



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

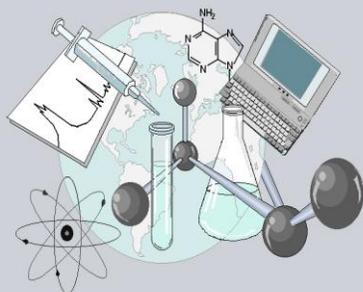
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**“Estudo da interação de blenda de policloropreno e borracha natural
(PCP/NR) com $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em solução”**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Estadual de Maringá como parte dos requisitos para a obtenção do título de doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. Edvani Curti Muniz

CCE



**Centro de
Ciências Exatas**

MARINGÁ, 2010

Catálogo na Publicação elaborada pela Biblioteca Universitária
UNIOESTE/Campus de Toledo.

F866e Freitas, Adonilson dos Reis
Estudo da interação de blenda de policloropreno e borracha natural (PCP/NR) com $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em solução / Adonilson dos Reis Freitas. -- Maringá, PR : [s. n.], 2010
166 f. : figs., tabs.

Orientador: Dr. Edvani Curti Muniz
Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual de Maringá. Departamento de Química, Programa de Pós-Graduação em Química.

1. Química 2. Elastoméricos 3. Policloropreno 4. Borracha natural 5. Blendas poliméricas (PCP - NR) – Miscibilidade 6. Polímeros – Degradação 7. Fotoquímica (Processos) 8. Cinética 9. Solvente I. Muniz, Edvani Curti, Or. II.T

CDD 20.ed 547.7

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Tese de Doutorado

Estudo da interação de blenda de policloropreno e
borracha natural (PCP/NR) com $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em solução

Doutorando: Adonilson dos Reis Freitas

Orientador: Prof. Dr. Edvani Curti Muniz

Maringá, Dezembro de 2010.

Dedico este trabalho a minha esposa Luciana que sempre esteve ao meu lado nos momentos bons e difíceis e aos meus pais sem os quais nada disso seria possível.

“Nenhum homem alguma vez atingiu sucesso valioso que não tenha, uma vez ou outra, se encontrado com pelo menos um pé balançado bem em cima da beira do fracasso.”

Napoleon Hill

“Não confunda derrotas com fracasso nem vitórias com sucesso. Na vida de um campeão sempre haverá algumas derrotas, assim como na vida de um perdedor sempre haverá vitórias. A diferença é que, enquanto os campeões crescem nas derrotas, os perdedores se acomodam nas vitórias.”

Roberto Shinyashiki

AGRADECIMENTOS

Ao DEUS criador do Universo, pela vida, saúde, força e oportunidade de ampliar meus conhecimentos.

À minha família pela dedicação, carinho e apoio.

À minha esposa Luciana pelo apoio, carinho, paciência e dedicação.

Ao Professor Dr. Edvani Curti Muniz, pela orientação, amizade e apoio.

Ao Professor Dr. Adley Forti Rubira pela amizade e valorosa contribuição no desenvolver deste trabalho.

À Dra Ivânia Schuquel pelo empenho durante os experimentos de RMN.

À Ana Maria e ao Antônio Frimmel pela realização dos experimentos de FTIR e análises térmicas durante o transcorrer deste trabalho.

Aos colegas de laboratório do bloco 18, para não cometer injustiça não citarei nomes.

Ao Claudemir e à Cristina, da secretaria de pós-graduação, pela prestatividade.

A CAPES pela concessão da bolsa de estudos.

À Universidade Estadual de Maringá, em especial ao departamento de Química, pela oportunidade.

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

Artigos completos publicados em periódicos

1 – FREITAS, A.R.; RUBIRA, A.F.; MUNIZ, E.C.. Polychloroprene degradation by a photo-Fenton process: The effect of solvent. *Journal of Molecular Liquids*, 157 (2-3) (2010) 146-150. **DOI: 10.1016/j.molliq.2010.09.004**

2 – FREITAS, A.R.; RUBIRA, A.F.; MUNIZ, E.C.. Polychloroprene Degradation by Photo-Fenton. Conductivity Measures as New Approach for Detecting/Evaluation of Degradation Products. *Journal of Polymers and the Environment*, 2010 (artigo in press). **DOI: 10.1007/s10924-010-0226-8**

3 – RODRIGUES, A.C.; FREITAS, A.R.; STRÖHER G.L.; VISENTAINER, J.V.; OLIVEIRA, C.C.; de SOUZA, N.E.. The effect of genotype and roasting on the fatty acid composition of peanuts. *Food Research International*, 2010 (artigo in press). **DOI:10.1016/j.foodres.2010.10.042**

4 – MELO, E.J.; BRUNO R.V.A; FREITAS, A. R. ; CAVALCANTI, O.A. ; MUNIZ, E.C.. Influence of the Addition of Alpha or Gamma-Cyclodextrin. *Latin American Journal of Pharmacy*, v. 29, p. 919-926, 2010.

5 – GAFFO, L.; CORDEIRO, M.R.; FREITAS, A.R.; MOREIRA, W.C.; GIROTTO, E.M.; ZUCOLOTTI, V.. The effects of temperature on the molecular orientation of zinc phthalocyanine films. *Journal of Materials Science*, v. 45, p. 1366-1370, 2010.

6 – FREITAS, A.R.; RUBIRA, A.F.; MUNIZ, E.C.. Degradation of polychloroprene/natural rubber (PCP/NR) blends by photo-Fenton process. *Polymer Degradation and Stability*, v. 93, p. 601-607, 2008.

7 – FREITAS, A.R.; VIDOTTI G.J.; RUBIRA, A.F.; MUNIZ, E.C... Polychloroprene degradation by a photo-Fenton process. *Polymer Degradation and Stability*, v. 87, n. 3, p. 425-432, 2005

8 – DRAGUNSKI D.C.; FREITAS, A.R.; RUBIRA, A.F.; MUNIZ, E.C.. Influence of iron (III) chloride on the degradation of polyisoprene and polybutadiene. *Polymer Degradation and Stability*, v. 67, n. 2, p. 237-242, 2000.

Sumário

Lista de abreviações.....	xi
Lista de símbolos.....	xii
Índice de Figuras.....	xv
Índice de Tabelas.....	xxiii
Resumo.....	xxv
Abstract.....	xxvi
Relevância do estudo desenvolvido nesta Tese.....	1
Objetivos.....	2
Objetivo geral.....	2
Objetivos específicos.....	2
Conteúdo da tese de doutorado.....	3
Produção bibliográfica.....	3
Capítulo 1	
Introdução Geral	
1. Introdução.....	4
1.1 Histórico da borracha natural.....	4
1.2 História da borracha sintética.....	6
1.2.1 Desenvolvimento do policloropreno.....	8
1.3 Blendas Poliméricas.....	13
1.3.1 Miscibilidade e compatibilidade.....	15
1.4 Reciclagem.....	18
1.5 Processos de oxidação avançados (POAs).....	24

1.6 Referências.....	31
Capítulo 2	
Estudo da miscibilidade de uma blenda polimérica	
2. Introdução.....	39
2.1 Modelagem teórica para avaliação da miscibilidade de uma blenda polimérica por viscosimetria.....	41
2.2 Procedimento Experimental.....	46
2.2.1 Materiais.....	46
2.2.2 Purificação da borracha natural.....	46
2.2.3 Medidas de tempo de escoamento.....	46
2.3 Resultados e discussões.....	47
2.3.1 Análise viscosimétrica.....	47
2.3.2 Análise visual.....	53
2.4 Conclusão.....	55
2.5 Referências.....	56
Capítulo 3	
Estudo da degradação	
3. Introdução.....	61
3.1 Experimental.....	63
3.1.1 Materiais.....	63
3.1.2 Estudo da degradação dos polímeros.....	63
3.1.3 Espectroscopia na região do Infravermelho.....	65
3.1.4 Análise termogravimétrica (TGA).....	66
3.1.5 Análise dos resíduos da reação de degradação por meio de CG-MS.....	67
3.1.6 Análises por meio de ¹ H RMN.....	67

3.1.7 Avaliação visual do estado de oxidação do Ferro em solução.....	68
3.2 Resultados e discussões.....	68
3.2.1 Medidas de tempo de escoamento em função do tempo de reação.....	68
3.2.2 Influências da razão PCP/NR e massa molar de NR na blenda.....	76
3.2.3 Influência da massa molar da borracha isoprênica	77
3.2.4 Avaliação da cinética de reação para reação de degradação de blendas de PCP/NR.....	78
3.2.5 FTIR.....	86
3.2.6 Análise termogravimétrica.....	89
3.2.7 Análise por meio de CG-MS.....	90
3.2.8 Análise por meio de Ressonância Magnética Nuclear de hidrogênio (H^1 RMN).....	93
3.2.9 Estado oxidativos do ferro.....	97
3.3 Conclusões.....	99
3.4 Referências.....	101
Capítulo 4	
Estudo da influência do solvente	
4. Introdução.....	106
4.1 Procedimento Experimental.....	109
4.1.1 Materiais.....	109
4.1.2 A influência do solvente na reação PCP e PCP/NR na presença de $FeCl_3 \cdot 6H_2O$	109
4.2. Resultados e discussões.....	110
4.2.1 Medidas de tempo de escoamento.....	110
4.2.2 Avaliação da cinética de degradação para PCP.....	113

4.2.3 A influência das propriedades dos solventes.....	118
4.2.4 Avaliação do efeito solvente na fotodegradação da blenda PCP/NR por FeCl ₃ .6H ₂ O.....	123
4.2.5 Avaliação da cinética de degradação para PCP/NR.....	126
4.2.6 A influência das propriedades dos solventes na degradação da blenda PCP/NR por FeCl ₃ .6H ₂ O.....	129
4.3 Conclusões.....	133
4.4 Referências.....	135
Capítulo 5	
Considerações finais.....	139

Lista de abreviações

PET	Poli(tereftalato de etila)
POAs	Processos oxidativos avançados
UV	Ultravioleta
pH	Potencial de hidrogênio
DSC	Calorimetria diferencial exploratória
FTIR	Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
DMA	Análise mecânico-dinâmica
ICG	Cromatografia gasosa inversa
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
CG-MS	Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas
¹ H RMN	Ressonância magnética nuclear de prótons
THF-d ₈	Tetrahidrofurano delterado
ANOVA	Análise de variância
PPV	PPV – Poli(<i>p</i> -fenileno vinileno)
THF	Tetrahidrofurano
MD-PPV	Poli(3-metoxi-5-dodeciloxi- <i>p</i> -fenileno-vinileno)
TGA	Análise termogravimétrica

Lista de símbolos

Ha ^a	Alto teor de amônia
La ^b	Baixo teor de amônia
TS	Total de sólidos
ΔG_m	Energia livre de mistura
Π	Pi
Tg	Temperatura de transição vítrea
χ_{AB}	Parâmetro de interação A-B.
χ_{AC}	Parâmetro de interação A-C.
χ_{BC}	Parâmetro de interação B-C.
Co ²⁺	Cobalto no estado de oxidação +2
Fe ²⁺	Ferro no estado de oxidação +2
Cu ¹⁺	Cobre no estado oxidativo 1+
Ti ³⁺	Titânio no estado oxidativo 3+
Cr ²⁺	Cromo no estado oxidativo 2+
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrogênio
Fe(III)	Ferro no estado oxidativo 2+
pH	Potencial de hidrogênio
Fe(II)	Ferro no estado oxidativo 3+
2,4-D	2,4-diclorofenoxiacético
etc.	et cetera
m/v	Concentração massa/volume
m:m	Concentração massa/massa
°C	Grau centigrado
T	Temperatura
P	Pressão

