenza, A. *Die Angew. Makrom. Chemie.* 216 (1994) 45.
- [32] - Rader, A.M; Van Loon, J.A.; Puppels, G.J; Van Blitterswijk, C.A. *Journal of Mat. Sci. Materials in Medicine.* 6 (1995) 510.
- [33] - <http://en.wikipedia.org>
- [34] - Scheirs, J; Priddy, D. *Modern Styrenic Polymers*, John Wiley and Sons, 2003.
- [35] - Sheftel', V. O. *Toxic Properties of Polymers and Additives*, Rapra Technology limited, 1990.
- [36] - Birley, A.W; Heath, R.J; Scott, M, J. *Plastic Materials, Properties and Applications*, 2<sup>nd</sup> edition; Blackie and Son Limited, 1988.
- [37] - [www.psrc.usm.edu/macrog/styrene.htm](http://www.psrc.usm.edu/macrog/styrene.htm)
- [38] - Ishibara, N; Kuramoto; M and Voi, M. *Macromolecules.* 21 (1986) 2464.
- [39] - [www.psa.com.au/aplications](http://www.psa.com.au/aplications)
- [40] - [www.psa.com.au/technical%20page.htm](http://www.psa.com.au/technical%20page.htm)
- [41] - [www.dow.com/styrofoam](http://www.dow.com/styrofoam)
- [42] - [www.polystyrene.org](http://www.polystyrene.org)
- [43] - Grassie, N.; Weir, N. A. J. *Appl. Polym. Sci.* 9 (1965) 963.
- [44] - Geukens, G.; Grassie, N. *Applied Science.* 3 (1981) 207.
- [45] - Osawa, Z. in: H.H.J. Jellinek (Ed.). *Degradation and Stabilization of Polymers*, vol. 1, Elsevier, Amsterdam, 1983.
- [46] - Guillet, J. *Polymer Photophysics and Photochemistry*, Cambridge University Press, Cambridge, 1985.
- [47] - Hamid, S.H. *Handbook of Polymer Degradation*, Marcel Dekker Inc, New York, 2000.

- [48] - Rabek, J. F. *Photodegradation of Polymers*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1996.
- [49] - Rabello, M. *Aditivação de Polimeros*. Artiber, São Paulo, 2000.
- [50] - Mailhot, B; Gardette, J.L. *Macromolecules*. 25 (1992) 4119.
- [51] - Gardette, J.L.; Mailhot, B. ; Lemaire, J. *Polym. Degrad. Stab.* 48 (1995) 457.
- [52] - Lawrence, J.B.; Weir, N.A. *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.* 11 (1973) 105.
- [53] - Weir, N.A.; Whiting, K. *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.* 12 (1974) 273.
- [54] - Rabek, J.F.; Ranby, B. *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.* 12 (1974) 273.
- [55] - Wandelt, B; Brzezinski, J; Kryszewski, M. *Eur. Polym. J.* 16 (1980) 583.
- [56] - Weir, N.A. *New Trends Photochem Polym.* 11 (1985) 169.
- [57] - Frangiosa, P.C.; Catalani, L.H. *Polym. Degrad. Stab.* 28 (2003) 207.
- [58] - Guillet, J.E.; Golemba, F.J.; Hartley, G.H. *Advan. Chem. Ser.* 85 (1968) 272.
- [59] - Heskins, M; Guillet, J.E. *Macromolecules*. 1 (1968) 97.
- [60] - Kaczmarek, H.; Magorzata, S.; Kaminska, A. *Polym. Degrad. Stab.* Corrected Proof 25/7/2003.
- [61] - Rabek, J.F. *Polymer Photodegradation - mechanisms and experimental methods*, Chapman & Hall, London, 1993.
- [62] - Allen, N.S.; Edge, M; Bellobono, I.R.; Selli, E. *Current trends in polymer photochemistry*, Ellis Horwood, New York, 1995.
- [63] - Guillet, J. *Polymer Photophysics and Photochemistry*, Cambridge University Press, Cambridge, 1987
- [64] - Kaczmarek, H. *The Acceleration Effect of Low and High Molecular Substances on the Photochemical Destruction of Polymers*, UMK, Torun, 1998.
- [65] - Kato, M; Yoneshige, Y. *Die Makrom. Chem.* 164 (1973) 159.
- [66] - Shimura, Y. *J. Appl. Polym. Sci.* 22 (1978) 1491.
- [67] - Nenkov, G.; Bogdanzaliev, T.; Stoyanov, A.; Kabainov, W. *Angew. Makromol. Chem.* 114 (1983) 25.
- [68] - Nenkov, G.; Stoyanov, A. *Polym. Degrad. Stab.* 36 (1992) 121.
- [69] - Knittel, T.W.; Kilp, T. *J. Polym. Sci; Polym. Chem. Ed.* 21 (1983) 3209.
- [70] - Golemba, F.J.; Guillet, J.E. *Macromolecules*. 6 (1973) 212.
- [71] - Dan, E.; Guillet, J.E. *Macromolecules*. 6 (1973) 230.
- [72] - Lukac, I.; Zvara, I.; Hrdlovic, P.; Manasek, Z. *Chem. Zvesti.* 26 (1972) 404.
- [73] - Dan, E.; Sommersall, A.C. ; Guillet, J.E. *Macromolecules*. 6 (1973) 228.

- [75] - Nenkov, G.; Stoyanov, A.; Georgieva, T.; Kabaynov, V. *Angew. Makromol. Chem.* 91 (1980) 69.
- [76] - Tanaka, H.; Otsu, T. *J. Polym. Sci;Poly. Chem. Ed.* 15 (1997). 2613.
- [77] - Seno, M.; Shiraishi, S.; Ishili, M.; Asahara, T. *Nippon Kagaku Kaishi.* 5 (1975) 904.
- [78] - Lukac, I.; Zvara, I.; Hrdlovic, P.; Kulickova, M.; Berek, D. *Eur. Polym. J.* 16 (1980) 651.
- [79] - Seno, M.; Shiraishi, S.; Ishili, M.; Asahara, T. *J. Appl. Polym. Sci.* 20 (1976) 2429.
- [80] - Guillet, J.E. *US. Pat.* 375.39.52, 1 August 1973.
- [81] - Hanner, M.J.; McKelvy, M.L.; Sikkema, K; Priddy, D.B. *Polym. Degrad. Stabil.* 39 (1993) 235.
- [82] - Guillet, J.E. "Polymers and Ecological Problems", Plenum Press, N.Y. 1973.
- [83] - McNeill, IC; Zulfiqar, M; Kousar, T. *Polym Degrad Stab.* 79 (2003) 29.
- [84] - McNeill, IC. *Ange Makromol Chem.* 247 (1997) 179.
- [85] - Bolland, J.L; Gee, G. *Trans Faraday Soc.* 42 (1946) 236.
- [86] - Lacoste, L; Carlsson, D.J; Falicki, S; Wiles D.M. *Polym Degrad Stab.* 34 (1991) 309.
- [87] - Gijnsman, P; Hennekens, J; Vincent, J. *Polym Degrad Stab.* 39 (1993) 309.
- [88] - Hughes, A.J; Bell, J.P. *Journal of Polym. Sci.- Polym. Phys. ED.* 16 (1978) 201.
- [89] - Duvall, D.E. *Polym. Plast. Technol. Eng.* 34 (1995) 227.
- [90] - Passalacqua, V; Pilati, F; Zamboni, V; Fortunato, B; Manaresi, P. *Polymer* 17 (1976) 1044.
- [91] - Schneider, H.A. *Polymer Eng. and Science.* 32 (1992) 1312.
- [92] - Bikiaris, D.N; Karayannidis, G.P. *Polym. Degrad. Stab.* 63 (1999) 213.
- [93] - Gugumus, F; Gachter, R; Muller. H. *Plastics Additives Handbook.* Hanser Publisher, 1990.
- [94] - Braun, D. Recent progress in the thermal and photochemical degradation of PVC, in Geuskens, D. *Degradation and Stabilization of Polymers,* Applied Science Publishers Ltd. 1975.
- [95] - Allen, N.S; McKellar, J.F. *Journal of Applied Polym. Sci.* 22 (1978) 2085.
- [96] - Edge, M; Allen, N.S; Wiles, R; McDonald, W; Mortlock, S.V. *Polymer* 36 (1995) 227.
- [97] - Scheirs, J; Gardette, J.L. *Polym. Degrad. Stab.* 56 (1997) 351.
- [98] - Scheirs, J; Gardette, J.L. *Polym. Degrad. Stab.* 56 (1997) 339.
- [99] - Karstens, T; Rossbach, V. *Makromol. Chem.* 190 (1989) 3033.
- [100] - Karstens, T; Rossbach, V. *Makromol. Chem.* 190 (1990) 757.

## Capítulo 2

### Parte Experimental

## Capítulo 2 – Parte Experimental

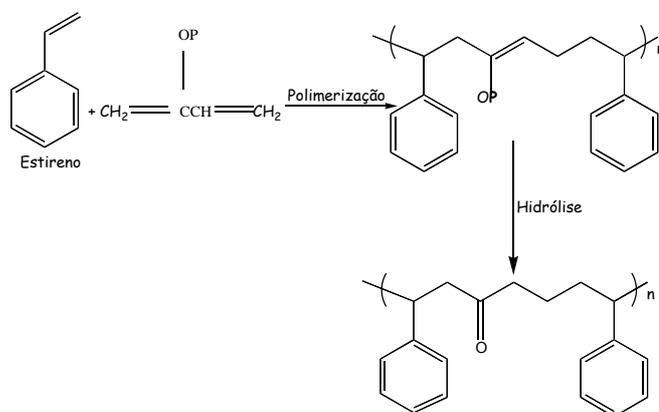
O presente capítulo tem por finalidade fazer uma breve descrição dos procedimentos laboratoriais envolvidos neste trabalho. Para tal, faz-se a descrição das técnicas utilizadas para efectuar a degradação termo-oxidativa e posteriormente proceder à sua análise e caracterização.

Não se descreve o processo de síntese das amostras de poliestireno modificado, uma vez que estas foram sintetizadas no Laboratório de Química da Universidade de São Paulo, no Brasil. A descrição pormenorizada da preparação destas amostras está disponível nas referências bibliográficas [1] e [2].

### 2.1 - Materiais

Foram sintetizadas duas séries de copolímeros de estireno e butadieno substituído sobre as quais vamos estudar os efeitos da degradação termo-oxidativa em comparação com o PS puro.

Os copolímeros de estireno e butadieno substituídos foram preparados através de uma reacção de polimerização radicalar, tal como descrito na figura 2.1.



**Figura 2.1:** Reacção geral de síntese dos copolímeros de estireno e butadieno 2-substituídos.

Nas amostras da série TSB foi incorporado na cadeia de poliestireno o comonomero 2-trimetilsililoxi-1,3-butadieno em que  $P = (CH_3)_3Si$ .

Nas amostras da série MEB, foi incorporado na cadeia de poliestireno o comonomero 2-metoxi-1,3-butadieno em que  $P = CH_3$ .

As amostras de PS modificado foram sintetizadas incorporando 5, 10 e 15 % de cada um dos comonomeros indicados. Obtiveram-se assim duas séries de amostras de PS modificadas: **TSB 5 %**, **TSB 10 %** e **MEB 5%**, **MEB 10 %** e **MEB 15 %**.

A percentagem dos comonomeros foi confirmada através de análise elementar e por espectrofotometria de RMN (as amostras foram dissolvidas em clorofórmio deuterado e levadas a um banho de ultra-sons).

## 2.2-Reagentes e Solventes

1- Brometo de sódio, KBr Specac P/N 3610, para espectroscopia.

2- Clorofórmio Deuterado,  $CDCl_3$ , ACROS ORGANICS.

Densidade -  $1,500 \text{ g cm}^{-3}$

Grau de pureza - 99,6 %

Massa molar -  $120,39 \text{ g mol}^{-1}$

3- Tetrahidrofurano,  $C_4H_8O$  LAB-SCAN, reagente para análise.

Densidade -  $0,889 \text{ g cm}^{-3}$

Grau de pureza - 99,8 %

Massa molar -  $72,11 \text{ g mol}^{-1}$

R - 11-19-36/37

S - 16-29-33

4- Tolueno,  $C_7H_8$ , RIEDEL-DE-HAËN, reagente para análise.

Densidade -  $0,86 \text{ g cm}^{-3}$

Grau de pureza - 99,7 %

Massa molar -  $92,14 \text{ g mol}^{-1}$

R - 11-20

S - 16-25-29-33

Nas operações de pesagem das amostras foi utilizada uma balança analítica AND GR - 200 ( $\pm 0,0001 \text{ g}$ ).

### 2.3 - Degradação Termo - Oxidativa

A degradação termo-oxidativa das amostras de PS e de PS modificado foi efectuada num banho de óleo a  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ , sob atmosfera de oxigénio. O sistema utilizado está ilustrado na figura 2.2.