η_{sp}/C	Viscosidade reduzida
$\lim_{c \rightarrow 0}$	Operador limite
$[\eta]$	Viscosidade intrínseca
b	Parâmetro de interação viscosimétrico
C	Concentração
k	Constante de Huggins
C_m	Concentração da blenda
$\left(\frac{\eta_{sp}}{C}\right)_m$	Viscosidade reduzida para a blenda
$[\eta]_m$	Viscosidade intrínseca para a blenda
b_m	Parâmetro de interação viscosimétrico para blenda
C_m	Concentração para a blenda
w_i	Fração do componente i
b_1	Parâmetro de interação viscosimétrico para o componente 1
b_{12}^{id}	Parâmetro de interação ideal
b_m^{exp}	Parâmetro de interação mistura
b_{12}^{exp}	Parâmetro de interação blenda
Δb_m	Varição do valor do parâmetro b para a blenda
α	Parâmetro termodinâmico
β	Parâmetro de miscibilidade
K_m	Parâmetro de miscibilidade
ΔK	Parâmetro de miscibilidade
K_1	Constante de Huggins para o componente 1
K_2	Constante de Huggins para o componente 2
K_{12}	Constante de Huggins para a blenda

$b_{12}^{id'}$	Parâmetro de miscibilidade
$\Delta b'$	Parâmetro de miscibilidade
μ	Parâmetro de miscibilidade
η_{rel}	Viscosidade relativa
η_R	Viscosidade relativa
R	Coefficiente de correlação
W	watts
Cp	Concentração de polímero
L	Luz
N ₂	Gás nitrogênio
mm	Milímetro
MHz	Mega Hertz
mg	Miligrama
$t_{R,t}$	Tempo normalizado de escoamento
t_t	Tempo de escoamento no tempo t
$t_{t=0}$	Momento em que a solução de ferro é adicionada
k	Constante cinética
m/z	Razão massa/carga
IR	Intensidade relativa
nm	Nanômetro
ppm	Parte por milhão

Índice de figuras

Figura 1.1	Plantação de seringueiras (A), coleta do látex (B), látex escorrendo do caule (C).....	4
Figura 1.2	Policloropreno na forma “chips”.....	9
Figura 1.3	Aplicações para policloropreno: A) correia de transmissão B) roupas para mergulho C) adesivos D) correias.....	10
Figura 1.4	Diagrama esquemático para a produção de policloropreno. A) reator de polimerização; B) Agitador; C) Purificação; D) Neutralização; E) Peptização; F) Tambor de resfriamento; G) Coagulação por resfriamento; H) Concentração de látex; I) Máquina de corte; J) Máquina de remoção de pó; K) Ensacadora; L) secadora; M) Lavagem.....	11
Figura 1.5	Reação de polimerização de cloropreno.....	12
Figura 1.6	Alguns tipos de policloropreno (A); 1,4- <i>trans</i> -policloropreno (B); 1,4- <i>cis</i> -policloropreno (C); 3,4-policloropreno; (D) 1,2-policloropreno.....	12
Figura 1.7	Diagrama de miscibilidade.....	15
Figura 1.8	Esquema de reciclagem para latas metálicas Fonte: http://www.portalsaofrancisco.com.br/alfa/meio-ambientereciclagem/reciclar-metais-2.php).....	19
Figura 1.9	Diagrama esquemático para reciclagem mecânica de termoplásticos.....	20

Figura 1.10	Diagrama de alguns processos de reciclagem para borracha.....	21
Figura 1.11	Diagrama para reciclagem de pneus.....	22
Figura 1.12	Diagrama de reciclagem da borracha.....	23
Figura 1.13	Diagrama de reciclagem da borracha por criogenia.....	23
Figura 1.14	Processos Oxidativos Avançados (POA); formas de obtenção de radicais hidroxil.....	25
Figura 1.15	Diagrama esquemático para reação de Fenton.....	26
Figura 1.16	Diagrama esquemático para reação de Foto-Fenton.....	27
Figura 2.1	Gráfico de viscosidade relativa versus fração mássica de NR na blenda PCP/NR.....	48
Figura 2.2	Estrutura molecular para os polímeros NR (A) e PCP (B).....	49
Figura 2.3	Determinação dos parâmetros $[\eta]$ e b para os componentes PCP e NR puros e suas respectivas blendas.....	50
Figura 2.4	Parâmetros α , ΔK , μ e β como função da fração de NR na blenda PCP/NR.....	53
Figura 2.5	Avaliação visual para a miscibilidade da blenda PCP/NR, sendo A) após 24 horas de agitação e B) após 72 horas em repouso.....	54

Figura 3.1	Tempo normalizado de escoamento como função do tempo de reação para os oito diferentes experimentos obtidos do planejamento fatorial (Tabela 3.2), para blenda de PCP/NR 50:50 (m/m).....	70
Figura 3.2	Superfícies de resposta obtidas do planejamento fatorial do tipo 2^3 para a combinação das variáveis concentração de polímero (Cp), Temperatura (T) e luz (L) tendo $T_{R,510}$ como resposta : Figuras Cp x Luz (A); T x Cp (B) e L x T (C).....	75
Figura 3.3	Curvas de tempo normalizado de escoamento como função do tempo de reação para diferentes razões de PCP e NR na blenda PCP/NR contendo $FeCl_3.6H_2O$	76
Figura 3.4	Tempo de escoamento em função do tempo de reação para soluções de PCP/NR 50:50 (m/m) contendo $FeCl_3.6H_2O$. NR com diferentes massas molares.....	78
Figura 3.5	Curvas, em função do tempo de reação, obtidas quando os tempos normalizados de escoamento são tratados com a Equação 3.8. Dados relativos aos experimentos 1 e 3 do planejamento fatorial (Tabelas 3.2 e 3.3).....	82
Figura 3.6	Curvas, em função do tempo de reação, obtidas quando os tempos normalizados de escoamento são tratados com a Equação 3.8. Dados relativos aos experimentos 2 e 4-8 do planejamento fatorial (Tabelas 3.2 e 3.3).....	83
Figura 3.7	Curvas, em função do tempo de reação, obtidas quando os tempos normalizados de escoamento são tratados com a Equação 3.12. Dados relativos aos experimentos 1 e 3 do	

	planejamento fatorial (Tabelas 3.2 e 3.3).....	83
Figura 3.8	Curvas, em função do tempo de reação, obtidas quando os tempos normalizados de escoamento são tratados com a Equação 3.12. Dados relativos aos experimentos 2, 4, 5, 6, 7 e 8 do planejamento fatorial (Tabelas 3.2 e 3.3).....	84
Figura 3.9	Curvas, em função do tempo de reação, obtidas quando os tempos normalizados de escoamento são tratados com a Equação 3.12. Dados relativos aos experimentos cujas curvas são descritas na Figura 3.9.....	85
Figura 3.10	Curvas, em função do tempo de reação, obtidas quando os tempos normalizados de escoamento são tratados com a Equação 3.8 (A) e 3.12 (B). Dados relativos aos experimentos cujas curvas são descritas na Figura 3.10.....	86
Figura 3.11	Espectros de FTIR obtidos de filmes de PCP/NR 50/50 m/m em três diferentes condições: (A) para solução de PCP/NR sem $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; (B) solução de PCP/NR/ $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ após 24 horas de exposição a luz policromática; e (C) solução de PCP/NR/ $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ após 7 dias exposição à luz.....	88
Figura 3.12	Curva de TGA de filmes da blenda PCP/NR 50:50 (m/m) obtidos por “ <i>casting</i> ” de: (A) solução não exposta à luz policromática e não contendo $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; (B) solução contendo $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ após a exposição da solução à luz policromática por 7 dias.....	90
Figura 3.13	Perfil cromatográfico obtido para solução de PCP/NR- $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ após uma semana de exposição a luz policromática. Perfil de fragmentação para RT 9:36 min.....	92

Figura 3.14	Espectro de RMN ^1H da solução de blenda PCP/NR obtido em THF- d_8 , isento de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, e respectiva atribuições.....	96
Figura 3.15	Espectro de RMN ^1H da solução de blenda PCP/NR- $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ obtido em THF- d_8 após exposição a luz policromática por 5 dias.....	96
Figura 3.16	Area normalizada relativa ao sinal $-\text{C}=\text{CH}_2$, na região de 4 a 4,5 ppm com função do tempo de exposição da solução de PCP/NR- $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à luz policromática.....	97
Figura 3.17	Análise visual (coloração) de soluções de PCP/NR- $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: A) no momento que a solução de ferro é adicionada; B) após 3 dias de exposição a luz policromática; C) solução após 7 dias de exposição à luz policromática.....	98
Figura 4.1	Tempo normalizado de escoamento como função do tempo de reação para os quatro diferentes solventes para PCP/ $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	111
Figura 4.2	Tempo de escoamento normalizado, para o tempo 510 minutos ($t_{R,510}$).....	112
Figura 4.3	Curvas, em função do tempo de reação, obtidas quando os tempos normalizados de escoamento são tratados com a Equação 4.2. Dados relativos aos experimentos cujas curvas são descritas na Figura 4.1.....	115
Figura 4.4	Curvas, em função do tempo de reação, obtidas quando os tempos normalizados de escoamento são tratados com a Equação 4.3. Dados relativos aos experimentos cujas curvas são descritas na Figura 4.1.....	116

Figura 4.5	Curvas, em função do tempo de reação, obtidas quando os tempos normalizados de escoamento no intervalo 0 – 215 min são tratados com a Equação 4.2. Dados relativos aos experimentos cujas curvas são descritas na Figura 4.1.....	117
Figura 4.6	Extensão da degradação de PCP a 510 min como função da constante dielétrica para os solventes estudados (os valores das constantes dielétricas estão descritos na Tabela 4.1).....	120
Figura 4.7	Extensão da degradação de PCP a 510 min como função do dipolo para os solventes estudados (os valores dos dipolos estão descritos na Tabela 4.1).....	121
Figura 4.8	Extensão da degradação de PCP a 510 min como função da tensão superficial para os solventes estudados (os valores das tensões superficiais estão descritos na Tabela 4.1).....	123
Figura 4.9	Tempo normalizado de escoamento como função do tempo de reação para os quatro diferentes solventes para a blenda PCP/NR-FeCl ₃ .6H ₂ O.....	124
Figura 4.10	Tempo de escoamento normalizado, para o tempo 510 minutos ($t_{R,510}$) com função dos diferentes solventes utilizados.....	126
Figura 4.11	Curvas, em função do tempo de reação, obtidas quando os tempos normalizados de escoamento no intervalo 0 – 510 min são tratados com a Equação 4.1. Dados relativos aos experimentos cujas curvas são descritas na Figura 4.1.....	127
Figura 4.12	Curvas, em função do tempo de reação, obtidas quando os tempos normalizados de escoamento no intervalo 0 – 510 min	

	são tratados com a Equação 4.2. Dados relativos aos experimentos cujas curvas são descritas na Figura 4.1.....	128
Figura 4.13	Curvas, em função do tempo de reação, obtidas quando os tempos normalizados de escoamento no intervalo 0 – 210 min são tratados com a Equação 4.2. Dados relativos aos experimentos cujas curvas são descritas na Figura 4.9.....	129
Figura 4.14	Extensão da degradação de PCP a 510 min como função da constante dielétrica para os solventes estudados (os valores das constantes dielétricas estão descritos na Tabela 4.1).....	131
Figura 4.15	Extensão da degradação de PCP a 510 min como função do dipolo para os solventes estudados (os valores das constantes dielétricas estão descritos na Tabela 4.1).....	132

Índice de tabelas

Tabela 1.1	Composição típica em percentagem em massa e total de sólidos (TS) de látex da borracha natural.....	6
Tabela 1.2	Características das famílias de Neopreno.....	13
Tabela 2.1	Parâmetros viscosimétricos η e b obtidos para PCP, NR e suas blendas.....	51
Tabela 2.2	Parâmetros obtidos dos dados de viscosimetria para blendas de PCP/NR e respectiva avaliação com respeito à miscibilidade.....	51
Tabela 2.3	Coefficiente de interação polímero-polímero observados e calculados e respectiva avaliação para a miscibilidade.....	52
Tabela 3.1	Valores utilizados nos dois níveis para as variáveis concentração de polímero (C_p), Temperatura (T) e Luz policromática (L).....	65
Tabela 3.2	Planejamento fatorial completo do tipo 2^3 para as variáveis C_p , T e L , nos níveis altos e baixos.....	66
Tabela 3.3	Oito diferentes condições experimentais obtidas pela combinação das variáveis C_p , T e L nos níveis alto (+) e baixo (-) e os respectivos valores de $t_{R,510}$	71
Tabela 3.4	Contribuição percentual individual e combinada das variáveis C_p , T e L para o processo de degradação, baseado na resposta os valores de $t_{R, 510}$, e respectiva avaliação com respeito às significâncias estatísticas.....	71

Tabela 3.5	Análise de variância (ANOVA) obtida do planejamento fatorial 2^3	75
Tabela 3.6	Atribuições dos sinais observados nos espectros de RMN ^1H dos polímeros PCP e NR. Os sinais foram calculados via software ACDLAB.....	94
Tabela 4.1	Algumas propriedades dos solventes estudados.....	119

Resumo

Nesta Tese foram estudadas blendas de policloropreno (PCP) e borracha natural (NR), em solução, na presença de cloreto de ferro(III) hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), e expostas à luz policromática. A miscibilidade do sistema PCP/NR foi avaliada visualmente e por viscosimetria de solução diluída. A reação de degradação de PCP/NR contendo $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, em solução, foi estudada por meio de medidas de tempo normalizado de escoamento, usando um viscosímetro capilar tipo Ubbelohde. A influência das variáveis: temperatura, presença ou não de luz policromática e concentração total de polímeros no tempo de escoamento foram analisadas por meio de um planejamento fatorial do tipo 2^3 completo. O processo de degradação ainda foi caracterizado por espectroscopia infravermelha com transformada de Fourier (FTIR), ressonância magnética nuclear de hidrogênio ($^1\text{HRMN}$), cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-MS) e análise termogravimétrica (TGA). A influência das propriedades do solvente no processo de degradação também foi objeto de estudo. Os resultados apontam que PCP e NR formam blendas imiscíveis em qualquer uma das razões mássicas 20/80, 40/60, 60/40 e 80/20 de PCP/NR. Também foi verificado que após 30 horas em repouso, solução de PCP/NR separa em duas fases, uma de PCP outra de NR. Análise por meio do planejamento fatorial mostrou que a temperatura não tem contribuição significativa para o processo de degradação. Por outro lado, a presença de luz e concentração de polímero, assim como a combinação desses fatores, foram apontadas como importantes no processo de degradação de ambos componentes da blenda. Por meio da viscosimetria foi verificado que pequenas quantidades de PCP na blenda PC/NR acentua a degradação da NR. Foi proposto um modelo cinético de segunda ordem que se ajusta bem aos dados viscosimétricos principalmente quando a concentração de polímero e a luz estão nos níveis superiores estudados (22,7 mg / mL e exposição à luz policromática). Ainda, foi verificado que alterando a proporção dos componentes na blenda não há alteração significativa dos resultados do planejamento fatorial. Mudanças espectrais durante o processo de degradação da blenda, tal como o aparecimento de novas bandas ou o desaparecimento de outras, foram verificadas tanto por espectroscopia de FTIR, quanto por $^1\text{HRMN}$. O perfil de fragmentação dos resíduos encontrados na solução da blenda PCP/NR- $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ obtidos por CG/MS sugerem uma recombinação entre os produtos de degradação de PCP com os de NR. Termogramas apontam a formação de produtos de degradação termicamente menos estáveis do que a blenda virgem. Por meio de viscosimetria foi verificado ainda que as propriedades do solvente, tais como constante dielétrica, dipolo e tensão superficial desempenham importante papel no processo de degradação. As propriedades dos solventes podem acentuar ou atenuar o efeito degradativo de PCP e NR. Neste sentido, foi verificado que tanto PCP quanto PCP/NR degradam, porém do ponto de vista cinético, foi encontrado que ambos os processos apresentam duas dependências; i) com o tempo de reação; ii) com o solvente. Este trabalho abre novas perspectivas no estudo da degradação de polímeros especialmente materiais elastoméricos tal como borracha natural e policloropreno.

Palavras-chave: Policloropreno; borracha natural; blenda de PCP/NR; miscibilidade; degradação de polímeros; processo Foto-Fenton; cinética de degradação; efeito do solvente.

Abstract

Blends of polychloroprene (PCP) and natural rubber (NR), in liquid solution and in the presence of iron(III) hexahydrate ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), and exposing to polychromatic light were studied in this Thesis. The miscibility of PCP/NR system was evaluated through dissolution solution viscometry (DSV) and through visual observation. The PCP/NR degradation was studied by normalized efflux time measurements, using an Ubbelohde capillary viscometer. The influence of temperature, exposing or not polychromatic to light and total polymer concentration on the efflux time were analyzed using a 2^3 full factorial design. The degradation process was also characterized by Fourier Transform Infrared (FTIR), Nuclear Magnetic Resonance (^1H RMN), Gas Chromatography coupled to Mass Spectrometry (GC-MS) and Thermogravimetric Analysis (TGA). The influence of solvent and their properties on the degradation process were also investigated. The results showed that mixture of PCP and NR in a common solvent separates in two phases. Also, the DSV data confirmed that PCP and NR are immiscible at any ratio. The factorial design showed that temperature does not influence the degradation process. On the other hand, the exposure to light and the concentration of polymer as well as their combination have been identified as important inputs for the degradation process of both components of the blend. Efflux time data showed that small amounts of PCP in the blends PC/NR accentuates the degradation of NR. We proposed a second order kinetic model that fits the data well viscometric especially when the polymer concentration and light are studied at higher levels (22.7 mg / mL and exposure to polychromatic light). Still, it was found that altering the proportion of components in the blend there is no significant change in the results of the factorial design. Spectral changes on FTIR and ^1H NMR spectra due to degradation process, such as the appearance of new bands or disappearance of other were verified. The profile of fragmentation of the residues found in the blend solution PCP/NR- $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ obtained by GC-MS suggest a recombination among the degradation products of PCP with the NR. Thermograms pointed out the formation of degradation products less thermally stable than the virgin polymers to blend. It was also verified through efflux time data that the solvent as well as their properties such as dielectric constant, dipole and surface tension play important role in the degradation process. Thus, the properties of solvents enhance or reduce the degradation effect. In this sense, it was found that both PCP and PCP/NR degrade, but from the kinetic point of view the process is dependent of: i) the reaction time, ii) with the solvent. This work opens new perspectives in the study of polymer degradation especially elastomers such as natural rubber and polychloroprene.

Keywords: polychloroprene; natural rubber; PCP/NR blend; miscibility, polymer degradation; Photo-Fenton process; Degradation kinetic; solvent effect.

Relevância do estudo desenvolvido nesta Tese

Desde a descoberta até a presente data os materiais poliméricos de um modo geral passaram por grandes transformações. Novos materiais foram desenvolvidos, alguns melhorados e outros foram substituídos e ainda há os que caíram em desuso. Com o crescente desenvolvimento, novos materiais vão sendo solicitados. Na contramão a esta evolução está o custo para a produção de novos materiais com propriedades específicas. A fim de solucionar este problema foi desenvolvida e aplicada a metodologia de mistura física de diferentes polímeros, levando ao conceito de blenda polimérica. Uma blenda polimérica é uma mistura física de dois ou mais polímeros com objetivo de obter um novo material híbrido cujas propriedades finais sejam uma média das encontradas nos constituintes isolados. Com essa nova ferramenta a mão diversas materiais foram desenvolvidos. À medida que a produção de determinado produto é incrementada o custo de produção decai e o produto final fica comercialmente viável. Este sistema seria ideal se os materiais poliméricos de um modo geral fossem biodegradáveis, no entanto, a grande maioria dos materiais poliméricos e suas blendas não são. Os materiais poliméricos (e blendas poliméricas) têm expressiva participação no mercado automotivo. Atualmente, devido ao baixo custo para a produção em relação ao custo da prestação de serviço, que tem se elevado, a substituição de uma peça avariada por uma nova é a opção mais praticada ao invés de buscar um reparo para a mesma. Do ponto de vista econômico isso é altamente desejável, pois alavanca o crescimento econômico e o desenvolvimento do país. Mas do ponto de vista ambiental tem um preço um tanto indigesto, pois o material avariado é descartado quase sempre de modo inadequado. Um polímero (assim como blendas poliméricas) tem tempo de vida que varia de longo a indeterminado (como o pneu, por exemplo). Alguns países já estão tendo problemas com o lixo acumulado. Em especial pode ser citado como exemplo uma região do oceano Pacífico oeste que sofre com a poluição destes materiais descartados aleatoriamente. Compete ao homem criador deste problema a busca por sua solução. Diversos pesquisadores têm endereçados seus esforços no desenvolvimento de um plástico biodegradável. Porém os maiores entraves nesse processo são atingir a resistência mecânica dos materiais tradicionais ou aproximado e ainda a biodegradabilidade em um só produto. Enquanto isso não é atingido outra corrente busca a remediação com a “reciclagem” de materiais poliméricos. A maioria dos ditos recicladores trabalham com os termoplásticos (PET (Polietileno tereftalato), PP (polipropileno), PE (polietileno) comprando e reprocessando esses materiais de forma isolada. Todavia é notório e sabido por muitos que uma grande gama de produtos é produzida a partir de mistura (blendas

poliméricas) de diferentes polímeros. Tomemos como exemplo um tênis, na qual podemos encontrar borracha natural, EVA (etileno-vinil acetato) entre outros este tipo de polímeros/ou copolímeros quais não são contemplados pela indústria da reciclagem. Há ainda a poderosa indústria do vestuário. Quando seus produtos são puros como as chamadas camisetas *dryfit*, que são confeccionadas com fios de PET (podendo ser de origem virgem ou de material reciclado), porém o que fazer com o material residual oriundo do descarte destes produtos quando ele é oriundo de uma mistura de polímeros (ou blenda polimérica) como, por exemplo, poliéster com viscose (um derivado da celulose)?

Deste modo, estudar métodos/ou processos que levem a redução dos resíduos gerados pelo descarte inadequado desses materiais que não são objetos de interesse a indústria da reciclagem por uma razão ou outra constitui o direcionamento deste estudo.

Objetivos

Objetivo geral

Avaliar a degradação de blendas de policloropreno (PCP) e borracha natural (NR), em solução, na presença de cloreto de ferro(III) hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), e expostas à luz policromática.

Objetivos específicos

- ❖ Avaliar a miscibilidade de blendas PCP/NR em solução de tolueno usando um viscosímetro capilar do tipo Ubbelohde e análise visual.
- ❖ Analisar os efeitos da temperatura, concentração de polímero e a influência da presença de luz policromática na degradação de blendas de PCP/NR, em presença de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, utilizando medidas de tempo normalizado de escoamento, entre outras técnicas, baseando-se em um planejamento fatorial 2^3 completo.
- ❖ Avaliar os modelos cinéticos para a reação de degradação do sistema PCP/NR- $\text{FeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, em solução.

- ❖ Avaliar a influência da razão dos componentes na blenda PCP/NR no processo de degradação em solução na presença de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e luz policromática.
- ❖ Avaliar a estabilidade térmica de filmes de PCP/NR- $\text{FeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.
- ❖ Avaliar as mudanças estruturais para o sistema PCP/NR- $\text{FeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, usando a espectroscopia de FTIR e ressonância magnética nuclear de hidrogênio.
- ❖ Avaliar os resíduos de degradação por CG-MS.
- ❖ Avaliar a influência do solvente e suas propriedades no processo de degradação do sistema PCP/NR- $\text{FeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e respectivos parâmetros cinéticos.

Conteúdo da Tese de Doutorado

Esta Tese de Doutorado encontra-se dividida da seguinte forma:

Produção bibliográfica

Capítulo 1. Introdução geral, neste capítulo é feita uma revisão da literatura e apresentação do estado da arte dos principais temas deste trabalho.

Capítulo 2. Estudo da miscibilidade das blendas de policloropreno e borracha natural.