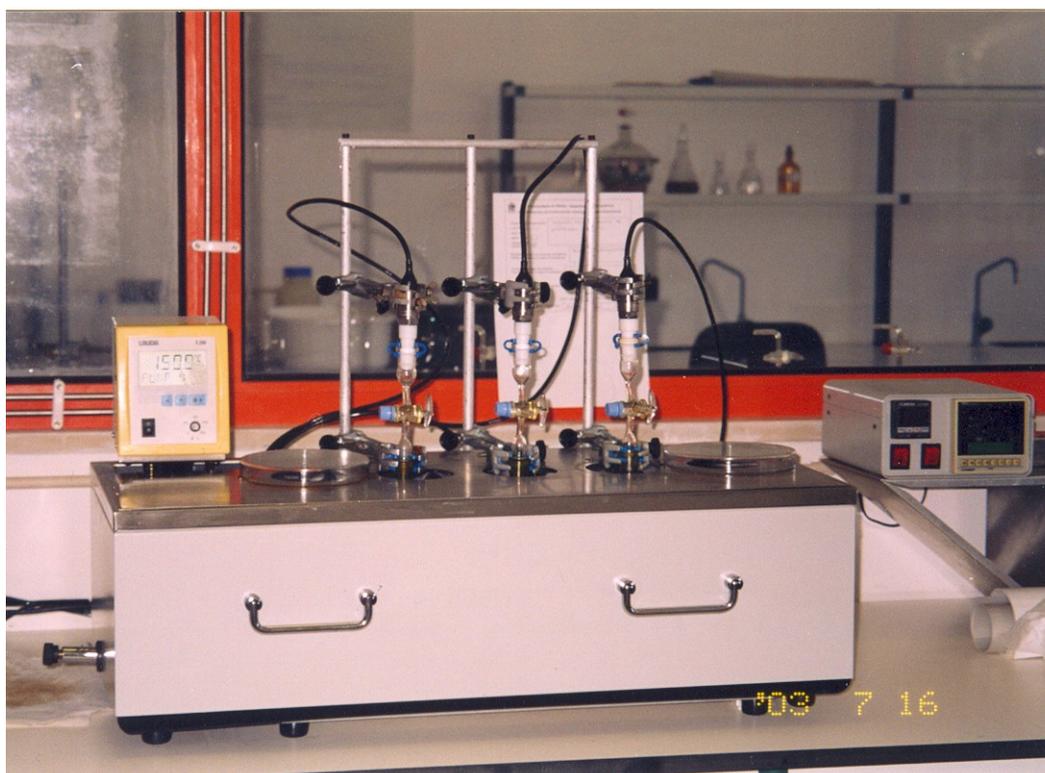
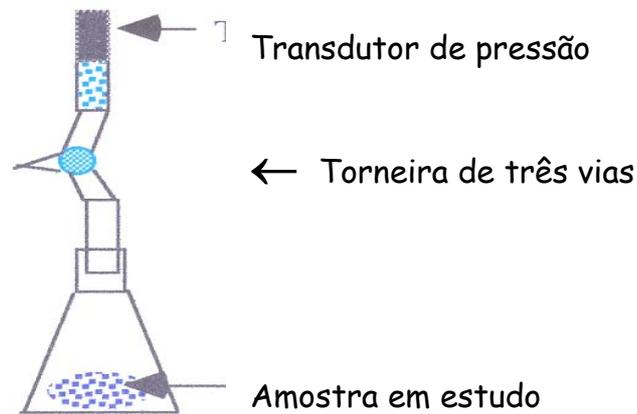


Figura 2.2 - Montagem utilizada para efectuar a degradação termo-oxidativa.

a) Como o PS e os seus copolímeros se encontram na forma de pó finamente dividido, utilizaram-se para o processo de degradação amostras sólidas previamente pesadas e posteriormente inseridas num erlenmeyer de 50 cm<sup>3</sup>. A figura 2.3 representa o esquema da montagem usada em que o erlenmeyer se liga a um transdutor, para medir a pressão no interior do sistema, através de uma torneira de 3 vias.



**Figura 2.3** - Esquema da montagem com a respectiva amostra a analisar.

b) É necessária a aplicação de Apiezon H em todas as junções com esmerilado para prevenir a ocorrência de fugas. Este produto tem a faculdade de suportar elevadas temperaturas e amplas variações de pressão. As junções do esmerilado são ainda reforçadas com a aplicação de molas de segurança de material plástico.

c) Deve-se retirar o ar dos recipientes onde se encontram as amostras assim como do dispositivo que liga o erlenmeyer ao transdutor. Usa-se então uma bomba de vácuo para remover o ar do sistema. Este processo de remoção do ar é controlado pela rotação de uma torneira que coordena o sistema. Torna-se necessário para confirmar se o sistema está bem isolado, verificar se a pressão se mantém constante.

d) Introdúz-se oxigénio no sistema através de uma bureta de gases (figura 2.4). Esta bureta permite medir o volume de oxigénio introduzido. O processo de introdução de oxigénio é conduzido da seguinte forma:

O sistema tem na sua constituição um frasco e uma bureta graduada, que estão ligados entre si por um tubo de borracha. O frasco de vidro contém óleo de silicone que não reage com o oxigénio. O tubo entre o frasco e a bureta permite a existência de um fluxo deste óleo entre o frasco e a bureta e vice-versa.

A bureta possui uma saída constituída por uma torneira de três vias, que a liga à bomba de vácuo, ao sistema e ao cilindro de oxigénio. Quando se roda a torneira, o ar é retirado e há uma introdução de oxigénio no sistema. Faz-se então a leitura do nível de óleo na bureta e de seguida abre-se a torneira que permite a saída de oxigénio, até que o nível de óleo pare de subir. Depois deste passo, roda-se a torneira de forma a introduzir oxigénio no dispositivo que liga o frasco ao transdutor. Fazendo uma nova leitura, fica-se a conhecer o volume de oxigénio introduzido.

O volume de oxigénio introduzido no sistema é calculado segundo a expressão 2.1:

$$V = \pi h r^2 \quad (2.1)$$

Em que:

V - Volume de oxigénio introduzido (cm<sup>3</sup>)

r - Raio do cilindro da bureta (neste caso raio = 4 cm)

h - Diferença entre a altura inicial e final do óleo de silicone (cm)

$\pi$  - 3,14 Radianos.



Figura 2.4 - Bureta de gases para medição do volume de oxigénio.

e) Deixa-se estabilizar a temperatura do banho a 150 °C, introduzem-se os erlenmeyers com as amostras e esperamos que a pressão estabilize no seu interior.

Por razões de segurança do sistema não se pode permitir que a pressão seja superior a 1170 mbar. Caso isso esteja prestes a acontecer, alivia-se a pressão abrindo e fechando rapidamente a torneira do sistema.

f) A pressão é monitorizada ao longo do tempo, através de registos frequentes, utilizando transdutores de pressão DRUCK PDCR 910.

Periodicamente, procede-se à recolha de amostras dos compostos em estudo. Este procedimento executa - se retirando os recipientes do banho de óleo, lendo-se a pressão antes de os retirarmos.

Depois de um período de arrefecimento retira-se uma amostra sólida e procede-se ao registo da sua massa.

Durante a degradação termo - oxidativa foram retiradas amostras após 72, 144, 330, 406 e 494 horas. Em cada um destes instantes procedeu-se ao cálculo do consumo de oxigénio parcial, utilizando a expressão 2.2:

$$O_2 = V \left( 1 - \frac{P_f}{P_i} \right) \times \left( \frac{P_i}{1013} \right) \times \left( \frac{273}{T} \right) \times \left( \frac{1}{a} \right) \times \left( \frac{1}{22,4} \right) \times 1000 \quad (2.2)$$

Sendo:

$O_2$  - Consumo de oxigénio em  $\text{mmol kg}^{-1}$  de polímero.

V - Volume de oxigénio introduzido no recipiente ( $\text{cm}^3$ )

$P_f$  - Pressão final no interior do recipiente (mbar)

$P_i$  - Pressão inicial no interior do recipiente (mbar)

T - Temperatura absoluta (K)

a - Massa da amostra (g)

1013 - Factor de conversão de mbar para atm

22,4 - Volume de uma mole de gás a 273 K à pressão de 1 atm ( $\text{dm}^3$ )

1000 - Factor de conversão de grama para quilograma

A partir de um consumo de oxigénio superior a  $1500 \text{ mmol kg}^{-1}$ , foi suspensa a degradação termo-oxidativa, pois conduzia à formação de substâncias altamente degradadas [1].

As amostras de PS e PS modificado, retiradas ao longo do tempo, foram analisadas e caracterizadas utilizando as técnicas analíticas indicadas no ponto 2.3.

## 2.4 - Técnicas Analíticas

### 2.4.1 - Espectrofotometria de Infravermelhos (FTIR)

A espectrofotometria de Infravermelhos estuda a interacção da matéria com este tipo de radiações. No caso do poliestireno e das restantes amostras modificadas é útil pois permite identificar e quantificar o desaparecimento ou a formação de grupos funcionais tais como hidroperóxidos, álcoois, cetonas, aldeídos, ácidos carboxílicos, bem como a formação ou desaparecimento de insaturações [3].

A existência de bandas características de absorção de radiação I.V. constitui a base da análise qualitativa e estrutural. A intensidade e a forma de uma banda de absorção são de extrema importância na interpretação de um espectro (a sua intensidade é directamente proporcional à probabilidade de ocorrência de uma transição entre o estado fundamental e um estado vibracional excitado) [4].

Neste trabalho foi utilizado um espectrofotómetro com transformadas de Fourier (FTIR), de marca Bomem, pertencente ao Departamento de Química da Universidade do Minho. A base desta técnica é o interferómetro de Michelson, o qual permite analisar a energia transmitida pela amostra em cada instante. Através do uso de transformadas de Fourier, consegue-se transformar os resultados obtidos em função do tempo (interferograma) e expressá-los em função da frequência (espectro de absorção).

As condições de ensaio foram as seguintes:

- Intervalo de números de onda: 4000 a 500  $\text{cm}^{-1}$ ;
- Resolução: 4  $\text{cm}^{-1}$ ;
- Número de varrimentos: 10;
- Modo: Absorvância.

O tratamento e análise posterior dos espectros obtidos foram realizados em computador, equipado com o programa Win - Bomem Easy.

As amostras foram colocadas na posição de leitura do espectrofotómetro, sob a forma de pastilhas de Brometo de Potássio (KBr). Estas pastilhas são compostas por 0,1 g de KBr e 0,01 g de amostra a examinar.

Para a preparação destas pastilhas foi utilizado o seguinte procedimento: pesaram-se as quantidades necessárias de KBr e da amostra numa balança analítica AND GR - 200, misturaram-se e transformaram-se num pó fino com o auxílio de um almofariz de ágata e seguidamente levaram-se a uma prensa Manfredi OL-57.

As pastilhas foram colocadas no espectrofotómetro, recorrendo a um suporte próprio para amostras sólidas. Os espectros foram alinhados num ponto em que a amostra não absorve, sendo efectuadas leituras de absorvância ao longo da degradação.

O índice de carbonilo ( $I_{CO}$ ), calculado utilizando a expressão 2.3, é uma medida da degradação termo-oxidativa, sendo o seu aumento correspondente a uma maior degradação dos compostos poliméricos [5,6].

$$I_{CO} = \frac{A_{1725}(f)}{A_{1725}(i)} \quad (2.3)$$

Sendo:

$A_{1725 (f)}$  - Absorvância a  $1725 \text{ cm}^{-1}$  depois da degradação.

$A_{1725 (i)}$  - Absorvância a  $1725 \text{ cm}^{-1}$  antes da degradação.

#### 2.4.2- Espectrofotometria de Ultravioleta Visível (UV-vis)

A espectrofotometria de UV-vis é um método muito sensível para identificar a formação de novos cromóforos, visto que estes absorvem frequentemente na zona do UV visível.

Neste trabalho experimental foi utilizado um espectrofotómetro SHIMADZU UV-2501 PC, pertencente ao Departamento de Química da Universidade do Minho, acoplado a uma impressora HP 710 C.

O aparelho foi calibrado colocando tetrahidrofurano (THF) em duas células de quartzo com um percurso óptico de 1 cm, traçando-se assim a linha de base. As amostras a analisar foram preparadas dissolvendo cerca de 132 mg da amostra em  $10 \text{ cm}^3$  de THF.

As condições de ensaio foram as seguintes:

- Velocidade de varrimento -  $2400 \text{ nm min}^{-1}$ ;
- Intervalo de comprimento de onda - 500 a 300 nm;
- Modo - Absorvância;
- Resolução - 0,1 nm;
- Exactidão  $\pm 0,3 \text{ nm}$ .

O amarelecimento progressivo observado nas amostras degradadas foi medido a 325, 350 e 400 nm [7].

### 2.4.3 - Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)

A calorimetria diferencial de varrimento (DSC) pertence ao grupo de técnicas de análise térmica, em que se medem propriedades físicas primárias em função da temperatura, ou em função do tempo a uma temperatura constante. Utilizando esta técnica, detecta-se a variação de temperatura ( $\Delta T$ ) entre a amostra a analisar e um composto de referência, quando os dois são sujeitos ao mesmo programa de temperatura [8].

Neste trabalho, foi aplicada a calorimetria diferencial de varrimento para a determinação da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), das amostras degradadas de PS e dos seus comonomeros MEB 5, 10 e 15 % e TSB 5 e 10%.

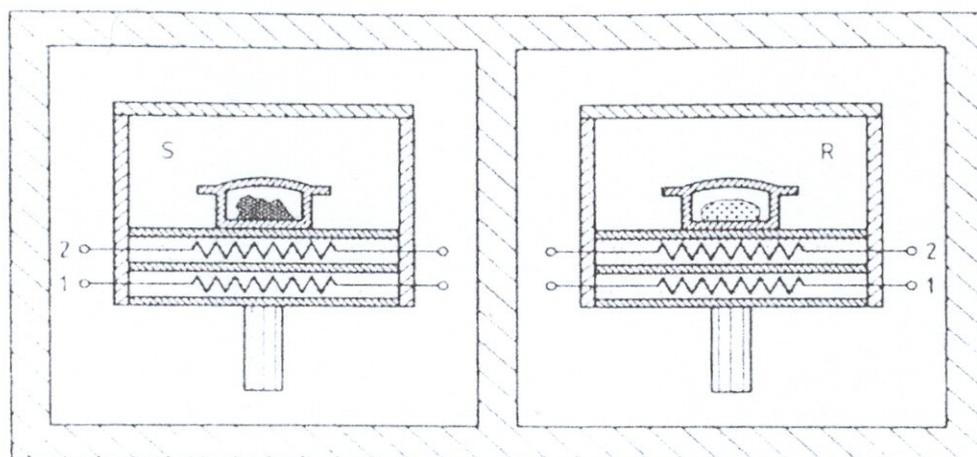
Podemos definir  $T_g$  como a temperatura à qual se dá a transição do estado vítreo para o estado líquido.