Capítulo 3. Estudo da degradação de uma blenda de policloropreno e borracha natural por $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em solução de tolueno em presença de luz policromática.

Capítulo 4. Estudo da influência do solvente na degradação de policloropreno, blenda de policloropreno e borracha natural por $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em presença de luz policromática.

Capítulo 5. Considerações finais

Cada um dos capítulos (exceto capítulo 5) foi subdividido em cinco tópicos: (I) introdução, (II) materiais e métodos, (III) resultados e discussão, (IV) conclusões e (V) referências.

1 Introdução Geral

1.1 Histórico da borracha natural

A borracha natural é conhecida pelos habitantes da América do Sul há séculos. Cristóvão Colombo é considerado o primeiro europeu a descobri-la, durante sua segunda viagem no período de 1493 a 1496. Ele encontrou os nativos do Haiti brincando com bolas feitas da exsudação de uma árvore chamada “cau-uchu” ou “madeira chorosa” [1,2]. O primeiro emprego da borracha foi como apagador. Foi Magellan, descendente de célebre navegador, quem propôs este uso. Priestley, na Inglaterra, difundiu-o e a borracha recebeu em inglês o nome de “India Rubber”, que significa “Raspador da Índia”. A palavra borracha teve sua origem em uma das primeiras aplicações úteis deste produto, dada pelos portugueses, quando foi utilizada para a fabricação de botijas, em substituição às chamadas borrachas de couro que os portugueses usavam no transporte de vinhos [3].

Quase 2000 espécies de árvores, arbustos e trepadeiras das regiões tropicais produzem látex, das quais se pode obter a borracha natural ou uma substância relacionada a ela. Mesmo assim, uma árvore nativa do vale amazônico, a *Hevea brasiliensis* é a única fonte comercial importante da borracha natural [4]. Na Figura 1.1 são mostradas duas fotos da extração de látex de borracha natural.



Figura 1.1 – Plantação de seringueiras (A), coleta do látex (B), látex escorrendo do caule (C).

No final do século dezoito, a Europa e a América estavam utilizando algumas toneladas de borracha por ano. Contudo, os usuários achavam difícil trabalhar com a borracha sólida. Além do mais, os artigos feitos de borracha natural tornavam-se pegajosos no calor e enrijecidos no frio [5]. Dois importantes desenvolvimentos no século dezenove possibilitaram a solução destes problemas e assentaram as bases para a moderna indústria multibilionária da borracha. Em 1820, Thomas Hancock inventou uma máquina chamada “mastigador” que permitiu que a borracha sólida fosse amolecida, misturada e moldada. Em 1839, Charles Goodyear desenvolveu o processo de vulcanização. Ele observou que o aquecimento de uma mistura de borracha e enxofre gera produtos com propriedades muito melhores que a borracha bruta [4]. Em 1845 Thomson R.W. inventou o pneumático, a câmara de ar e até a banda de rodagem ferrada [5]. Em 1850 fabricavam-se brinquedos de borracha, bolas ocas e maciças (para golfe e tênis). A invenção do velocípede por Michaux, em 1869, conduziu à invenção da borracha maciça, depois da borracha oca e, por último, à reinvenção do pneu, pois a invenção de Thomson havia caído no esquecimento. Payen estudou as propriedades físicas da borracha, do mesmo modo que Graham, Wiesner e Gérard [5]. Finalmente, Bouchardt realizou a polimerização do isopreno, entre 1879 e 1882, obtendo produtos de propriedades semelhantes à borracha. O primeiro pneumático para bicicleta data de 1830. Em 1895 Michelin teve a idéia audaciosa de adaptar o pneu ao automóvel até então utilizado somente em velocípedes. Desde então a borracha passou a ocupar um lugar preponderante no mercado mundial [5]. Na Tabela 1.1 é apresentada a composição típica de látex da borracha natural [6].

Tabela 1.1 – Composição típica do látex e total de sólidos (TS) da borracha natural (percentagem em massa) [6].

	Ha ^a		La ^b	
	Látex	TS	Látex	TS
Borracha	59,67	97,61	59,61	97,62
Proteína*	1,06	1,73	1,03	1,69
Lipídeos	0,23	0,38	0,23	0,38
Sais	0,40	0,28	0,38	0,32
Amônia	0,68	-	0,21	-
Água	37,96	-	38,54	-

^a Alto teor de amônia; ^bBaixo teor de amônia; * Carbohidratos, aminoácidos e açúcares.

1.2 História da borracha sintética

As pesquisas relativas à borracha ocorreram muito lentamente e, em 1826, Faraday determinou a fórmula empírica da borracha natural [7]. Em 1860, Willian observou que o isopreno era reconvertido a um produto semelhante à borracha natural. Em 1875-1879, Bourchardat obteve polímero a partir do isopreno, por aquecimento a 280 °C em tubos selados. Tilden [8] observou que o isopreno era convertido em um polímero por tratamento com ácido hidrolórico. Já em 1892, ele divulgou a preparação de um polímero “*tipo borracha*” por polimerização espontânea do isopreno obtido da terabentina. A partir deste período, começou a surgir o interesse pela produção da borracha sintética. Em 1910, foi patenteado, na Inglaterra, por Mathew e Strange [9] a polimerização do isopreno e outros dienos utilizando sódio como catalisador. Apesar de este processo ter sido descoberto na mesma época [10], na Alemanha, a propriedade da invenção foi concedida aos ingleses. Nesta época, a maior ênfase era dada ao isopreno, porém outros dienos análogos, também, foram

estudados. Em 1881 Hofmann polimerizou o 1-metilbutadieno. O 2,3-dimetilbutadieno foi polimerizado por Kondakov em 1900 e o butadieno, em 1910, por Lebedev [11]. Como a obtenção do monômero isopreno não estava sendo economicamente viável, o interesse se voltou para o butadieno que era produzido mais facilmente em grande escala. Porém, a produção de borracha sintética não chegou a prosperar devido à ocorrência de uma queda no preço da borracha [11].

Durante este tempo, na Alemanha, obteve-se a partir do dimetilbutadieno, um polímero com propriedades físicas muito inferiores as da borracha natural. Mesmo assim, em consequência do bloqueio naval da Alemanha, foram produzidas 2500 toneladas desta borracha no período de 1914-1918 [12]. Até o final deste período, nenhum produto havia substituído a contento a borracha natural, porém, polímeros semelhantes eram obtidos a partir do butadieno e de seus homólogos com o uso de vários tipos de catalisadores.

Apesar do conceito de macromolécula só ter sido reconhecido por Staudinger no período de 1920-1930 [13], Harries[14] já tinha estabelecido a estrutura da borracha como 1,4-poliisopreno por meio da ozonólise. Mesmo depois da 1ª guerra mundial (1914-1918), os polímeros diênicos continuaram em desenvolvimento na Alemanha e na Rússia. O interesse pelo butadieno também continuou devido ao baixo custo deste monômero, que era obtido a partir do acetileno na Alemanha e a partir do etanol na Rússia [15]. A polimerização do butadieno por catalisadores de metais alcalinos, também, teve muito progresso na Alemanha e na Rússia, tanto que em 1939, obteve-se produtos com boas propriedades mecânicas, porém não igualáveis à borracha natural.

Foi durante a 2ª guerra mundial (1939-1945) que surgiu a grande necessidade de se produzir borracha sintética em maior escala, pois como consequência da guerra, houve um desabastecimento de borracha natural. Nos Estados Unidos, foram construídas várias fábricas

com a cooperação de grandes companhias de borracha [15]. Neste período de emergência, o produto principal obtido foi o copolímero de butadieno e estireno conhecido como GR-S. Em 1945, a produção deste polímero nos Estados Unidos e Canadá chegou a 0,85 milhões de toneladas, superando a produção de qualquer outro elastômero sintético no mundo, até então. Foram muitas as tentativas de produzir um polímero comercialmente importante e similar à borracha natural, mas, só com o descobrimento do catalisador de Ziegler-Natta [16-18], é que a síntese deste polímero foi possível. A partir deste evento, por volta de 1955, muitos estudos em laboratório foram realizados com a finalidade de desenvolver um processo comercial em grande escala para produzir *cis*-poliisopreno. Como resultados desses esforços, em 1959, foi produzido o primeiro *cis*-poliisopreno comercial.

1.2.1 Desenvolvimento do policloropreno

Os esforços acima citados foram realizados no intuito de sintetizar um material equivalente a borracha natural. Foi somente quando as pesquisas por materiais com estrutura química similar à da borracha natural foram abandonadas, e as comparáveis propriedades físicas da borracha natural foram enfatizadas e procurada em outros materiais é que a borracha sintética passou de um projeto a um fato. Neste contexto, muitas empresas investiram em pesquisa para obter a borracha sintética. A empresa Du Pont organizou um grupo de pesquisa e convidou o extraordinário jovem químico Wallace Carothers para comandar os trabalhos [18]. Carothers então desapontado com a vida acadêmica de professor em Harvard resolveu aceitar o convite da empresa [19]. A idéia da empresa era ter a sua própria equipe de pesquisa nos moldes até então usados nas universidades, e isto foi quase uma revolução para a época. O primeiro grande sucesso da equipe ocorreu em abril de 1930 [20], com o desenvolvimento de um material com características semelhantes à da borracha

natural. Inicialmente, o novo material foi denominado de Duprene em analogia ao nome da empresa Du Pont, porém mais tarde este nome foi substituído por Neopreno (neo = novo). No mesmo período o grupo desenvolveu outras 10 substâncias, poliamidas, que tornar-se-iam mundialmente conhecidas como Nylon. Atualmente, o neopreno é tido como uma borracha sintética reticulada sendo que para o material não reticulado a correta designação é poli(2-cloro-1,4-butadieno) ou em linguagem usual policloropreno. No período compreendido pelos anos 1995 a 2008 o consumo de material elastomérico (borracha natural, policloropreno, e suas blendas, entre outros) teve um crescimento expressivo atingindo a marca de 52,3%, sendo que ainda neste contexto foi verificado que a oferta não acompanhou a demanda, existindo um déficit de 0,1% [21]. O policloropreno é usado em diferentes áreas, principalmente na indústria da borracha (cerca de 60%), mas também é importante como matéria prima para adesivos (adesivos a base de solventes orgânicos e água, com cerca de 30% da produção) e têm diferentes aplicações na forma de látex (cerca de 6%) assim como na confecção de artigos de proteção como luvas e roupas especiais para mergulho, entre outras [22-25]. Policloropreno é produzido principalmente sob a forma de “chips” (em analogia às fatias de batatas fritas), uma consequência do processo especial de produção, como mostrado na Figura 1.2.



Figura 1.2 – Policloropreno na forma “chips”

Policloropreno ainda pode ser aplicado na produção de materiais diversos como correias transportadoras, correias de transmissão, revestimento de cabos etc., como mostrado na Figura 1.3. Policloropreno não é caracterizado apenas por uma de suas excelentes propriedades, mas por um balanço de propriedades que é único entre os elastômeros sintéticos. Ele apresenta:

- ✓ Boa resistência mecânica
- ✓ Alta resistência a ozônio e a intempéries climáticas
- ✓ Boa resistência ao envelhecimento
- ✓ Boa resistência a agentes químicos
- ✓ Moderada resistência a óleos e combustíveis
- ✓ Baixa inflamabilidade
- ✓ Adesão a muitos substratos



Figura 1.3 – Aplicações para policloropreno: A) correia de transmissão; B) roupas para mergulho; C) adesivos e D) correias.

Policloropreno pode ser vulcanizado usando vários sistemas catalíticos e uma larga faixa de temperaturas. Até 1960 o policloropreno era produzido pelo antigo “processo acetileno”. Este processo tinha por desvantagem o uso intensivo de energia e um alto custo de investimento. Atualmente quase todos os produtores de policloropreno utilizam um processo baseado no butadieno. Butadieno é convertido em monômero 2-clorobutadieno-1,3

(cloropreno) via 3,4-diclorobutadieno-1 [26]. Em princípio é possível polimerizar cloropreno pelas técnicas de polimerização aniônica, catiônica e Ziegler-Natta [26]. Devido às propriedades do produto e considerações econômicas, na atualidade a polimerização em emulsão via radical livre é usada quase que exclusivamente. Em escala comercial policloropreno é produzido por batelada ou processo contínuo, como mostrado na Figura 1.4.