Os polímeros amorfos têm um  $T_g$  característico, embora no caso de polímeros altamente cristalinos este valor seja difícil de medir [9]. Todos os polímeros são sólidos, rígidos e duros a temperaturas muito baixas; quando há uma subida de temperatura, há um aumento da energia térmica disponível e aumenta a mobilidade das moléculas do polímero. A partir de um certo valor de temperatura, a substância polimérica pode comportar-se como um líquido viscoso. [10]

Abaixo da temperatura de transição vítrea, o polímero comporta-se como um sólido rígido e quebradiço. Acima deste valor, o polímero vai amolecer e devido ao aumento da mobilidade molecular com a temperatura, vai-se progressivamente deformando, podendo mesmo transformar-se num composto líquido de consistência viscosa.

O instrumento de DSC representado na figura 2.5 é constituído por dois fornos individuais, que aquecem de uma forma independente, uma amostra e uma referência. Este dispositivo possui também dois sensores de temperatura. A amostra a analisar e a referência são aquecidas (ou arrefecidas), num intervalo de temperatura e velocidade previamente definidas. Em cada instante, a temperatura do forno da amostra é mantida igual à temperatura do forno de referência, sendo por isso fornecidos fluxos caloríficos independentes a cada um dos fornos. O sinal detectado pelo DSC é uma medida da diferença de fluxos caloríficos que atravessam os fornos da amostra e da referência, em função da temperatura.

As amostras são colocadas dentro do forno em cápsulas de alumínio ou no caso de a temperatura ser muito elevada, em cápsulas de material cerâmico. Os instrumentos de DSC disponíveis podem operar em intervalos de temperatura entre  $-200\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Durante os ensaios, a temperatura pode ser mantida constante ou programada para diminuir ou aumentar a uma velocidade que pode variar desde  $0,1\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  até valores extremamente elevados [11].



**Figura 2.5** - Aspecto geral de um calorímetro diferencial de varrimento: 1- micro - forno, 2 - sensor de temperatura, S - amostra, R - referência [12].

Antes de serem iniciados os ensaios num instrumento de DSC com varrimentos de temperatura, com a finalidade de anular diferenças inerentes aos dois fornos, deve ser obtida uma linha de base no intervalo de temperaturas em que se pretende trabalhar.

Os ensaios de DSC foram realizados num instrumento Perkin - Elmer DSC 7. As amostras foram colocadas em cápsulas convencionais de alumínio de fecho manual da Perkin - Elmer AD 4 e pesadas com a precisão de  $\pm 1 \mu\text{g}$ . A calibração do aparelho foi efectuada com padrões de Índio e de Chumbo, a uma velocidade de  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ . Cada amostra foi submetida ao seguinte programa de temperatura: inicialmente fez-se um aquecimento desde  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  até  $120 \text{ }^\circ\text{C}$ , com uma velocidade de varrimento de  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ . Seguidamente foi provocado um arrefecimento, também com a mesma velocidade. Para finalizar, foi feito um segundo aquecimento, com o mesmo intervalo de temperaturas e à mesma velocidade de varrimento.

Para cada amostra foi realizado um segundo varrimento (2º ensaio), seguindo o mesmo programa de temperatura. Com este procedimento pretendeu-se eliminar a história térmica do material polimérico, bem como tornar mais eficiente a transferência de calor ao longo da amostra. Isso acontece pois, após uma segunda fusão, o material encontra-se mais compactado. Desta forma o erro experimental será menor, tornando-se mais fiável a comparação dos resultados entre as diversas amostras analisadas [13].

#### 2.4.4 - Viscosidade Capilar

A Viscosidade capilar permite a detecção de variações da massa molecular de materiais poliméricos ao longo do processo de

termodegradação, de uma forma simples e rápida, desde que esses materiais poliméricos sejam solúveis num solvente. Por isso esta técnica analítica é bastante utilizada para a caracterização de massas moleculares de polímeros.

A determinação de massas moleculares médias por viscosimetria baseia-se principalmente no facto de a viscosidade de uma solução de um polímero ( $\eta$ ), ser geralmente maior do que a do solvente ( $\eta_0$ ) e dependente da massa molecular desse polímero [14]. A viscosidade intrínseca ( $[\eta]$ ) é a propriedade mais frequentemente utilizada para avaliar o grau da degradação termo-oxidativa de um material polimérico, podendo ser calculada através da expressão 2.4 :

$$[\eta] = 0,25 \frac{(\eta_R - 1 + 3 \ln \eta_R)}{C} \quad (2.4)$$

Em que:

$C$  - Concentração em  $\text{g mL}^{-1}$ ;

$\eta_R$  - Viscosidade relativa;

$[\eta]$  - Viscosidade intrínseca em  $\text{mL g}^{-1}$ .

A viscosidade relativa ( $\eta_R$ ) é obtida pela expressão 2.5.

$$\eta_R = \frac{t}{t_0} \quad (2.5)$$

Sendo:

$t$  - Tempo de escoamento da solução (s);

$t_0$  - Tempo de escoamento do solvente (s).

Os ensaios de viscosidade foram realizados segundo um reajuste à norma ASTM 1601-86, utilizando um viscosímetro capilar Ubbelohde da Schott Geräte 530003/0C [15].

As amostras de polímero a serem testadas, com diferentes tempos de degradação, foram previamente pesadas (cerca de 0,35 g cada) e dissolvidas em 25 mL de tolueno.

Os ensaios de viscosimetria foram realizados utilizando um banho termostático de CD 20 Lauda, a uma temperatura estabilizada de 25 °C, informação essa obtida através do uso de um registador CS Lauda.

Os tempos de escoamento do solvente e das soluções poliméricas foram medidos com um cronómetro UB 2 Lauda. Essas leituras foram sempre antecedidas por uma estabilização da temperatura do banho, de aproximadamente 15 minutos, após a introdução do viscosímetro no banho termostático.

## Referências Bibliográficas

- [1] - P.C. Frangiosa, Departamento de Química Fundamental, Universidade de São Paulo. (Dissertação de Doutorado); 2002.
- [2] - P.C. Frangiosa, L.H. Catalani. *Polym Degrad Stab.* 82 (2003) 207.
- [3] - Sikkema, K.H., Brennan, M. J., Smitth, D.J. and Priddy, D.B. *Polym Degrad Stab.* 38 (1992) 119.
- [4] - M. Celina, D.K. Ottesen, K.T. Gillen & R.L. Clough, *FTIR Emission Spectroscopy Applied to Polymer Degradation*, *Polym Degrad Stab.* 58 (1997) 15.
- [5] - Brame & E. Grant, *Applications of Polymer Spectroscopy*, London, Elsevier Applied Science Publishers, 1978.
- [6] - B. Mailhot, N. Jarroux, J.L. Gardette. *Polym Degrad Stab* 68 (2000) 321.
- [7] - S. Giancaterina, A. Rossi, A. Rivaton, J.L. Gardette, *Photochemical Evolution of Poly (ether ester Ketone)*. *Polym Degrad Stab* 68 (2000) 133.
- [8] - Sandra Maria Pinto Cerqueira Barros. *Estudo de Polímeros Condutores*, Tese de Mestrado, Universidade do Minho, 2001.
- [9] - Robert D. Braun. *Introduction to Instrumental Analysis (McGraw-Hill International Editions)* - 1987.
- [10] - *Sebenta de Introdução aos Polímeros*, Universidade do Minho - Dep Eng. Polímeros, 2002.
- [11] - E.A. Turi, *Thermal Characterization of Polymeric Materials*, San Diego, Academic Press, vol 2, 1997.
- [12] - V.B. Methot, *Calorimetric and Thermal Analysis of Polymers*, Munich, Hanser Publishers, 1993.
- [13] - F.H.S. Fernandes, *Degradação Foto-oxidativa de filmes de polietileno utilizado em aplicações agrícolas. Relatório de Estágio da licenciatura em Química*, Universidade do Minho (2001).
- [14] - M. Bohdanecky, J. Kovár. *Viscosity of Polymer Solutions*. Amsterdam. Elsevier Scientific (1992)
- [15] - ASTM, D 1601-86. *Standard test method for dilute solution viscosity of Ethylene Polymers*.

## Capítulo 3

# Resultados Experimentais

## Capítulo 3 - Resultados Experimentais.

Neste capítulo apresentam-se os resultados experimentais obtidos durante a degradação termo-oxidativa de amostras de PS e de PS modificado a uma temperatura de 150°C. São desta forma apresentados os consumos de oxigénio, os resultados da espectrofotometria de UV-visível e de FTIR, da viscosidade intrínseca  $[\eta]$ , da temperatura de transição vítrea, ( $T_g$ ) obtida através da calorimetria diferencial de varrimento (DSC).

### 3.1 - Consumo de Oxigénio

O consumo de oxigénio é directamente quantificado através da variação da pressão final e inicial em cada etapa da degradação. A pressão foi monitorizada ao longo do tempo através de registos frequentes de forma a ser supervisionado o processo de degradação.

O volume de oxigénio introduzido no recipiente foi calculado segundo a expressão 2.1. Utilizando a expressão 2.2, calcularam-se os consumos de oxigénio em cada etapa da degradação. Para o cálculo do consumo total, o valor do consumo parcial de uma etapa da degradação foi sempre adicionado ao da etapa anterior.

Os resultados experimentais obtidos para o PS e para as amostras de PS modificado apresentam-se nas tabelas 3.1 a 3.6.

**Tabela 3.1** - Consumo de oxigénio do poliestireno (PS) degradado a 150°C.

Tempo de degradação (hora)	V (mL)	P <sub>i</sub> (mbar)	P <sub>f</sub> (mbar)	a (g)	Consumo parcial de O <sub>2</sub> (mmol kg <sup>-1</sup> )	Consumo total de O <sub>2</sub> (mmol kg <sup>-1</sup> )
72	70,40	1052	1001	0,9589	106,49	106,49
144	75,40	988	977	0,8130	29,01	135,50
330	60,31	1024	995	0,6528	76,19	211,69
406	50,00	1137	1075	0,5878	150,05	361,83
494	50,00	1140	1083	0,5314	152,09	514,42

**Tabela 3.2** - Consumo de oxigénio do MEB 5 % degradado a 150°C.

Tempo de degradação (hora)	V (mL)	P <sub>i</sub> (mbar)	P <sub>f</sub> (mbar)	a (g)	Consumo parcial de O <sub>2</sub> (mmol kg <sup>-1</sup> )	Consumo total de O <sub>2</sub> (mmol kg <sup>-1</sup> )
72	50,26	1073	960	2,3535	68,63	68,63
144	60,31	1170	974	1,9728	170,42	239,05
330	55,26	1161	957	1,6289	196,80	435,85
406	50,00	1169	974	0,7833	354,03	789,88
494	70,37	1155	1004	0,544	555,55	1345,43

**Tabela 3.3** - Consumo do oxigénio do MEB 10 % degradado a 150°C.

Tempo de degradação (hora)	V (mL)	P <sub>i</sub> (mbar)	P <sub>f</sub> (mbar)	a (g)	Consumo parcial de O <sub>2</sub> (mmol kg <sup>-1</sup> )	Consumo total de O <sub>2</sub> (mmol kg <sup>-1</sup> )
72	90,47	1169	941	2,5354	231,39	231,39
144	80,42	1168	967	2,1462	214,21	445,60
330	75,40	1149	1015	1,6512	174,03	619,63
406	85,45	1165	1100	0,9960	158,61	778,24
494	75,40	1156	983	0,6117	605,51	1383,75

**Tabela 3.4** - Consumo de oxigénio do MEB15 % degradado a 150°C.

Tempo de degradação (hora)	V (mL)	P <sub>i</sub> (mbar)	P <sub>f</sub> (mbar)	a (g)	Consumo parcial de O <sub>2</sub> (mmol kg <sup>-1</sup> )	Consumo total de O <sub>2</sub> (mmol kg <sup>-1</sup> )
72	70,40	1140	956	1,8239	202,07	202,07
144	75,40	1138	979	1,6709	204,07	406,21
330	90,47	1148	857	1,5003	499,09	905,48
406	65,34	1140	873	1,3210	375,62	1281,23
494	65,34	968	866	0,6786	279,30	1560,66

**Tabela 3.5** - Consumo de oxigénio do TSB 5% degradado a 150°C.

Tempo de degradação (hora)	V (mL)	P <sub>i</sub> (mbar)	P <sub>f</sub> (mbar)	a (g)	Consumo parcial de O <sub>2</sub> (mmol kg <sup>-1</sup> )	Consumo total de O <sub>2</sub> (mmol kg <sup>-1</sup> )
72	60,31	1145	938	2,5880	137,20	137,20
144	75,39	1169	1043	2,4360	110,91	248,11
330	75,39	1164	958	2,3100	191,22	439,33
406	75,39	1130	966	2,1050	167,12	606,60
494	75,39	1165	1025	1,8577	161,71	768,31

**Tabela 3.6** - Consumo de oxigénio do TSB 10 % degradado a 150°C.

Tempo de degradação (hora)	V (mL)	P <sub>i</sub> (mbar)	P <sub>f</sub> (mbar)	a (g)	Consumo parcial de O <sub>2</sub> (mmol kg <sup>-1</sup> )	Consumo total de O <sub>2</sub> (mmol kg <sup>-1</sup> )
72	70,37	1150	920	2,3983	191,94	191,94
144	85,45	1148	962	2,2458	201,28	393,22
330	80,42	1148	940	2,0893	227,71	620,93
406	85,45	1140	899	1,9253	304,22	925,15
494	85,45	1139	956	1,7657	251,89	1177,04

## 3.2- Espectrofotometria de infravermelhos. (FTIR)

Nas tabelas 3.7 e 3.8 apresentam-se os resultados de FTIR, segundo os procedimentos descritos no ponto 2.4.1 do capítulo 2. O índice de carbonilo foi calculado segundo a expressão 2.3 do mesmo capítulo.