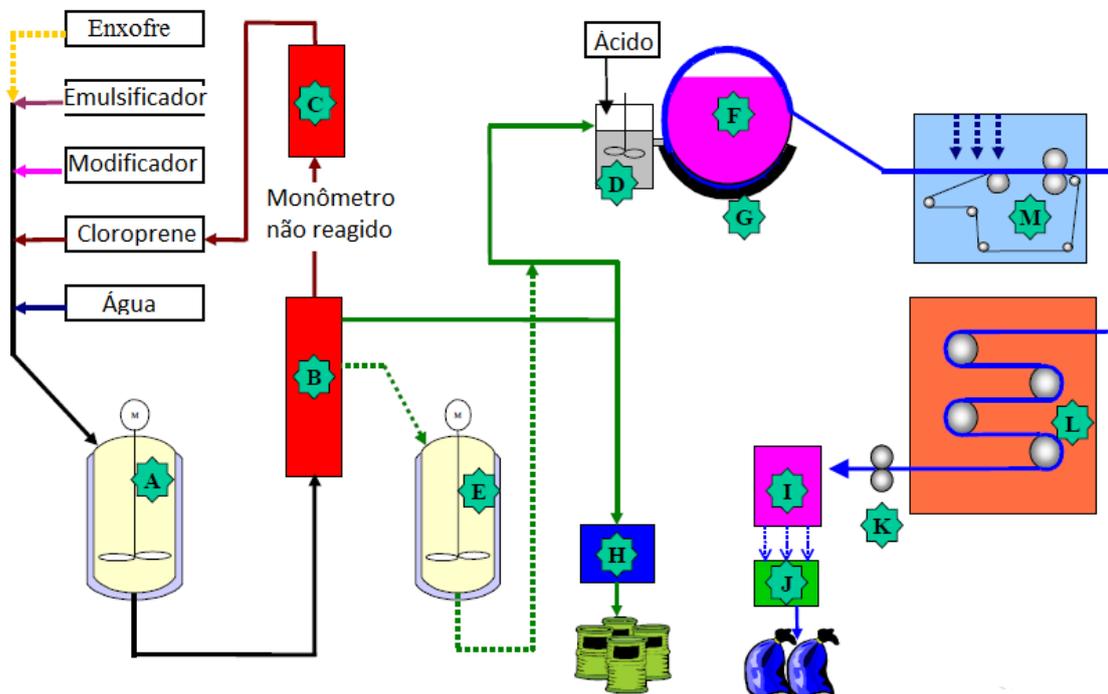


Figura 1.4 – Diagrama esquemático para a produção de policloropreno. A) reator de polimerização; B) Agitador; C) Purificação; D) Neutralização; E) Peptização; F) Tambor de resfriamento; G) Coagulação por resfriamento; H) Concentração de látex; I) Máquina de corte; J) Máquina de remoção de pó; K) Ensacadora; L) secadora; M) Lavagem.

Com a ajuda de um radical iniciador, cloropreno na forma de emulsão é convertido a homopolímero ou, na presença de co-mônômeros em copolímeros, Figuras 1.5 e 1.6. O látex é coagulado a frio em grande tambor giratório, do qual é extraído sob a forma de filmes finos.

Após lavagem e secagem, as lâminas são prensadas sob a forma de cordão e cortadas na forma de “chips” ou grânulos.

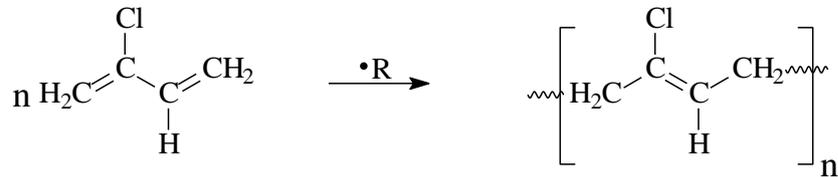


Figura 1.5 – Reação de polimerização de cloropreno.

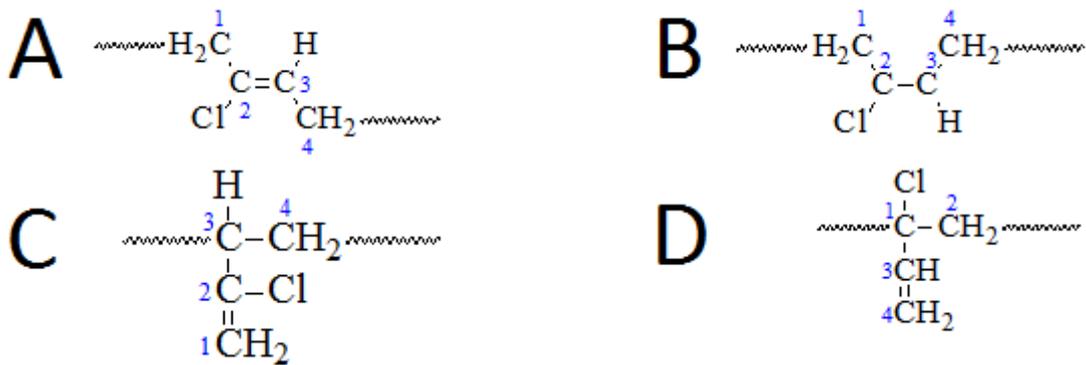


Figura 1.6 – Alguns tipos de policloropreno (A); 1,4-*trans*-policloropreno (B); 1,4-*cis*-policloropreno (C); 3,4-policloropreno; (D) 1,2-policloropreno.

A primeira divisão das borrachas de policloropreno foi feita considerando o grupo destinado à fabricação de adesivos e o grupo para aplicação geral na indústria, subdividido este último em três famílias, a família G, a família W e a família T (observe Tabela 1.2) [27,28]. Dentro da família G, os graus mais típicos são o policloropreno GN com pouca estabilidade enquanto matéria-prima pelo que não aguenta muito tempo de estoque nessa situação, o policloropreno GNA e o policloropreno GT, estes com melhor, embora ainda pequena, resistência à cristalização[27]. Os policloroprenos da família W possuem melhor estabilidade de armazenagem e maior resistência à cristalização, fruto da modificação com mercaptana sofrida durante a sua produção, ou seja, durante a polimerização. Tem também

uma distribuição mais uniforme de massa molar e necessitam normalmente de aceleradores orgânicos para que a vulcanização seja razoavelmente rápida. Os graus mais típicos na família W são o policloropreno W, o policloropreno WHV e o policloropreno WK. O policloropreno WRT é o mais resistente à cristalização [27]. Na família T, podemos citar o policloropreno TW e o policloropreno TRT, ambos semelhantes ao policloropreno tipo W e contendo uma fração de polímero gel para melhorar o seu comportamento. São resistentes à cristalização e necessitam de aceleradores orgânicos. Apresentam muito pouco nervo e uma baixa contração [27].

Tabela 1.2 – Características das famílias de Neopreno [28].

Tipos G	Tipos W	Tipos T
Estabilidade de armazenamento limitada	Excelente estabilidade de armazenagem	Excelente estabilidade de armazenagem
Peptizável em vários graus	Não peptizável	Muito pouco nervo
Vulcanização rápida mas processamento seguro		A melhor performance de extrusão e calandragem
Não necessita de aceleradores		Propriedades semelhantes ao tipo W
Vulcanizados		
Melhor resistência ao rasgamento	Melhor <i>Compression Set</i>	
Melhor resistência à flexão	Melhor resistência ao envelhecimento por aquecimento	
	Melhor resiliência	

1.3 Blendas Poliméricas

A moderna sociedade tem primado por produtos mais resistentes, leves, duráveis e de baixo custo. Neste contexto pode-se tomar como exemplo, dentre muitos outros, a indústria automobilística a qual teve notável desenvolvimento neste quesito [29]. Quando teve início a era do automóvel (1885) este era produzido basicamente de metal e madeira, o que tornava o

veículo muito pesado e custoso, com pequena produção devido ao longo tempo necessário para confecção das peças. Seguindo a linha da evolução, o automóvel sofreu transformações radicais. Muitas das pesadas peças metálicas, que compunham os automóveis antigos, foram substituídas por similares compostos de materiais poliméricos mais leves e resistentes como, por exemplo, o painel do veículo que antes era confeccionado em madeira nobre (Carvalho, por exemplo) hoje é feito de material polimérico; os assentos antes confeccionados em madeira e fibras naturais hoje são de espuma sintética [30]. Assim, algumas peças para serem substituídas por material polimérico precisaram ser melhoradas. Na busca por essa melhoria, a ciência entrou em cena desenvolvendo materiais baseados no conceito de blendas poliméricas. Uma blenda polimérica é uma mistura de dois ou mais polímeros resultando num híbrido com propriedades frequentemente intermediárias aos constituintes isolados e a um custo economicamente atrativo[28], quando comparado ao custo do desenvolvimento de novos monômeros. Este processo teve um impacto econômico muito positivo no preço final do produto. Podemos tomar como exemplo a mistura de dois materiais com propriedades distintas, porém cuja combinação é de expressivo interesse, a combinação de borracha natural com policloropreno (uma blenda borracha natural/policloropreno). De acordo com a literatura [30,31], policloropreno apresenta propriedades superiores à borracha natural tais como resistência a oxidação, a óleos, a graxas, a luz solar e a combustão. Por outro lado, a borracha natural apresenta características tais como alta elasticidade, alta resistência à deformação, excelente adesão e baixa histerese. A combinação dessas propriedades em um novo material é altamente desejável. Dependendo de sua composição, uma blenda polimérica pode apresentar uma mistura das características individuais dos componentes. Algumas propriedades de uma blenda polimérica podem ser atribuídas à miscibilidade da blenda [31-39]. Com respeito à miscibilidade, uma blenda polimérica pode ser classificada em uma das quatro categorias, conforme sugere a Figura 1.7.

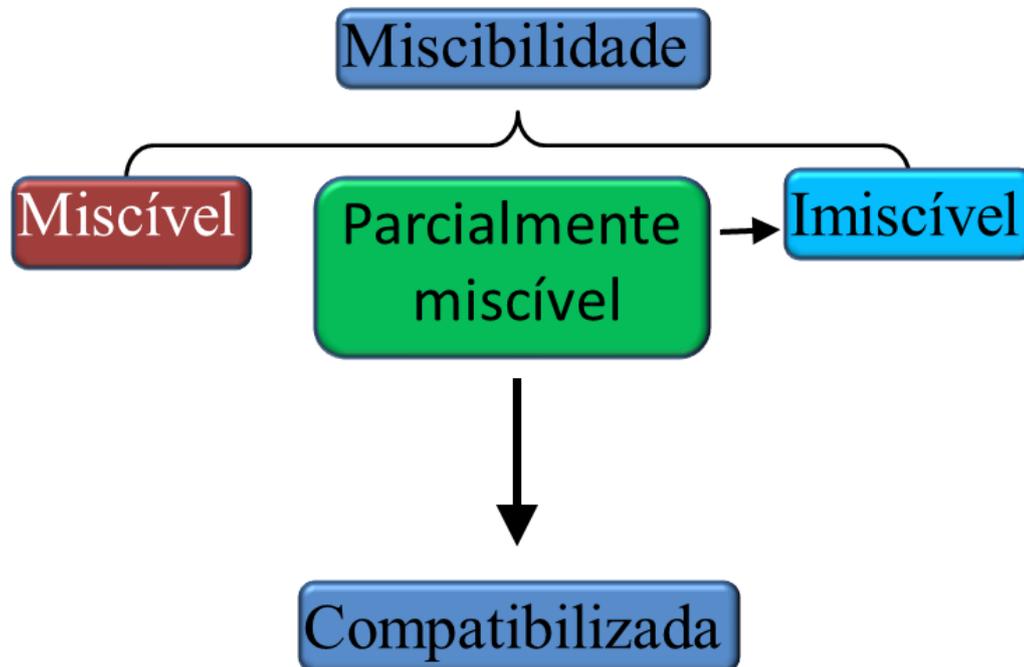


Figura 1.7 – Diagrama de miscibilidade

1.3.1 Miscibilidade e compatibilidade

O termo compatibilidade por vezes é considerado sinônimo de miscibilidade, o que não é correto. O melhor sinônimo para miscibilidade, no caso do estudo de blendas poliméricas, seria solubilidade, pois uma blenda é dita miscível quando os segmentos moleculares dos componentes poliméricos se misturam intimamente não havendo qualquer segregação entre moléculas diferentes, ou seja, não ocorre separação de fases [40-44]. Uma blenda polimérica miscível é uma solução de um polímero em outro, onde o polímero em maior concentração poderia ser chamado de solvente e de soluto o menos concentrado [42]. As blendas miscíveis apresentam homogeneidade em escala molecular, e são associadas a