**Tabela 3.7** - Absorvâncias a  $1725\text{ cm}^{-1}$ , para as amostras de PS modificado, virgem e ao longo da degradação.

Tempo (horas)	MEB 5 %	MEB 10 %	MEB 15 %	TSB 5 %	TSB 10 %
0	0,42015	0,43082	0,42746	0,46380	0,43972
72	0,52815	0,52516	0,50868	0,51380	0,69058
144	0,52952	0,54560	0,95396	0,64190	0,83141
330	0,53255	0,60264	0,99141	0,69230	0,97823
406	0,54422	0,61406	1,10230	0,78417	0,99656
494	0,60557	0,66197	1,13740	0,90804	1,13720

**Tabela 3.8** - Índices de Carbonilo para as amostras de PS modificado virgens e degradadas.

Tempo (horas)	MEB 5 %	MEB 10 %	MEB 15 %	TSB 5 %	TSB 10 %
72	1,26	1,22	1,19	1,10	1,57
144	1,26	1,27	2,23	1,38	1,89
330	1,27	1,40	2,31	1,49	2,22
406	1,30	1,43	2,57	1,69	2,27
494	1,44	1,54	2,66	1,96	2,59

### 3.3 - Espectrofotometria de Ultravioleta Visível (UV-vis)

Na tabela 3.9 apresentam-se os valores das absorvâncias obtidas a 400 nm segundo o método descrito no ponto 2.4.2 do capítulo 2.

**Tabela 3.9** - Absorvâncias medidas a 400 nm, das amostras de PS e PS modificado, antes e após degradação.

Tempo (horas)	PS	MEB 5%	MEB 10%	MEB 15 %	TSB 5%	TSB 10 %
0	0	0,0447	0,0291	0,0290	0,0091	0,0032
72	0	0,0667	0,1463	0,1930	0,0840	0,1583
144	0,0121	0,1402	0,1901	0,2775	0,1375	0,3613
330	0,1088	0,2512	0,4415	1,0457	0,3142	0,7832
406	0,1446	0,2916	0,4926	1,1110	0,3215	>5
494	0,1952	0,4194	0,5788	1,0592	0,5634	>5

### 3.4 - Viscosimetria

Nas tabelas 3.10 e 3.11, apresentam-se os tempos médios de escoamento do solvente puro (tolueno), das amostras de PS e PS modificado. Na tabela 3.12 apresentam-se os valores da viscosidade intrínseca  $[\eta]$  das amostras de PS e PS modificado, calculadas segundo a expressão 2.4, descrita no capítulo 2. O método experimental utilizado encontra-se descrito no ponto 2.4.4 do mesmo capítulo.

**Tabela 3.10** - Tempos médios de escoamento do solvente puro (tolueno), das amostras de PS virgem e degradado.

Amostra	Tempo de degradação (h)	Tempo de escoamento (s)
Tolueno	-	226,585
PS	0	294,560
PS	330	285,497
PS	494	279,583

**Tabela 3.11** - Tempos médios de escoamento das amostras de PS modificado virgem e degradado.

Amostra	Tempo de degradação (h)	Tempo de escoamento (s)
MEB 5%	0	302,935
MEB 5%	144	274,975
MEB 5%	494	264,948
MEB 10%	0	288,216
MEB 10%	144	272,338
MEB 10%	494	262,755
MEB 15%	0	292,290
MEB 15%	144	269,182
MEB 15%	494	254,908
TSB 5%	0	282,690
TSB 5%	144	275,560
TSB 5%	494	263,910
TSB 10%	0	298,225
TSB 10%	144	270,000
TSB 10%	494	258,290

**Tabela 3.12** - Viscosidade intrínseca  $[\eta]$  das amostras de PS e PS modificado, virgem e degradado durante 144 e 494 horas.

Amostra	Tempo de degradação (h)	Viscosidade intrínseca $[\eta]$
PS	0	21,20
PS	144	18,60
PS	494	13,22
MEB 5%	0	21,12
MEB 5%	144	14,40
MEB 5%	494	11,58
MEB 10%	0	18,00
MEB 10%	144	14,40
MEB 10%	494	11,58
MEB 15%	0	19,09
MEB 15%	144	12,76
MEB 15%	494	8,66
TSB 5%	0	14,64
TSB 5%	144	12,71
TSB 5%	494	9,00
TSB 10 %	0	20,01
TSB 10%	144	12,77
TSB 10%	494	9,14

### 3.5 - Calorimetria diferencial de Varrimento (DSC)

Na tabela 3.13 apresentam-se os valores da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) para as amostras de PS e PS modificado, obtidos por calorimetria diferencial de varrimento, segundo o procedimento descrito no ponto 2.4.3 do capítulo 2.

**Tabela 3.13** - Temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) para as amostras de PS e PS modificado, virgem e degradado durante 330 e 494 horas.

Amostra	Tempo de degradação (h)	$T_g$ (°C)
PS	0	102,2
PS	330	100,8
PS	494	99,9
MEB 5%	0	96,5
MEB 5%	330	94,7
MEB 5%	494	92,0
MEB 10%	0	97,1
MEB 10%	330	92,1
MEB 10%	494	92,6
MEB 15%	0	97,5
MEB 15%	330	88,2
MEB 15%	494	58,2
TSB 5%	0	89,8
TSB 5%	330	85,2
TSB 5%	494	84,0
TSB 10%	0	83,4
TSB 10%	330	83,0
TSB 10%	494	62,0

Capítulo 4  
Discussão e Interpretação dos  
Resultados

## Capítulo 4 - Discussão e interpretação dos resultados.

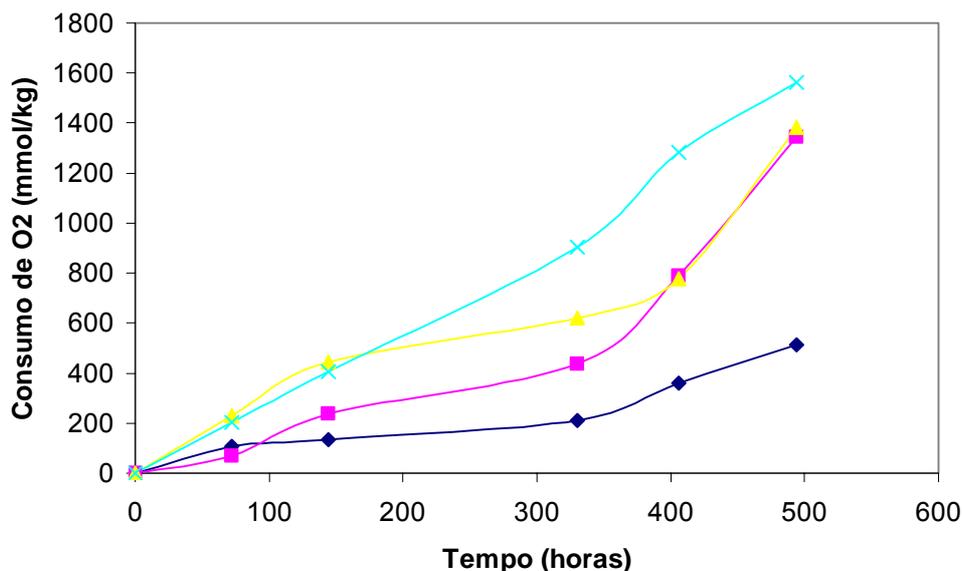
Neste capítulo analisam-se e interpretam-se os resultados experimentais obtidos para as amostras de PS, de MEB 5, 10 e 15% e de TSB 5 e 10%.

### 4.1- Série MEB

#### 4.1.1- Consumo de Oxigénio

O consumo de oxigénio foi determinado seguindo o procedimento descrito no ponto 2.2 do capítulo 2, sendo o seu cálculo obtido através da expressão 2.2 do mesmo capítulo. Os resultados experimentais são apresentados nas tabelas 3.1 a 3.4 do capítulo 3.

Da análise das amostras de PS conjuntamente com MEB 5, 10 e 15%, podemos observar, através do gráfico 4.1, que as amostras modificadas consomem mais oxigénio do que o PS. Além disso, a amostra com a maior percentagem de modificação é a que consome mais oxigénio, nesta série de amostras.



**Gráfico 4.1**-Consumo de oxigênio versus tempo de degradação em que  $\blacklozenge$  = PS,  $\blacksquare$  = MEB 5%,  $\blacktriangle$  = MEB 10%,  $\times$  = MEB 15%.

Pode-se, então, concluir que o aumento da percentagem de modificação leva a um aumento do consumo de oxigênio do polímero, acelerando assim a sua degradação termo-oxidativa. Este aumento do consumo de oxigênio é mais significativo na amostra mais modificada. Embora o MEB 15% tenha o maior consumo de oxigênio, este valor não foi proporcional ao teor de comonomero no polímero. De facto, existe uma maior diferença nos valores de oxigênio consumido, no MEB 15% em relação com MEB 5% e MEB 10%.

#### 4.1.2- Espectrofotometria de Ultravioleta Visível (UV-vis)

O procedimento utilizado foi descrito no ponto 2.4.2 do capítulo 2. Da análise dos resultados observa-se um aumento da absorvância com o tempo de degradação, verificando-se simultaneamente um amarelecimento progressivo.

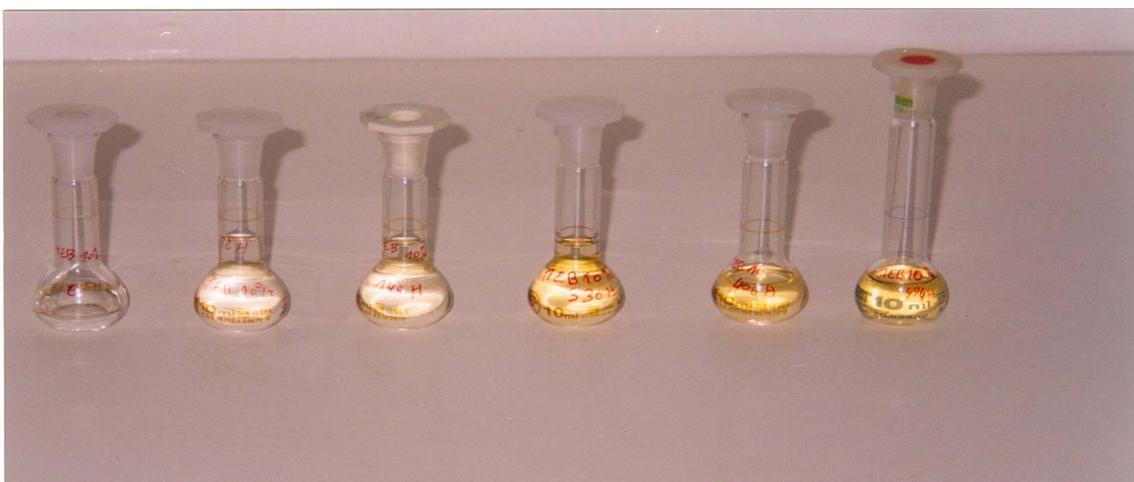


Figura 4.1 - Amarelecimento progressivo para o MEB 10% entre 0 e 494 horas.

O gráfico 4.2 evidencia que a absorvância a 400 nm aumenta com a percentagem de modificação, e que o MEB 15 % tem uma absorvância significativamente superior a MEB 5 e 10%.

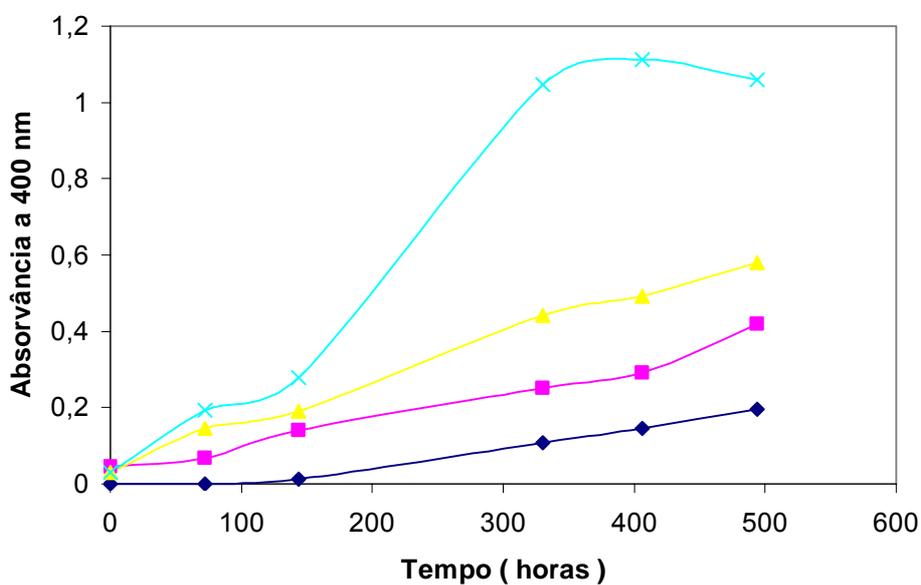


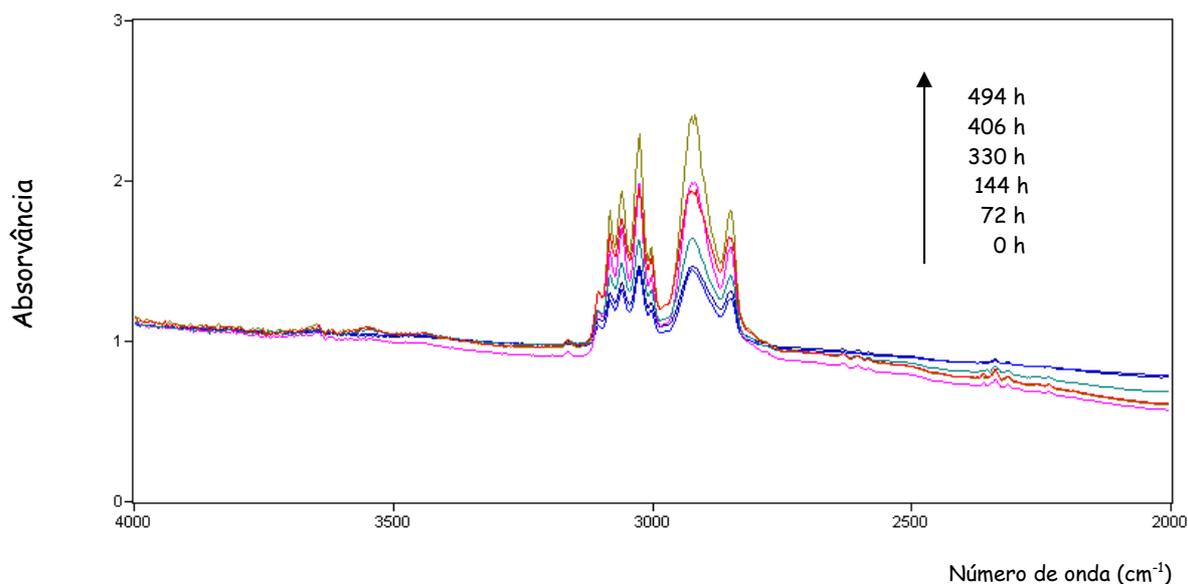
Gráfico 4.2-Absorvância a 400 nm versus tempo de degradação em que ◆ = PS, ■ = MEB 5%, △ = MEB 10% e × = MEB 15%.