valores negativos de energia livre de mistura, ΔG_m e a uma dependência positiva da derivada segunda da energia de Gibbs com a composição da blenda $\left(\frac{\partial^2 G}{\partial x^2}\right) > 0$. Suas propriedades geralmente correspondem à média aritmética das propriedades dos componentes puros. A mistura entre macromoléculas resulta em baixa variação de entropia [38,39]. Por isso, para que haja miscibilidade, o fator entálpico deve ser favorecido, ou seja, é necessária a existência de interações específicas tais como: ligações de hidrogênio, interações íon-dipolo, dipolo-dipolo. Entretanto, estas interações ocorrem em apenas alguns sistemas, de sorte que a maior parte das blendas poliméricas são imiscíveis [42-44]. O termo solubilidade não é aplicado comumente no estudo de blendas poliméricas devido ao fato que as primeiras blendas obtidas eram imiscíveis, onde o termo solubilidade não se aplicaria. A descoberta de blendas poliméricas totalmente miscíveis é bem mais recente [45]. Só então se passou a usar o termo miscibilidade. Blendas poliméricas podem ser miscíveis, parcialmente miscíveis ou imiscíveis dependendo do grau de interação entre os polímeros [45]. As blendas imiscíveis apresentam duas ou mais fases, e a estas misturas estão associadas a valores positivos de ΔG_m e/ou uma dependência negativa da derivada segunda da energia de Gibbs com a composição da blenda $\left(\frac{\partial^2 G}{\partial x^2}\right) < 0$. Já nas blendas parcialmente miscíveis, a miscibilidade pode ocorrer ou não dependendo de alguns fatores relacionados aos polímeros constituintes, tais como concentração, massa molar, etc., e a fatores externos tipo temperatura, condições de preparação, etc. Blendas imiscíveis podem apresentar valores de T_g (temperatura de transição vítrea) próximos aos observados para os polímeros puros. No entanto, blendas poliméricas miscíveis apresentam um único valor de T_g que é intermediário entre os valores das T_g s dos polímeros puros. As blendas poliméricas parcialmente miscíveis podem apresentar microestrutura dependente das condições de temperatura, pressão e fluxo a que estiverem

submetidas. Conseqüentemente, estes parâmetros podem afetar as propriedades de blendas poliméricas miscíveis ou parcialmente miscíveis [46].

Compatibilidade é um termo que tem conotação tecnológica, visando indicar a possibilidade de aplicação específica de uma mistura entre os componentes poliméricos, em diversos graus e morfologias, os quais podem ser avaliados usando-se técnicas apropriadas. Miscibilidade é uma propriedade termodinâmica intrínseca do sistema em questão, que pode ser descrita por meio de relações matemáticas derivadas das leis termodinâmicas, e representa estado onde ocorre solubilidade completa entre os componentes, portanto em nível molecular. A compatibilidade é representada por estados de mistura imiscíveis onde as características finais da blenda podem ser manipuladas dentro de certos limites para se atingir um conjunto de propriedades desejadas. Blendas poliméricas miscíveis são raras, mas as compatíveis são [45] inúmeras. Um exemplo destas seria a mistura de um polímero quebradiço com um elastômero, com o intuito de aumentar a resistência ao impacto. Partículas de borracha dispersas em uma matriz polimérica rígida são capazes de absorver a energia gerada pelo impacto melhorando esta propriedade no sistema compatibilizado. O sistema obtido neste caso apresenta duas fases, sendo a matriz formada pelo polímero rígido e a fase dispersa formada pelas partículas de borracha [45]. Esta blenda é imiscível, no entanto, compatível por atender ao objetivo desejado que é a resistência ao impacto. Um sistema incompatível é aquele formado por componentes que após a mistura apresentem propriedades desejadas inferiores às dos componentes individuais. Blendas poliméricas miscíveis podem apresentar propriedades intermediárias entre as propriedades individuais dos componentes, mas há vários exemplos de blendas miscíveis em que algumas de suas propriedades são superiores às dos polímeros puros, o que exemplifica sinergismo [46]. No entanto, as blendas imiscíveis, compatíveis e incompatíveis, podem exibir variações tanto positivas quanto negativas em relação às propriedades individuais dos componentes [47-48]. As blendas imiscíveis

incompatíveis podem exibir boas propriedades mecânicas se forem modificadas pela ação de agentes que sejam capazes de reduzir a tensão interfacial, melhorando a dispersão de uma fase na outra e, assim, aumentando a adesão interfacial o que permite a estabilidade da fase dispersa contra a coalescência. Tais agentes, chamados de compatibilizantes, são adicionados como um terceiro componente, ou gerados *in situ*, e são, frequentemente, polímeros parcialmente miscíveis com os demais componentes da blenda. As blendas que adquirem as propriedades desejadas são chamadas de compatíveis, o que não significa, portanto, que sejam miscíveis do ponto de vista termodinâmico [36,48]. No método de adição de um polímero parcialmente miscível com os demais polímeros de uma blenda polimérica, o agente compatibilizante atua como um “solvente comum” para os demais polímeros podendo, em casos extremos, promover a miscibilidade parcial dos polímeros originalmente imiscíveis entre si. Supondo uma blenda polimérica constituída por dois componentes imiscíveis (A e B), esta estratégia pode ser conveniente para a obtenção de diferentes tipos de blendas poliméricas para aplicações específicas. Neste tipo de compatibilização, a escolha do polímero “C” deve levar em conta os parâmetros de interação, χ_{ij} , onde i e j se referem aos pares poliméricos formados pelos polímeros A, B e C. No caso de uma blenda imiscível entre os polímeros A e B o parâmetro de interação χ_{AB} é positivo, então se deve escolher um polímero C que possua χ_{AC} e χ_{BC} negativos ou próximos a zero, a fim de que as interações sejam favoráveis, promovendo a compatibilidade ou mesmo a miscibilidade parcial da blenda [36,48-51].

1.4 Reciclagem

A reciclagem de metais há muito é praticada no Brasil. Como exemplo desta pode-se citar a reciclagem de latinhas de alumínio (poderiam ser outros metais como cobre ou ferro,

por exemplo), como pode ser observado no seguinte diagrama (Figura 1.8) [52]. Atualmente, este processo constitui um ramo comercial altamente lucrativo e competitivo.

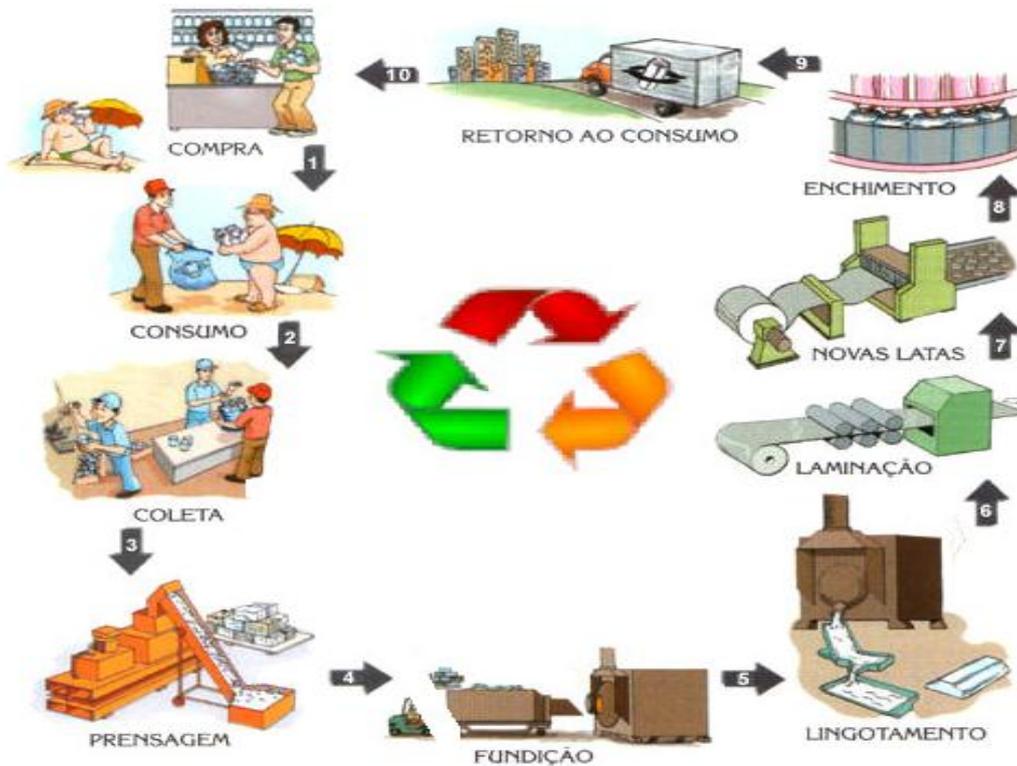


Figura 1.8 – Esquema de reciclagem para latas metálicas [55].

O processo de reciclagem consiste basicamente das etapas: i) consumo de um dado produto envasado em lata de alumínio (normalmente bebidas carbonatadas ou fermentados, cerveja principalmente); ii) descarte da embalagem pelo consumidor; iii) recolhimento; iv), separação; e v) reprocessamento das embalagens retornando o material à sua forma original (ou seja, o alumínio). A partir dessa matéria prima (alumínio) é possível confeccionar uma nova embalagem ou produzir qualquer outra peça desejada. Isto constitui uma verdadeira reciclagem, ou seja, o material retornou a sua origem. Às vezes esse termo (reciclagem) é empregado na área de polímeros, mas o termo mais apropriado para certos processos envolvendo polímeros seria reaproveitamento. Nos materiais poliméricos não é tão simples a reciclagem, pois para que o processo seja similar ao que é feito nos metais, os materiais

poliméricos deveriam ser convertidos a monômeros e re-polimerizados. Ainda que alguns casos já disponham de tecnologia suficiente [56-60] (reciclagem de PET a fluído supercrítico, por exemplo) essa prática esbarra nos entraves científicos e econômicos.

De acordo com as suas características, os materiais poliméricos podem ser classificados basicamente em duas grandes classes: termoplásticos e termorrígidos [61]. Os termoplásticos são aqueles que amolecem ao serem aquecidos, podendo ser moldados, e quando resfriados ficam sólidos e adquirem uma nova forma. Esse processo pode ser repetido várias vezes. Correspondem a 80% dos plásticos consumidos (exemplos: polipropileno, polietileno, PET, entre outros). Os termorrígidos, ou termofixos, são aqueles que não fundem quando aquecidos, o que impossibilita a sua reutilização por meio dos processos convencionais de reciclagem (exemplo: poliuretano termorrígido entre outros) [61]. A Figura 1.9 apresenta um esquema para a reciclagem (reaproveitamento) de um termoplástico.



Figura 1.9 – Diagrama esquemático para reciclagem mecânica de termoplásticos.

Por outro lado, para os termorrígidos o processo não é tão simples e pode ser dividido em duas grandes classes, conforme disposto pela Figura 1.10.

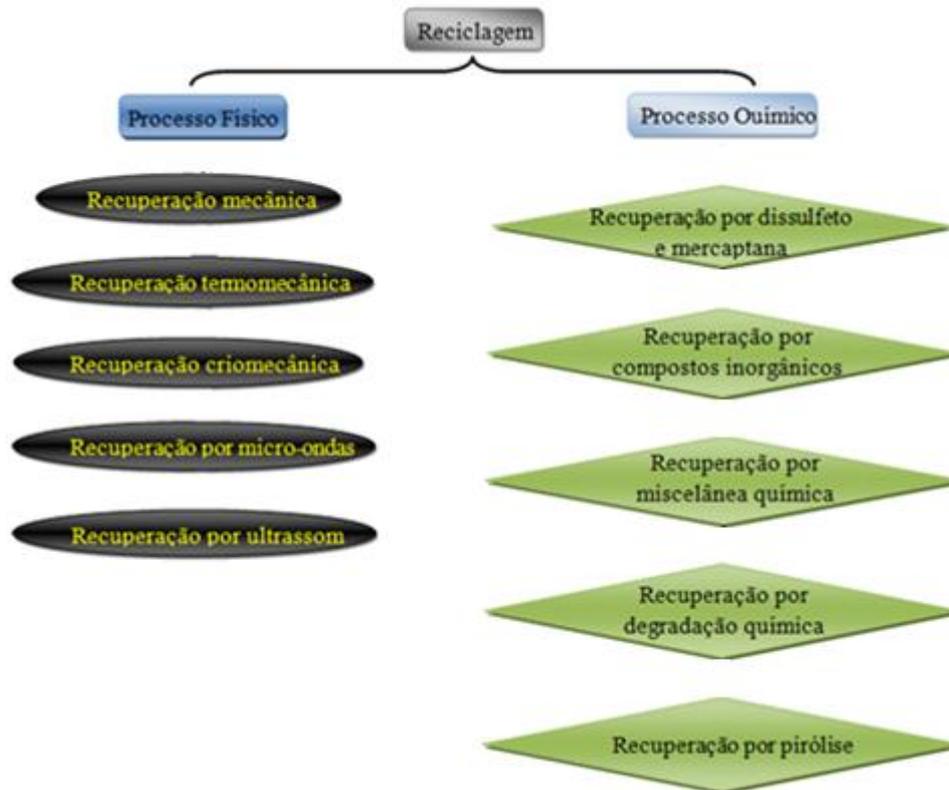


Figura 1.10 – Alguns processos de reciclagem para borracha [62]

A reciclagem é um meio para resolver alguns problemas e/ou amenizar outros quando se trata de material com alto potencial poluidor. Dentre os materiais poliméricos que apresentam alto potencial poluidor, o pneu é o que carece de maior atenção. Um material composto basicamente por borracha. De acordo com alguns pesquisadores, quando descartado na natureza, o pneu tem tempo de vida indeterminado. O descarte de pneus ainda constitui um problema não solucionado. Algumas propostas têm sido sugeridas, porém ainda não foi encontrada uma solução definitiva [62-65]. A Figura 1.11, a seguir, apresenta um diagrama para a recuperação de pneus descartados. O processo descrito neste diagrama parece ser uma solução para este problema, mas na verdade está longe de sê-lo.

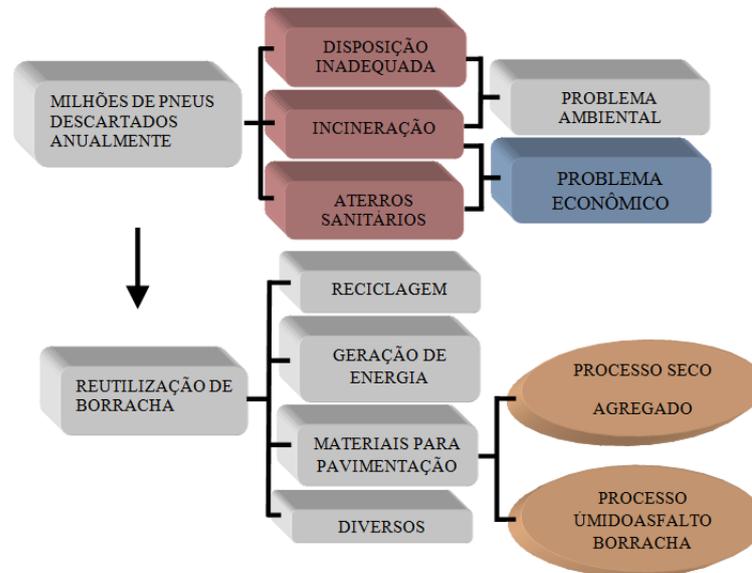


Figura 1.11 – Diagrama para reciclagem de pneus [67].

Apesar de representar uma solução em curto prazo, no médio e longo prazos este problema tende a se agravar, afinal a indústria automobilística bate recordes de venda mês-a-mês. Isto faz aumentar o número de pneus em uso e seu inevitável descarte. Os processos de reciclagem atuais, como o da Fig. 1.11, não são capazes de absorver esse volume de pneus descartados. Então novas tecnologias precisam ser desenvolvidas no intuito de aumentar essa remediação. Observe as Figuras 1.12 e 1.13, pois nelas estão representados dois processos de reciclagem para pneus inservíveis.

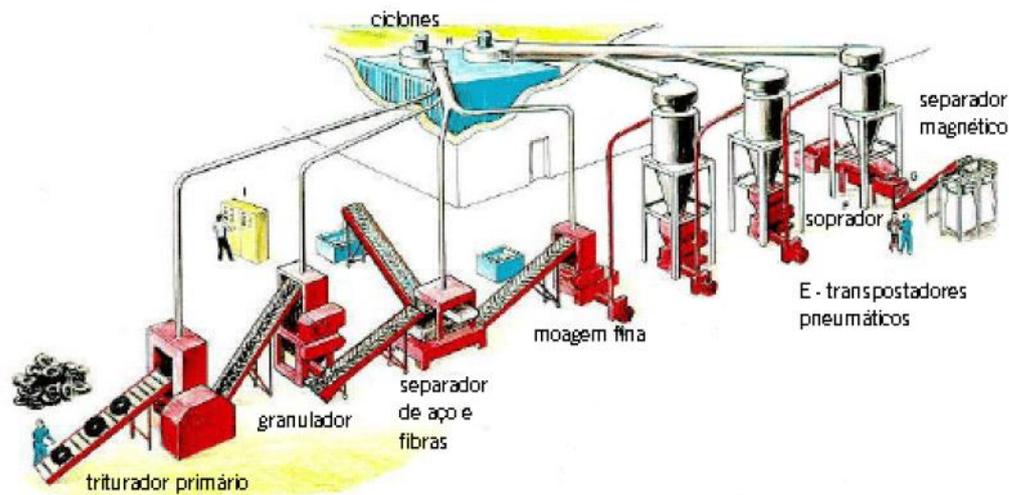
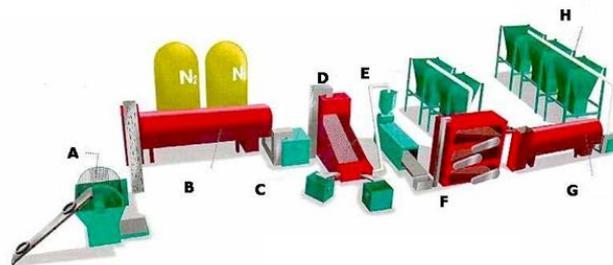


Figura 1.12 – Diagrama de reciclagem da borracha [68].



Legenda:

- | | |
|----------------------------------|-------------------------|
| A – Triturador primário | E – Secador |
| B – Túnel de refrigeração | F – Classificador |
| C – Moinho de martelos | G – Moagem fina |
| D – Separador de metais e fibras | H – Silos de granulados |

Figura 1.13 – Diagrama de reciclagem da borracha por criogenia [68].

O primeiro (Fig. 1.12) trata da reciclagem mecânica enquanto o segundo (Fig. 1.13) se dá por criogenia. Porém quando se trata de uma blenda polimérica, estes processos são ineficientes. Pode-se tomar como exemplo um solado de tênis que é composto por uma mistura polimérica onde a borracha natural é um dos componentes. Outro exemplo deste

problema constitui peças do vestuário, principalmente o vestuário feminino, onde um dos principais componentes é a Lycra® (Lycra = elastano), que são produtos confeccionados com materiais obtidos da combinação de dois ou mais componentes. O problema desses processos é a necessidade de separar previamente os componentes da blenda, o que torna o processo inacessível.

1.5 Processos de oxidação avançados (POAs)

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) são tecnologias extremamente eficientes para destruição de compostos orgânicos de difícil degradação e, muitas vezes, presentes em baixas concentrações. Podem ser consideradas tecnologias limpas, pois não há a formação de subprodutos sólidos e nem a transferência de fase dos poluentes [69].

Os POAs são baseados na geração de radicais fortemente oxidativos, principalmente o radical hidroxila ($\cdot OH$), que destroem inúmeros compostos de maneira rápida e não-seletiva conduzindo a mineralização parcial ou completa do contaminante [69].

Nos POAs, são comumente utilizados O_3 , H_2O_2 ou O_2 como agentes oxidantes. O grande sucesso desses processos é devido ao fato de apresentarem constantes de reação bastante elevadas.

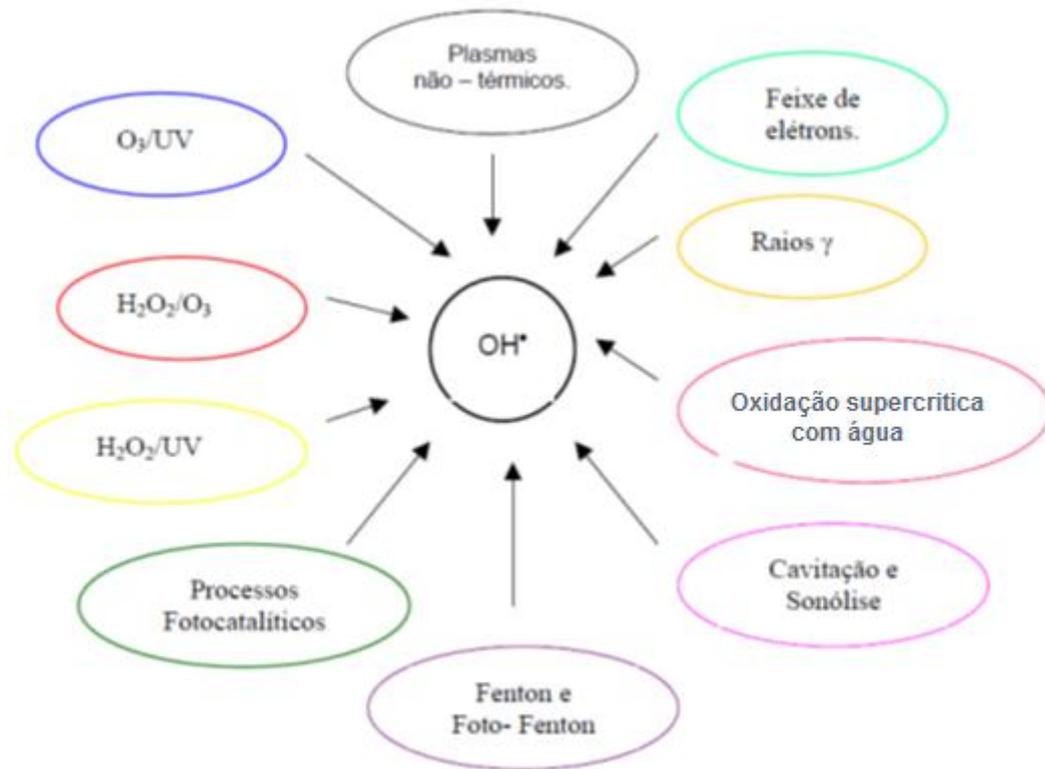
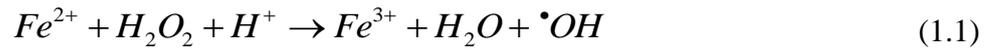


Figura 1.14 – Processos Oxidativos Avançados (POA); formas de obtenção de radicais hidroxila [69-80].