Pode concluir-se que o amarelecimento das amostras modificadas foi aumentando com o seu conteúdo carbonílico. Comparando com o consumo de oxigénio verifica-se que, para o mesmo consumo de oxigénio, a absorvância a 400 nm é significativamente maior nas amostras mais modificadas, o que mostra que as reacções que levam à formação de cromóforos são originadas pela modificação [1].

#### 4.1.3- Espectrofotometria de Infravermelhos (FTIR)

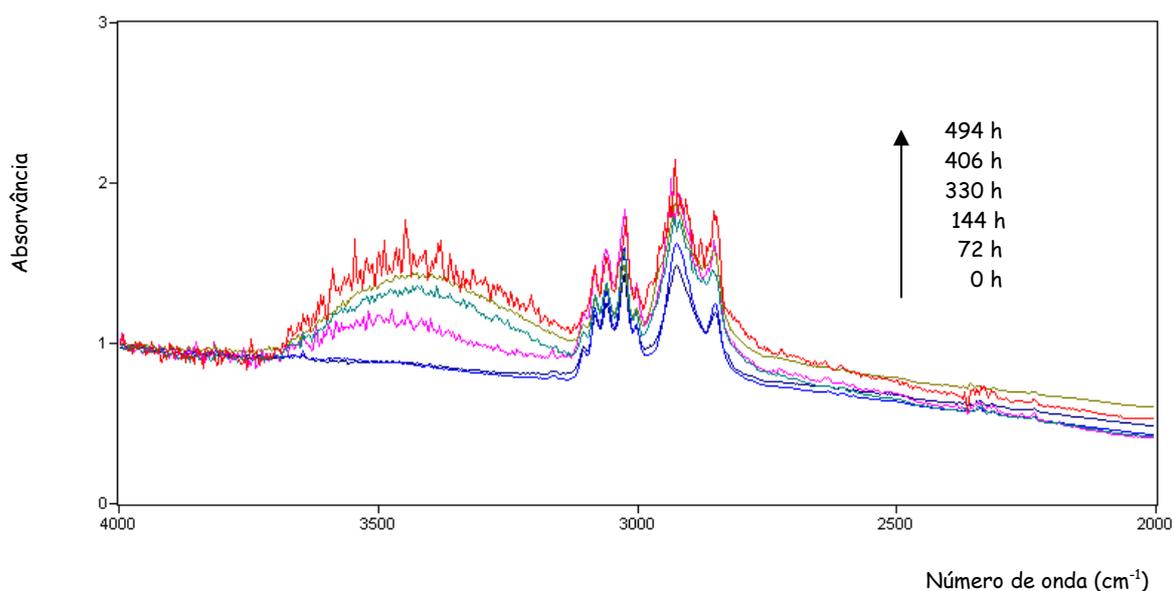
Para a determinação das absorvâncias foi seguido o procedimento do ponto 2.4.1 do capítulo 2. O índice de carbonilo foi calculado usando a expressão 2.3 desse mesmo capítulo.

O espectro de infravermelhos das amostras mais degradadas de PS apresenta duas bandas muito fracas a 3540 e 3450  $\text{cm}^{-1}$ . Segundo Gardette [2,3], estas bandas devem-se respectivamente à formação de álcoois e hidroperóxidos.



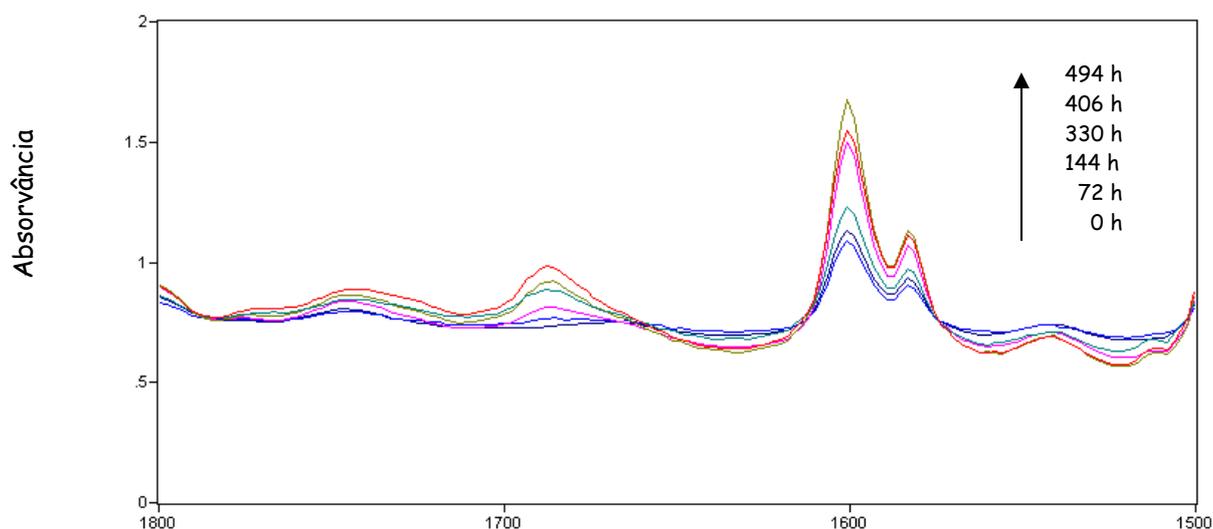
**Figura 4.2** - Espectro de infravermelhos de amostras de PS virgem e degradadas ao longo do tempo.

As amostras degradadas de MEB 5 e 10% apresentam, na zona de 3700-3500  $\text{cm}^{-1}$ , bandas largas pouco intensas que demonstram que a formação de hidroperóxidos é pouco significativa. As amostras degradadas de MEB 15% apresentam bandas largas que aumentam de intensidade com o tempo de degradação na zona entre 3700 - 3200  $\text{cm}^{-1}$ , como se pode ver no espectro da figura 4.3. Estas bandas são atribuídas a grupos OH de álcoois e hidroperóxidos [2,3]. Pode-se, por isso, concluir que a formação de hidroperóxidos ocorre predominantemente no segmento alifático do polímero.



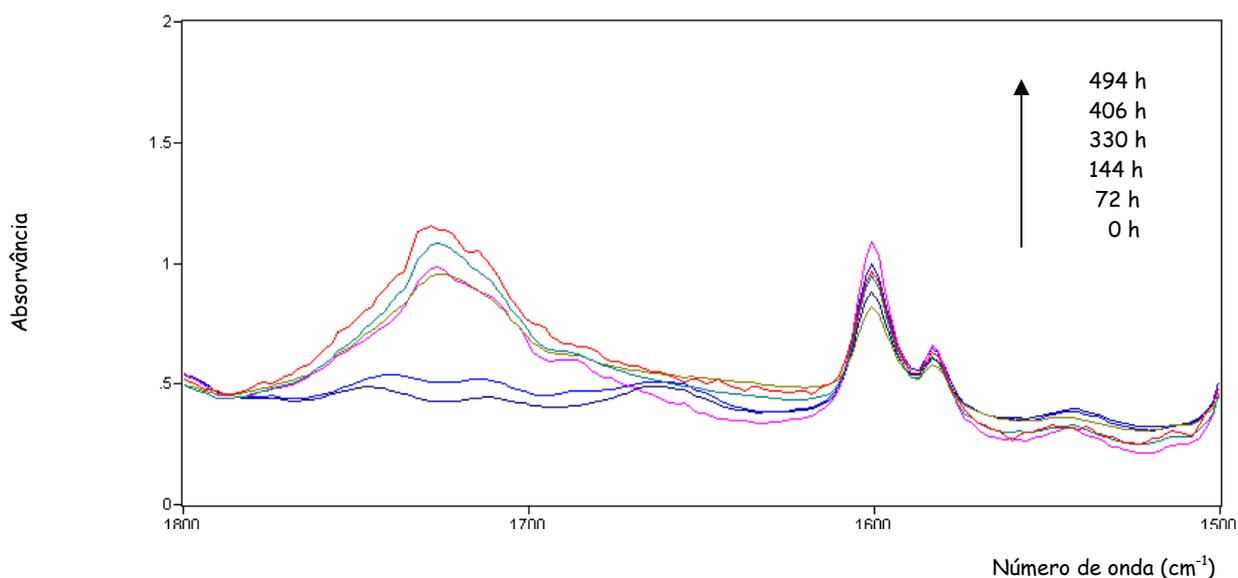
**Figura 4.3** - Espectro de infravermelhos de amostras de MEB 15% virgem e degradado ao longo do tempo.

A forma das bandas de FTIR do PS e dos restantes polímeros modificados degradados, na região dos grupos carbonilo é bem diferente. Os espectros do PS da figura 4.4 mostram uma banda aumentando de intensidade a 1688  $\text{cm}^{-1}$ . Esta banda já tinha sido anteriormente observada e atribuída a acetofenona ou a um grupo carbonilo terminal de uma cetona aromática [2].



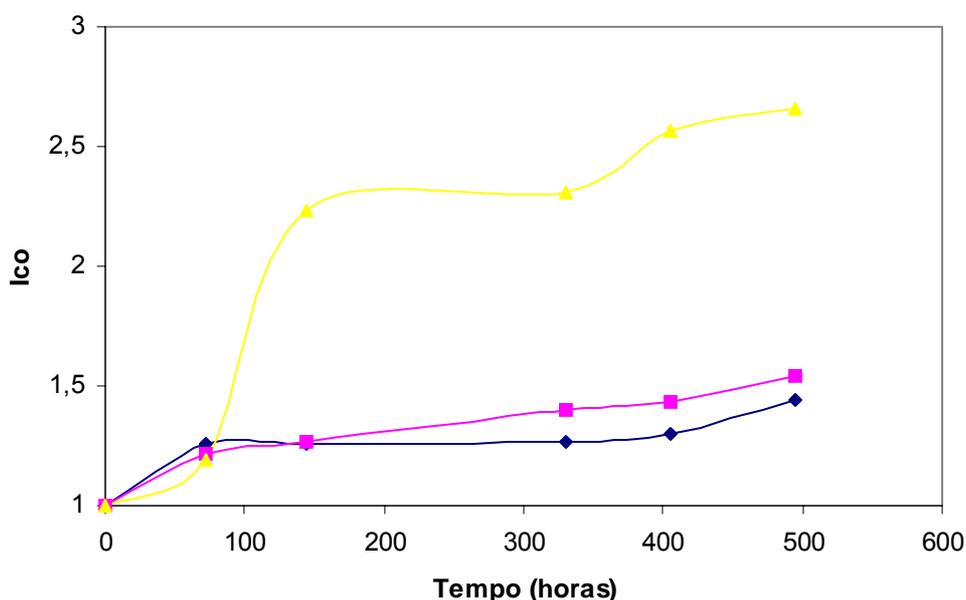
**Figura 4.4** - Espectro de infravermelhos de amostras de PS virgem e degradadas ao longo do tempo.

Os espectros de MEB apresentam vários picos e bandas largas a 1730, 1725, 1712, 1698 e 1688  $\text{cm}^{-1}$  (Figura 4.5). A banda a 1712  $\text{cm}^{-1}$  deve-se ao grupo carbonilo da cetona do MEB, sendo já visível antes de começar a degradação oxidativa do polímero [4]. Apesar desta banda ocultar a observação de uma banda devida ao ácido acético, esperada a 1710  $\text{cm}^{-1}$ , [5] esta torna-se visível nos espectros das amostras mais degradadas. A banda a 1725  $\text{cm}^{-1}$  foi atribuída à formação de novas cetonas alifáticas que foram originadas no segmento alifático do MEB [6].



**Figura 4.5** - Espectro de infravermelhos de amostras de MEB 15 % virgem e degradadas ao longo do tempo.

A influência da percentagem de modificação é analisada através da variação dos respectivos índices de carbonilo.



**Gráfico 4.3**-Variação do índice carbonilo em que  $\diamond$  = MEB 5%,  $\blacksquare$  = MEB 10% e  $\triangle$  = MEB 15%.

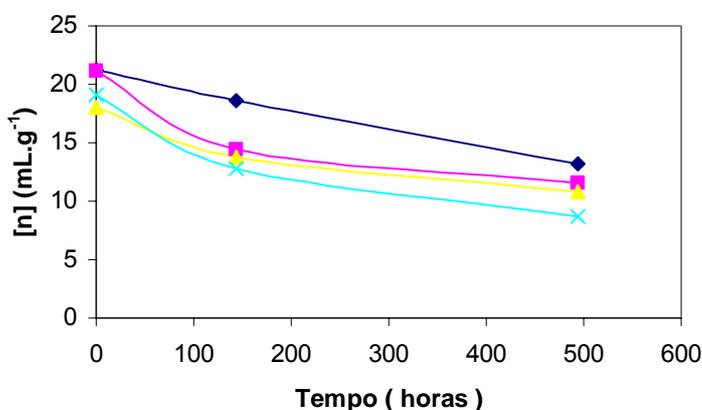
No gráfico 4.3 pode observar-se que os índices de carbonilo são muito semelhantes ao fim de 72 horas. Contudo, para o MEB 15% ocorre um aumento brusco até às 144 horas, seguido de um aumento ligeiro. Este último estágio pode explicar-se se a cetona alifática formada não for estável e se degradar a uma velocidade ligeiramente inferior à sua velocidade de formação. A degradação da cetona explica também a diminuição do crescimento dos índices para o MEB 5 e 10% após as 72 horas.

Estes resultados mostram, ainda, que apesar da degradação aumentar com a percentagem de modificação, não se verifica uma proporcionalidade directa entre o aumento da degradação e a percentagem de modificação.

## 4.1.4-Viscosimetria

A viscosidade intrínseca foi obtida seguindo o procedimento descrito no ponto 2.4.4 do capítulo 2, sendo calculada através da expressão 2.4.

Analisando o gráfico 4.4, observa-se a evolução da viscosidade intrínseca do PS e de PS modificado ao longo do processo de degradação. Verifica-se inicialmente uma pequena descida da viscosidade intrínseca do PS, tornando-se depois gradual com o aumento do tempo de degradação. Por outro lado, no caso das amostras de MEB, verifica-se uma diminuição gradual de  $[\eta]$  com o aumento do tempo de degradação. Ao fim de 494 horas deste processo de degradação verifica-se que os valores da viscosidade intrínseca são muito similares para o MEB 5 e MEB 10%, observando-se contudo, uma variação mais pronunciada na amostra de MEB 15%.



**Gráfico 4.4** -  $[\eta]$  versus tempo de degradação em que  $\blacklozenge$  = PS,  $\blacksquare$  = MEB 5%,  $\triangle$  = MEB 10% e  $\times$  = MEB 15%.

Pode-se por isso concluir que a extensão da quebra de ligações é muito semelhante para o MEB 5 e 10%. No caso do MEB 15%, a maior descida da viscosidade intrínseca deve-se à cisão molecular no segmento

alifático da cadeia polimérica e relaciona-se com a formação de cetonas alifáticas. Verificou-se que à medida que aumenta o tempo de degradação, a viscosidade intrínseca  $[\eta]$ , diminui. Isso significa um aumento da degradação polimérica, devido ao aumento das cisões moleculares que promovem o aparecimento de cadeias poliméricas de menores dimensões, pois formaram-se novos produtos com menor massa molecular [1].

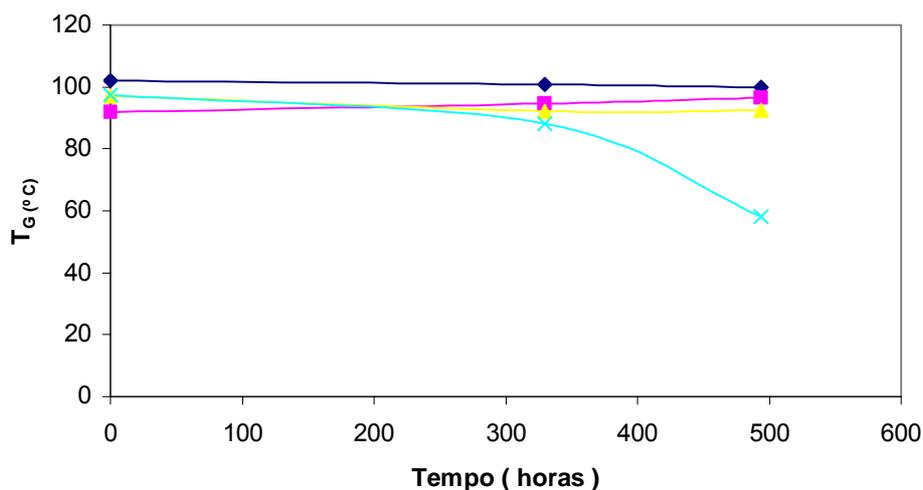
Estes resultados estão de acordo com os valores do índice de carbonilo discutidos no ponto 4.1.3 deste capítulo.

#### 4.1.5- Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)

Utilizou-se esta técnica para a determinação da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) do PS e suas amostras modificadas, seguindo o procedimento exposto no ponto 2.4.3 do capítulo 2.

Verificou-se que os valores de  $T_g$  para o PS e para o MEB não degradados foram respectivamente 102,2 °C e 97,5 °C, significando que não houve uma alteração significativa das propriedades mecânicas do poliestireno modificado.

De uma forma geral, o  $T_g$  diminui ao longo do tempo de degradação, sendo essa diminuição mais intensa nas amostras mais modificadas.



**Gráfico 4.5-**  $T_g$  versus tempo de degradação em que  $\blacklozenge$  = PS,  $\blacksquare$  = MEB 5%,  $\triangle$  = MEB 10% e  $\times$  = MEB 15%.

Observando as figuras 4.6 e 4.7, que representam as curvas de DSC do PS e do MEB 15% ao longo do processo de degradação, verifica-se que há uma descida de  $T_g$  em ambos os casos. Contudo, no PS essa descida é muito ligeira, sendo bastante acentuada no caso do MEB 15%. De uma forma geral, o  $T_g$  diminui ao longo do tempo de degradação, sendo essa diminuição mais intensa no MEB 15%, como se pode ver na figura 4.7.

O diferente comportamento térmico destes dois polímeros deve-se a diferenças de mobilidade segmentar na região amorfa, pois como é sabido, o  $T_g$  é muito sensível a mudanças na estrutura química [7].

A grande diminuição de  $T_g$  do MEB 15% resulta directamente da formação de cadeias poliméricas de menores dimensões, obtidas através da clivagem de ligações. Isso já era esperado através da evolução do índice de carbonilo do MEB 15% e também da diminuição acentuada da viscosidade intrínseca para este copolímero do PS. A formação de cadeias de menor dimensão é um importante passo para a degradação do polímero.

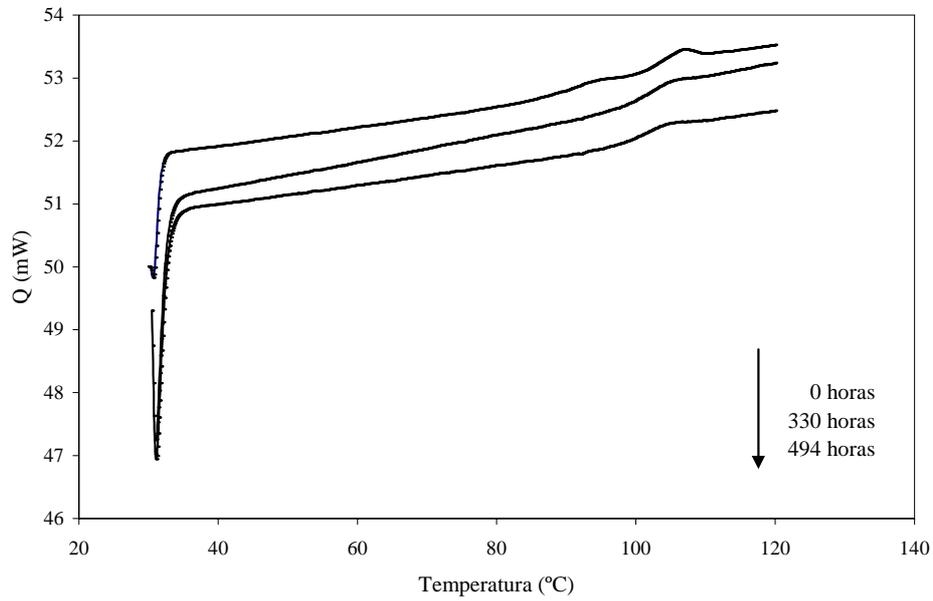


Figura 4.6-Curva de DSC para o PS, ao longo do processo de degradação.

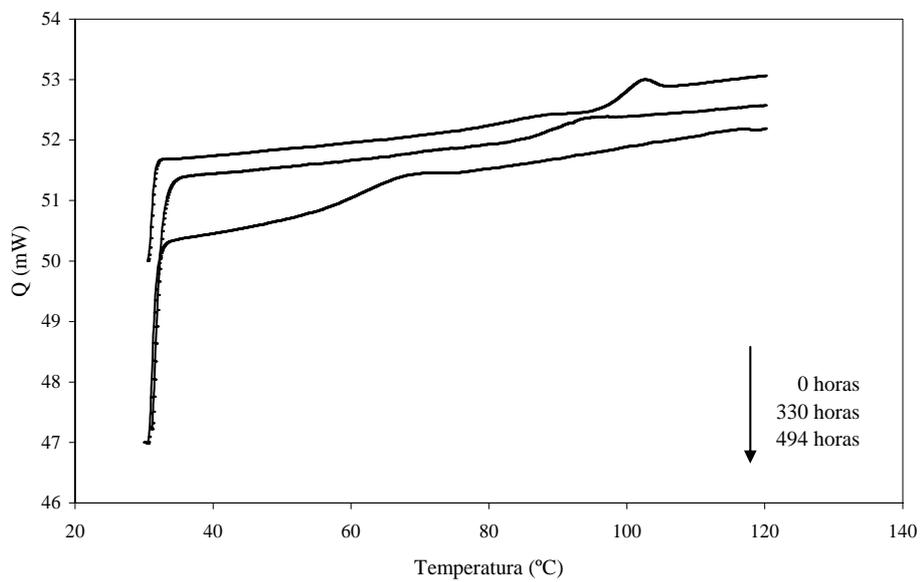
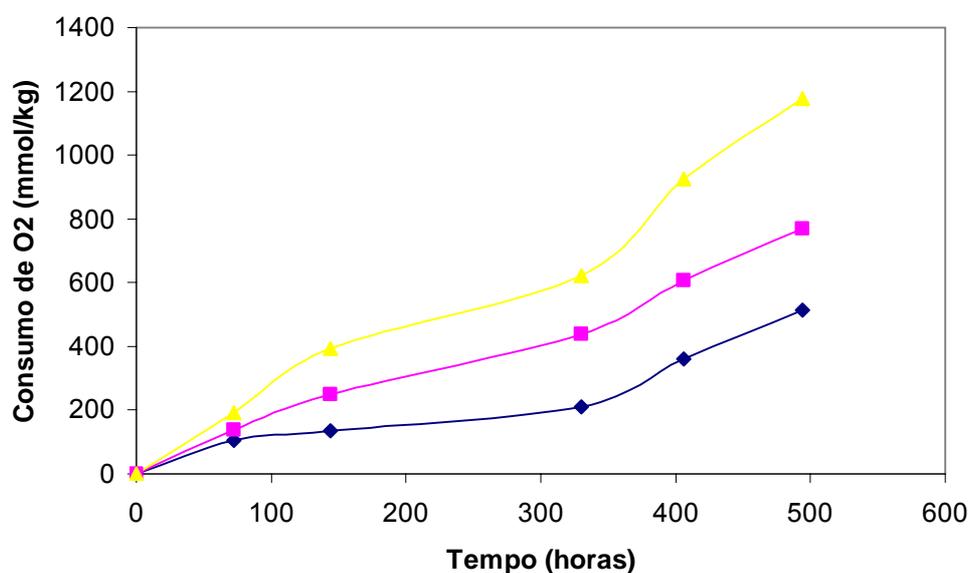


Figura 4.7-Curva de DSC para MEB 15%, ao longo do processo de degradação.

## 4.2- Série TSB

### 4.2.1- Consumo de Oxigênio

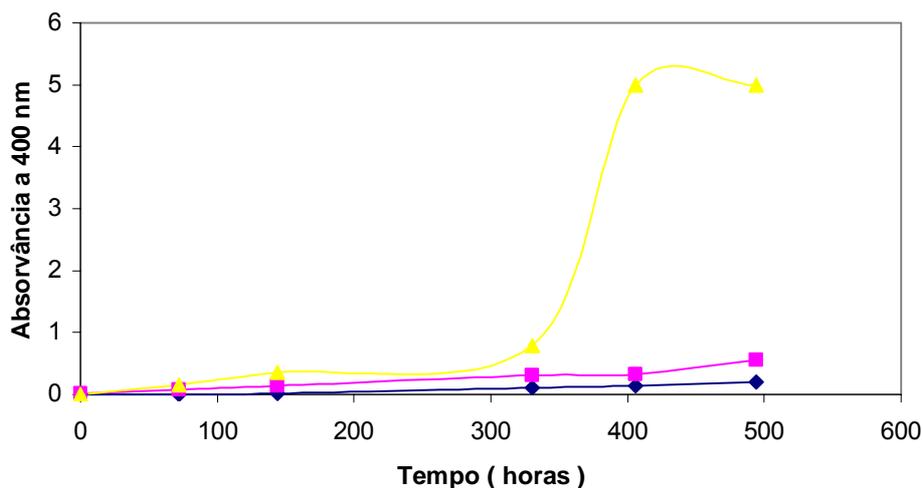
Analisando o consumo de oxigênio das amostras modificadas da série TSB, observa-se que o consumo de TSB 10% é superior ao de TSB 5% e também superior ao do polímero sem modificação.



**Gráfico 4.6** -Consumo de oxigênio versus tempo de degradação em que  $\blacklozenge$  = PS,  $\blacksquare$  = TSB 5%,  $\blacktriangle$  = TSB 10%.

### 4.2.2- Espectrofotometria de Ultravioleta Visível (UV-vis)

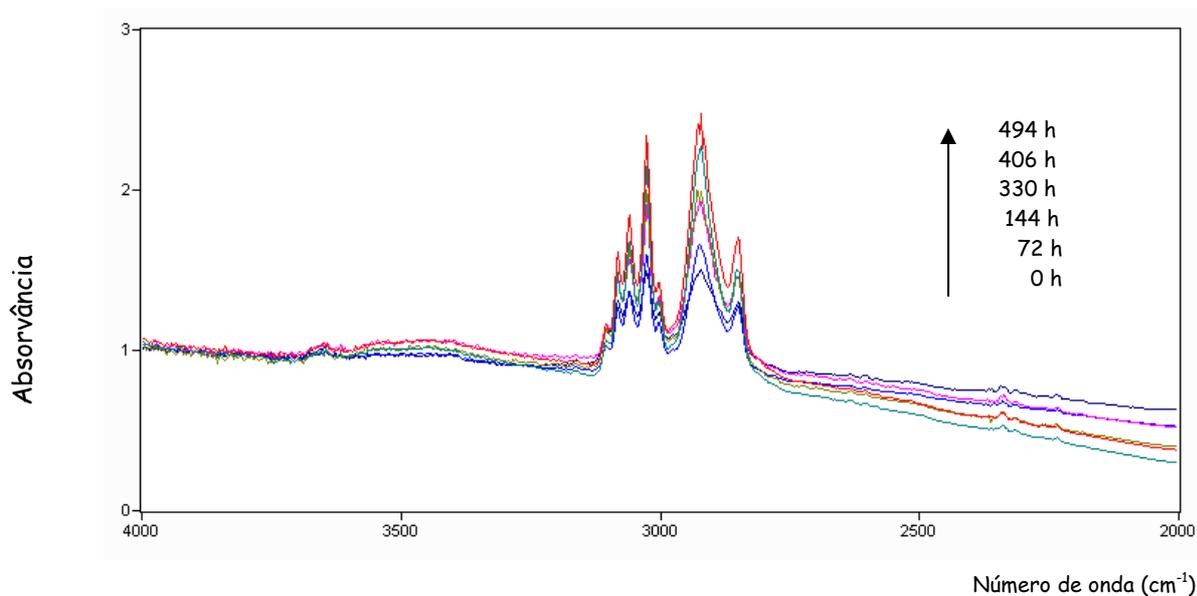
O gráfico mostra que a absorvância a 400 nm do TSB 10 % é muito maior do que a do PS e do TSB 5 %. Mais uma vez se verifica que para consumos de oxigênio idênticos a amostra mais modificada tem um amarelecimento muito superior.



**Gráfico 4.7**-Absorvância a 400 nm versus tempo de degradação em que ♦ = PS, ■ = TSB 5% e △ = TSB 10%.

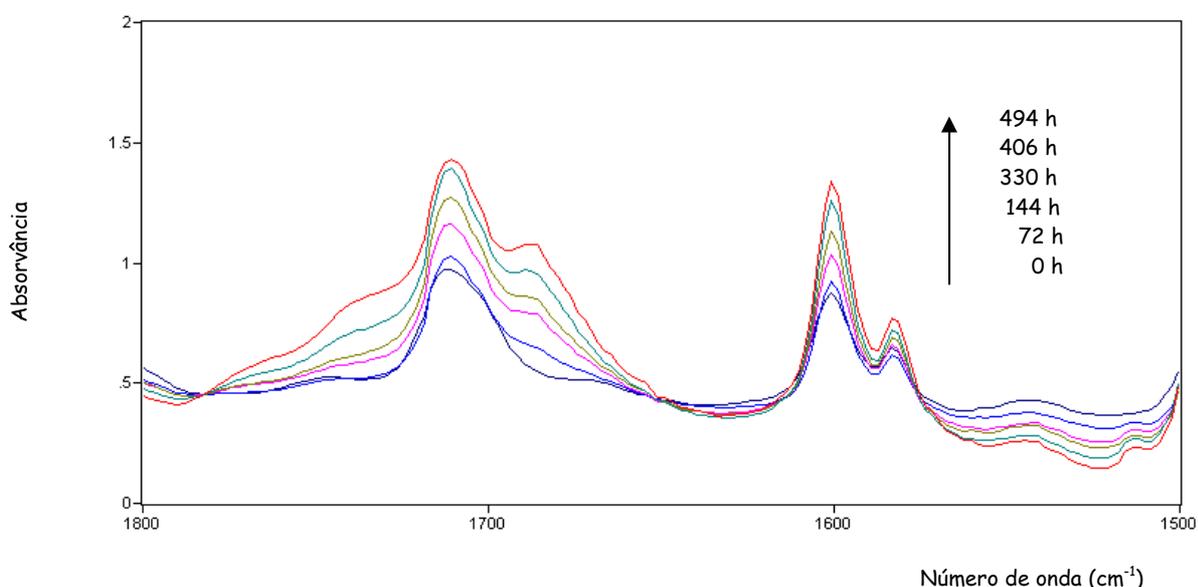
#### 4.2.3- Espectrofotometria de Infravermelhos (FTIR)

As amostras de TSB 5 e 10 % apresentam na zona dos 3700-3200  $\text{cm}^{-1}$  uma banda larga de pequena intensidade (Figura 4.8), que demonstra que a formação de hidroperóxidos é pouco significativa.



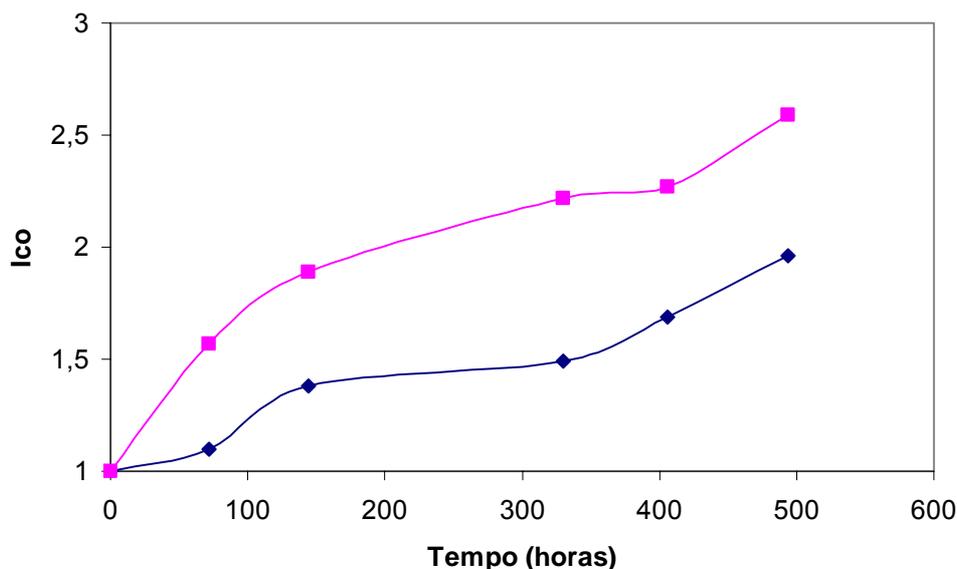
**Figura 4.8** - Espectro de infravermelhos de amostras de TSB 10 % virgem e degradadas ao longo do tempo.

Como se pode observar na figura 4.9, os espectros das amostras degradadas de TSB apresentam, na zona de 1750-1650  $\text{cm}^{-1}$ , uma banda larga com picos a 1725, 1710, e 1688  $\text{cm}^{-1}$ . Os espectros das amostras não degradadas de TSB apresentam uma banda larga centrada a 1710  $\text{cm}^{-1}$  que não permite que a banda devida ao ácido acético possa ser observada. No entanto, é visível o crescimento da banda a 1725  $\text{cm}^{-1}$  previamente observado para as amostras de MEB e atribuída a cetonas alifáticas [2,3].



**Figura 4.9** - Espectro de infravermelhos de amostras de TSB 10 % virgem e degradadas ao longo do tempo.

Como se pode ver no gráfico 4.8 os índices de carbonilo aumentam com o tempo de degradação e, a partir das 72 horas, são superiores nas amostras mais modificadas, o que está de acordo com o seu maior consumo de oxigénio.



**Gráfico 4.8**-Variação do índice de carbonilo em que  $\blacklozenge$  = TSB 5 % e  $\blacksquare$  = TSB 10%.

#### 4.2.4 Viscosimetria

Analisando o gráfico 4.9, observa-se uma diminuição significativa da viscosidade intrínseca de TSB 10% nas primeiras 144 horas de degradação, seguida de uma diminuição ligeira e gradual até ao final da degradação. No caso de TSB 5% a descida da viscosidade intrínseca é menos significativa, mas ocorre de forma gradual com o aumento do tempo de degradação. No fim das 494 horas é idêntico o valor de  $[\eta]$ , para as duas amostras de TSB modificado. Apesar de, para o TSB 10%, o número de cisões na cadeia ser maior e ocorrerem predominantemente nas primeiras horas de degradação, não é claro que haja uma correlação com a modificação, pois o valor inicial da viscosidade intrínseca é superior à do TSB 5 %.

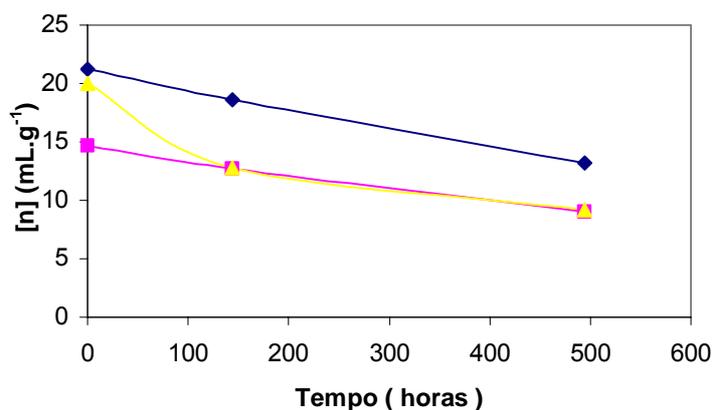


Gráfico 4.9 -  $[\eta]$  versus tempo de degradação em que  $\blacklozenge$  = PS,  $\blacksquare$  = TSB 5%,  $\triangle$  = TSB 10%.

#### 4.2.5 Calorimetria Diferencial de varrimento (DSC)

Verificou-se que as amostras de TSB 10%, apresentam, ao longo da degradação, uma diminuição muito mais acentuada de  $T_g$  do que as de TSB 5%. Esta descida tão acentuada é surpreendente. Na verdade, não se pode relacionar com nenhum dos parâmetros apresentados, especialmente com a viscosidade intrínseca.

O aumento da mobilidade molecular associado com a diminuição de  $T_g$  não pode ser apenas justificado pela diminuição do tamanho das cadeias poliméricas. A degradação pode, também, ter originado alterações estruturais nas moléculas do polímero que contribuem para uma diminuição das interações intermoleculares. Na verdade, para o TSB 10% observou-se também um aumento muito maior do amarelecimento e dos índices de carbonilo, sobretudo nos estágios finais da degradação.

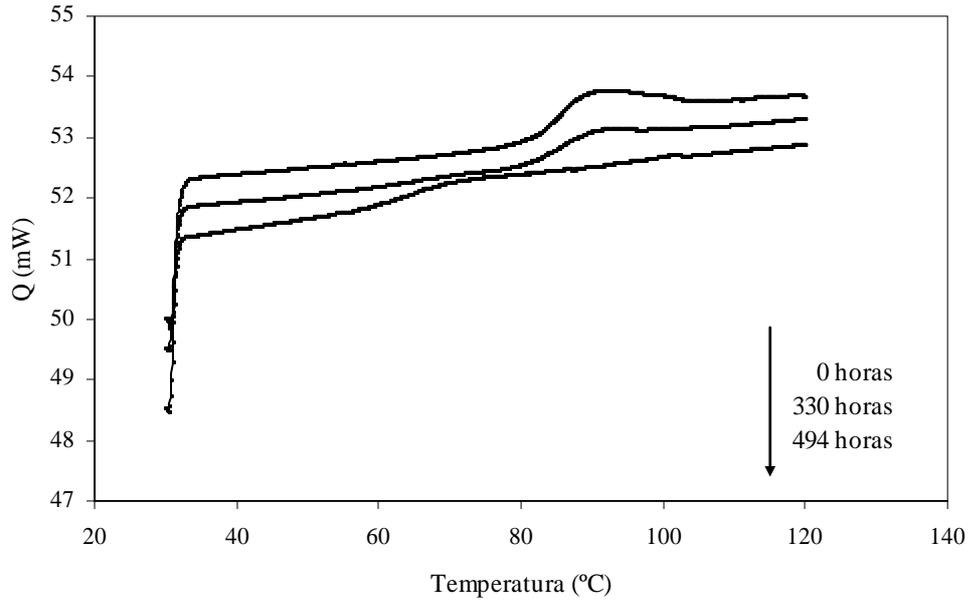


Figura 4.10-Curva de DSC para o TSB 10%.

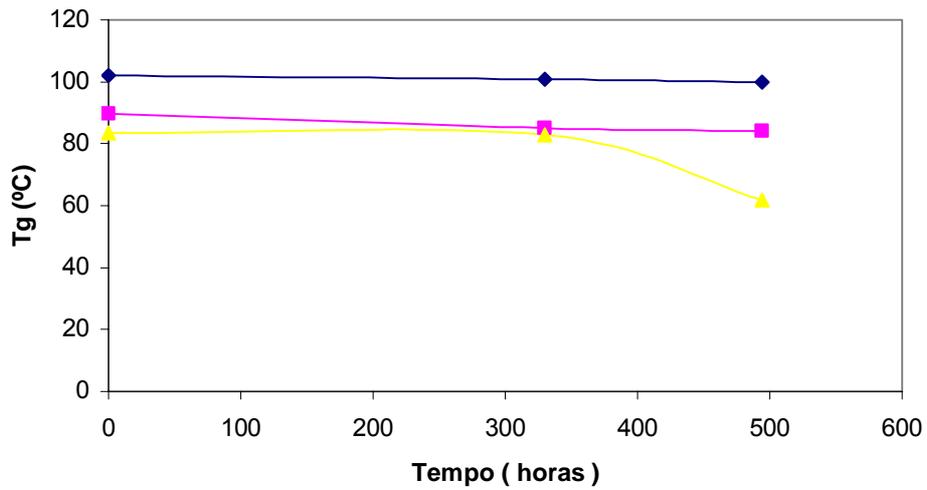
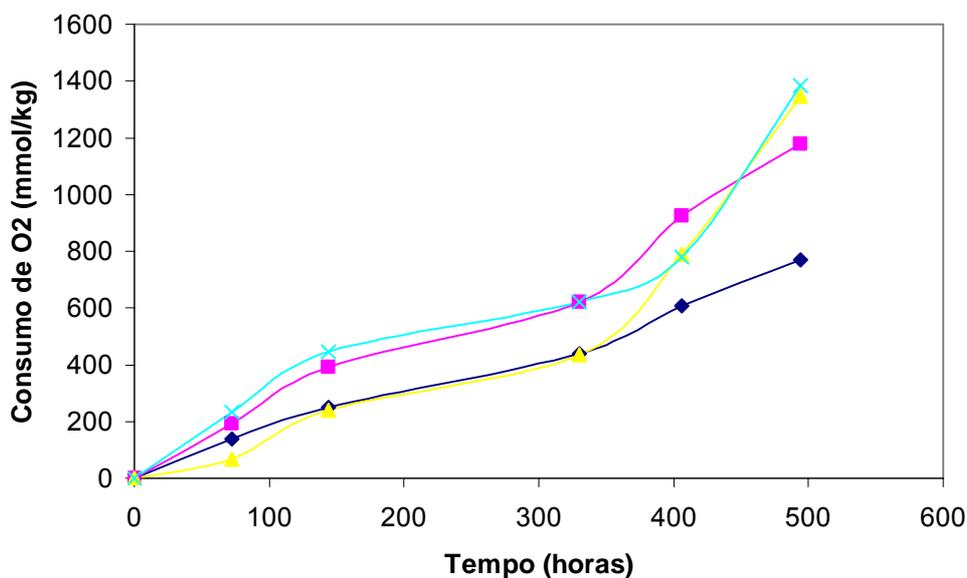


Gráfico 4.10- $T_g$  versus tempo de degradação em que  $\blacklozenge$  = PS,  $\blacksquare$  = TSB 5%,  $\blacktriangle$  = TSB 10%.

### 4.3 Comparação entre as duas séries

#### 4.3.1 Consumo de oxigênio



**Gráfico 4.11**-Consumo de oxigênio versus tempo de degradação em que ◆ = TSB 5%,  
■ = TSB 10%, △ = MEB 5% e × = MEB 10%.

Analisando comparativamente as amostras de MEB e TSB com a mesma percentagem de modificação pode concluir-se que, até às 330 horas o consumo de oxigênio é semelhante. Contudo, posteriormente as amostras de MEB apresentam um maior consumo de oxigênio.

#### 4.3.2 - Espectrofotometria de Ultravioleta Visível (UV-vis)

Após análise dos resultados obtidos, verifica-se que, no final da degradação, TSB 5% absorve mais que MEB 5%, sendo também superior a absorvância do TSB 10% em relação ao MEB 10%. Verifica-se, ainda, que a absorvância das amostras com a mesma percentagem de modificação é

semelhante durante um certo intervalo de tempo (aproximadamente 330 e 72 horas para o MEB e o TSB, respectivamente), o que está de acordo com os respectivos consumos de oxigénio. Contudo, após estes períodos, observa-se um aumento da absorvância das amostras de TSB, que é mais acentuado para o TSB 10 %, apesar do seu consumo de oxigénio ser inferior ao das amostras de MEB.

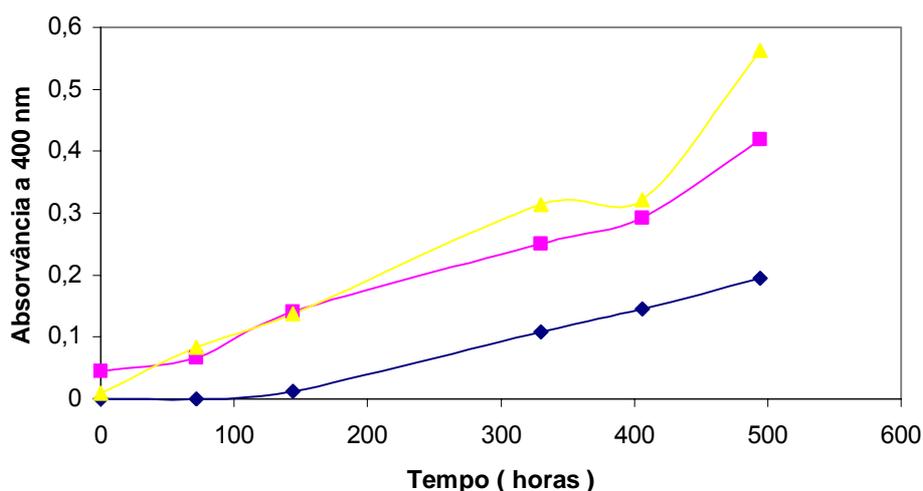


Gráfico 4.12- Absorvância a 400 nm versus tempo de degradação em que  $\blacklozenge$  = PS,  $\blacksquare$  = MEB 5% e  $\blacktriangle$  = TSB 5%.

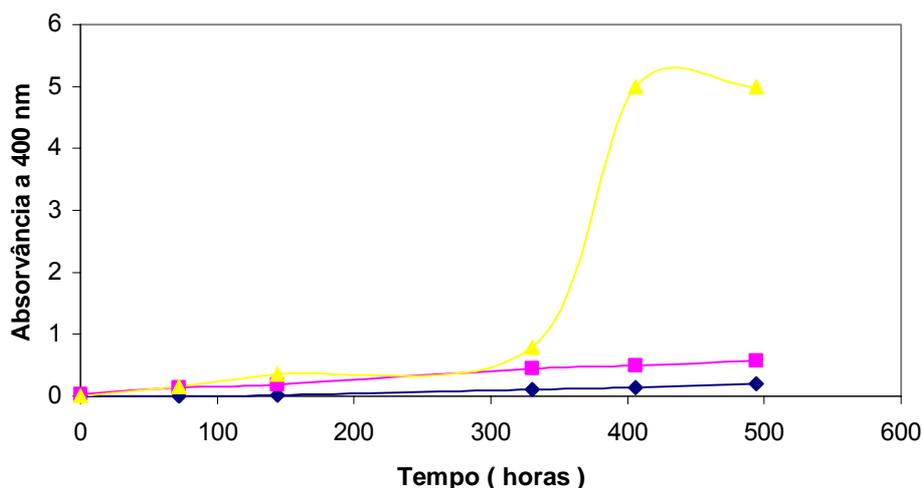
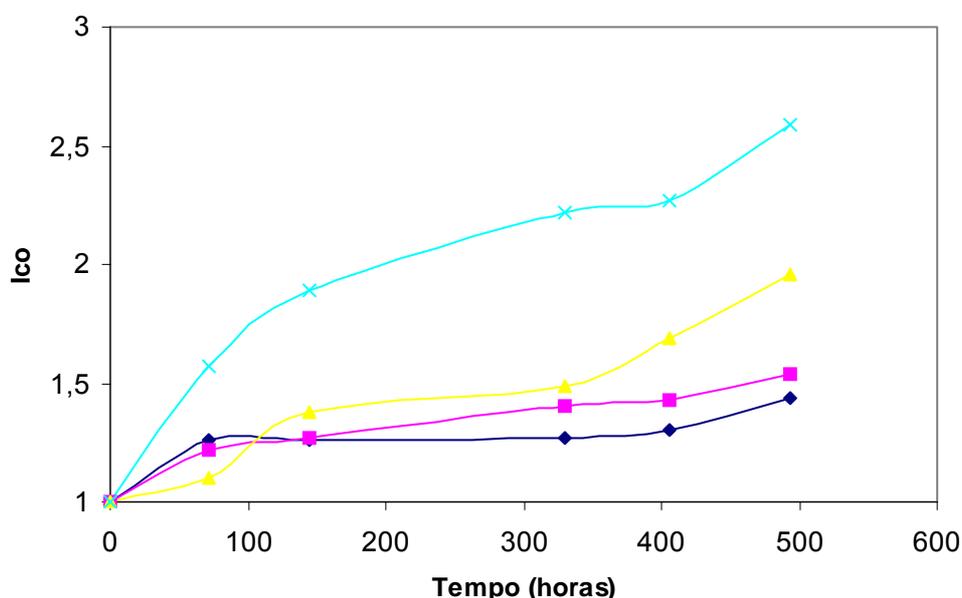


Gráfico 4.13- Absorvância a 400 nm versus tempo de degradação em que  $\blacklozenge$  = PS,  $\blacksquare$  = MEB 10% e  $\blacktriangle$  = TSB 10%.

## 4.3.3- Espectrofotometria de Infravermelhos (FTIR)

Nos espectros de infravermelhos de MEB e TSB 5 e 10 % degradados é visível a presença, ainda que não muito significativa, de bandas devidas a hidroperóxidos e álcoois e de bandas a 1725  $\text{cm}^{-1}$  associadas a novas cetonas alifáticas. Esta observação indica que em todos os polímeros ocorrem reacções de oxidação no segmento alifático.

Da análise dos índices de carbonilo obtidos, resulta que estes são superiores para as amostras de TSB. Contudo, a diferença dos índices de carbonilo para estas duas séries de polímeros é mais acentuada para o TSB 10 % e no último estágio de degradação. O TSB 10 % apresentou também um aumento acentuado de amarelecimento a partir das 330 horas, o que significa que sofreu mais degradação e que esta se acentuou com o tempo. De referir, ainda, que estas alterações não são resultado directo dum muito maior consumo de oxigénio do TSB 10 % em relação com o TSB 5 %.



**Gráfico 4.14**-Variação do índice de carbonilo em que  $\blacklozenge$  = MEB 5% e  $\blacksquare$  = MEB 10%,  
 $\triangle$  = TSB 5%,  $\times$  = TSB 10%.

#### 4.3.4 Viscosimetria

Da análise dos valores obtidos, pode concluir-se que apesar da viscosidade intrínseca ser ligeiramente superior para as amostras da série MEB em relação às da série TSB, ao fim de 144 e 494 horas, a sua variação é idêntica. Assim, as duas séries apresentam um comportamento idêntico.

#### 4.3.5 Calorimetria Diferencial de varrimento (DSC)

Verifica-se que a descida de  $T_g$  é mais acentuada nas amostras de TSB do que nas de MEB, sendo esta variação muito mais acentuada para o TSB 10 %, como foi referido anteriormente.

O aumento assinalável da mobilidade das cadeias do TSB 10% não pode ser explicado apenas pela diminuição do peso molecular, uma vez que esta descida não tem contrapartida na descida da viscosidade intrínseca. Assim, não é de excluir a hipótese de haver diferenças estruturais ou morfológicas que influenciam o processo de degradação.

## Referências Bibliográficas

- [1] - Botelho G, Queirós A, Machado A, Frangiosa P, Ferreira J. *Polym Degrad Stab.* 2004; no prelo.
- [2] - Mailhot B, Gardette JL. *Macromolecules.* 25 (1992) 4119.
- [3] - Mailhot B, Gardette JL. *Macromolecules.* 25 (1992) 4127.
- [4] - Frangiosa P, Catalani L H. *Polym Degrad Stab.* 82 (2003) 207.
- [5] - Mailhot B, Gardette JL. *Macromolecules* 25 (1992) 4119.
- [6] - Mailhot B, Jarroux N, Gardette JL. *Polym Degrad Stab.* 68 (2000) 321.
- [7] - Stack S, O'Donoghue O, Birkinshaw C. *Polym Degrad Stab.* 79 (2003) 29.

# Capítulo 5

## Conclusões

## Conclusão, discussão crítica e perspectivas futuras

O objectivo do trabalho efectuado consiste no estudo da degradação termo-oxidativa do Poliestireno modificado quimicamente. Da análise e interpretação dos resultados obtidos para as amostras de PS e PS modificado verifica-se que as amostras de com maior percentagem de modificação, são as que apresentam uma degradabilidade mais acentuada. Contudo, verifica-se que não existe uma proporcionalidade directa entre o aumento de degradação e a percentagem de modificação, sendo as amostras mais modificadas possuidoras de uma degradabilidade bastante mais acentuada que as restantes.

A grande descida de  $T_g$  e  $[\eta]$  do MEB 15 % deve-se à clivagem e cisão molecular das cadeias do polímero, levando à formação de cadeias de menores dimensões, passo fundamental para o aumento da degradação polimérica.

A observação e análise dos espectros de FTIR do PS modificado, indica que em todas essas amostras ocorreram reacções de oxidação no segmento alifático do polímero.

As duas séries de PS modificado apresentam um comportamento idêntico em muitos dos factores analisados. Apesar disso, a grande diminuição de  $T_g$  para o TSB 10 % não se deve apenas à diminuição do seu peso molecular, mas também a diferenças na morfologia das suas cadeias, que possam influenciar o processo de degradação.

Como conclusão final, conseguiu-se provar que a introdução de copolímeros na cadeia do poliestireno aumenta a sua degradabilidade, sendo a sua degradação incrementada com o aumento da percentagem dos copolímeros introduzidos.

Podem ser apontadas como sugestão de trabalho futuro vários caminhos:

- Estudo da degradação termo-oxidativa do PS, MEB e TSB a uma temperatura superior de degradação.
- Estudo da degradação termo-oxidativa de PS modificado com outros copolímeros.
- Análise dos produtos de degradação obtidos recorrendo a outras técnicas analíticas alternativas que possibilitem uma ainda melhor identificação e caracterização dos produtos obtidos.

Com este estudo comprovou-se a eficácia da modificação química na degradabilidade do poliestireno, tendo-se dado mais um passo na resolução da problemática decorrente da gestão dos resíduos causados pelo uso crescente dos materiais poliméricos.