Neste estudo será dada ênfase ao processo de Foto-Fenton. O nome “reagente ou reação de Fenton” refere-se a uma mistura de peróxido de hidrogênio e sais ferrosos, o qual é um sistema oxidante efetivo para uma larga variedade de compostos orgânicos [81,82]. Em 1894 Fenton reportou que, em presença de baixa concentração de sais ferrosos e peróxido de hidrogênio, ácido tartárico é oxidado a ácido dihidroximaleico. Mais tarde ele também mostrou que outros hidroxíácidos também são oxidados na presença desses reagentes. Similarmente, Ruff [83] observou que ácido glucônico com reagentes de Fenton é degradado via descarboxilação oxidativa a arabinose. Em 1934, Haber e Weiss [84] sugeriram que na decomposição de H_2O_2 catalisada por sais de ferro é formado hidroxila radicalar ($\cdot OH$) como intermediário ativo, via oxidação de íons ferrosos por peróxido de hidrogênio, como sugere a reação 1.1



sendo a formação de $\cdot OH$ confirmada por Baxendale *et al.* [85]. Eles mostraram que o reagente de Fenton inicia e catalisa a polimerização de olefinas via adição de $\cdot OH$ a dupla ligação. O fato é que em muitos sistemas este reagente foi um eficiente agente hidroxilante suportando a formação do radical hidroxila como intermediário reativo. Alguns íons metálicos (Fe^{2+} , Cu^{1+} , Ti^{3+} , Cr^{2+} e Co^{2+}) e seus complexos, no seu estado de oxidação mais baixo, foram encontrados ter as características oxidativas do reagente de Fenton. Portanto a mistura desses íons metálicos com H_2O_2 foi denominada de reagente “tipo Fenton” [86-92]. Na Figura 1.15 é representado um diagrama esquemático para a reação de Fenton.

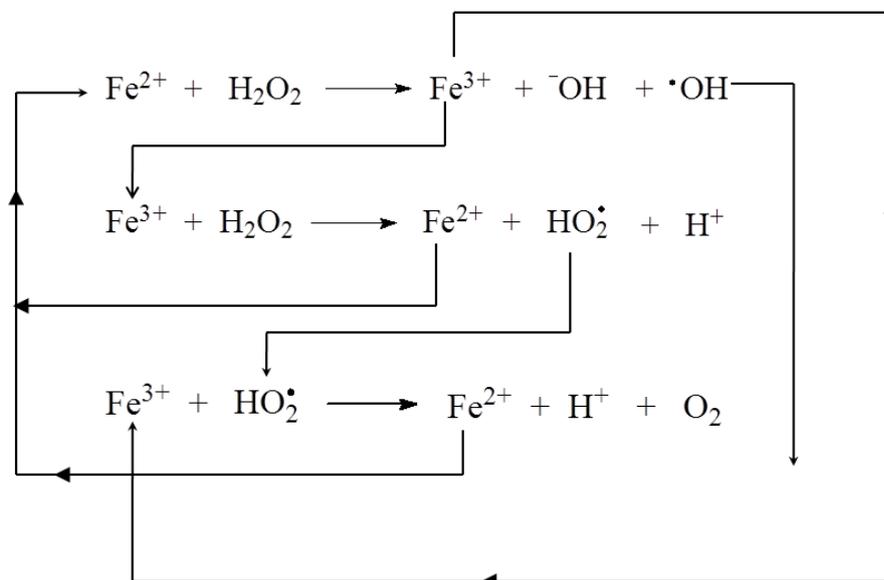


Figura 1.15 – Diagrama esquemático para reação de Fenton.

A oxidação de compostos orgânicos por irradiação UV na presença de íon férrico em meio ácido (então denominada reação tipo Foto-Fenton) foi verificada na década de 50 quando foi postulado que a transferência eletrônica iniciada pela irradiação resultava na geração de espécies $\bullet\text{OH}$, responsáveis pelas reações de oxidação [9]. A geração de espécies $\bullet\text{OH}$ a partir da fotólise de Fe(III) também foi observada em processos de oxidação em água atmosférica e em ambientes aquáticos, sendo considerada responsável pela oxidação de hidrocarbonetos em águas superficiais [11-12]. Na Figura 1.16 é apresentado um diagrama esquemático para a reação de Foto-Fenton.

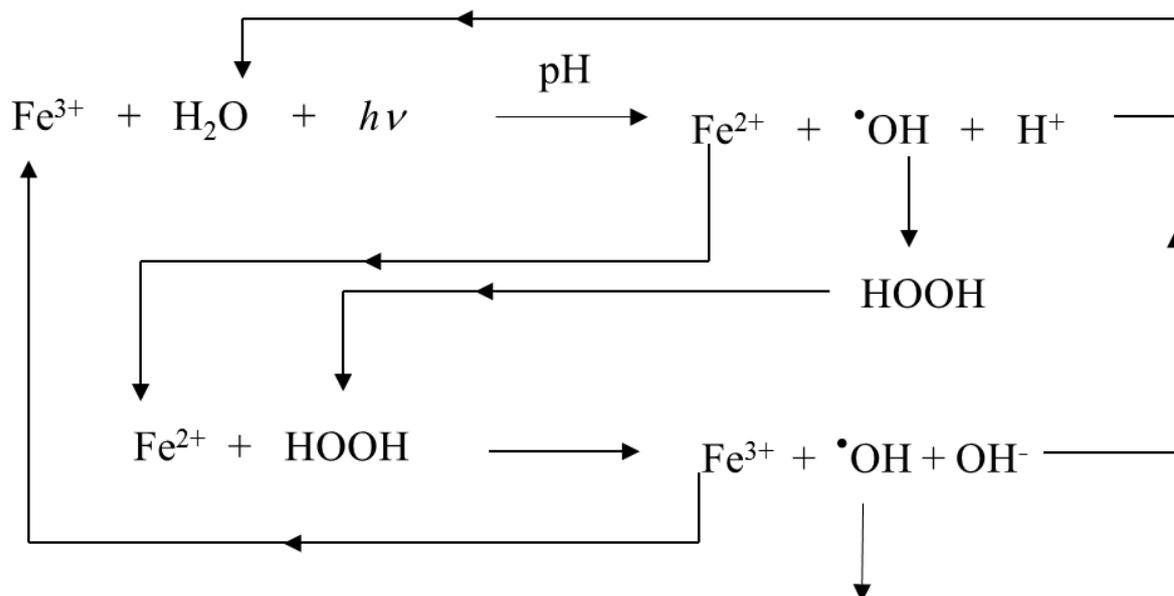


Figura 1.16 – Diagrama esquemático para reação de Foto-Fenton.

A reação de Fenton é considerada por muitos como a principal reação dentre os AOP (Advanced Oxidation Process). Numa pesquisa na Web of Science só o termo Fenton nos remete a uma total de 7.108 trabalhos (pesquisa feita em 18/10/2010). Esta reação é estudada

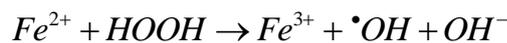
principalmente em meio aquoso onde os íons férricos existem como aquo-complexos, como por ex. $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ em pH = 0, quando na ausência de outros ligantes. Com o aumento do pH, ocorre hidrólise formando espécies hidroxiladas, cuja proporção depende do pH [92]. O primeiro equilíbrio de hidrólise está representado na reação 1.2, em que para maior simplicidade foram omitidas as águas de hidratação:



Quando complexos de Fe(III) são irradiados, ocorre a promoção de um elétron de um orbital centrado no ligante para um orbital centrado no metal, chamada de transferência de carga ligante-metal (“ligand to metal charge transfer”, LMCT), que implica na redução de Fe(III) a Fe(II) e oxidação do ligante (reação 1.3), formando radical hidroxila[93]:

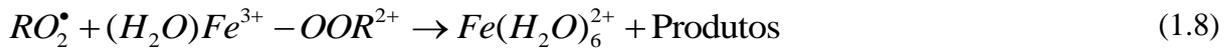
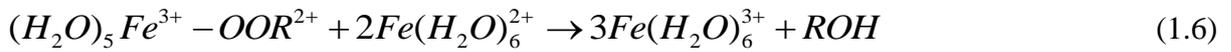
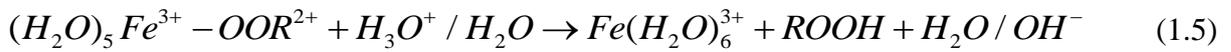
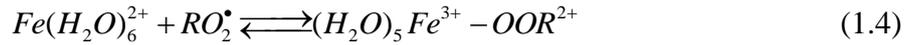


O Fe^{2+} gerado durante irradiação, quando na presença de peróxido de hidrogênio, reage com este dando sequência à reação de Fenton (Equação 1.4).

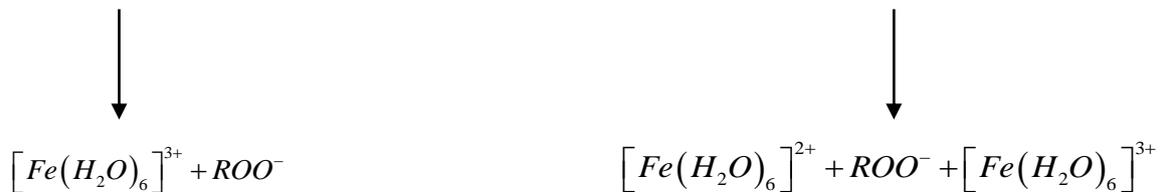
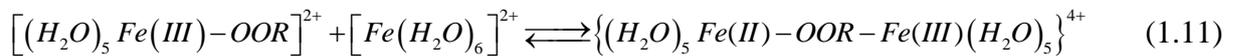
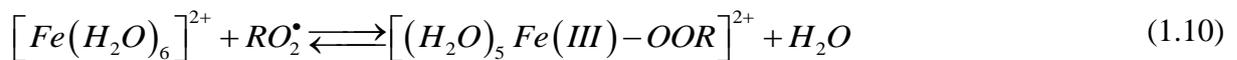


Neste contexto, a reação é catalítica e é estabelecido um ciclo em que Fe^{2+} é regenerado. A utilização de $Fe^{2+/3+}$ na presença de peróxido de hidrogênio combinado à irradiação por luz policromática é chamada de reação Foto-Fenton. O efeito da irradiação na degradação de um contaminante orgânico foi estudado primeiramente por Pignatello [95], que observou um aumento da velocidade de degradação do herbicida ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) quando irradiado na presença de peróxido de hidrogênio e Fe^{3+} em relação à reação na ausência de luz. Este efeito positivo da luz sobre a reação de degradação foi atribuído à redução de Fe^{3+} a Fe^{2+} que, por sua vez, reage com H_2O_2 dando prosseguimento à reação de Fenton.

Apesar de amplamente estudada, a reação de Fenton não é consenso. Mansano *et al.* [96] estudando a reação de radicais RO_2^\bullet com $Fe(H_2O)_6^{2+}$ onde foram estudados composto com $R = H; CH_3; CH_2COOH; CH_2CN; CH_2C(CH_3)_2OH; CH_2OH; CHCl_2 / CCl_3$, para todos os processos foram verificadas as seguintes reações



Sendo que a velocidade de troca do ligante água pelo radical peroxil com posterior oxidação do elemento central é várias ordens de magnitude mais rápida que a reação de Fenton.



De acordo com Mansano *et al.* [96] esta reação segue o mecanismo da esfera interna e que é mais rápida que a reação de Fenton por várias ordens de magnitude. A velocidade de reação é

determinada pela troca de ligantes. Essa reação também não é consensual do ponto vista fotoquímico uma vez que diversos comprimentos de onda são propostos para a efetividade dessa reação chegando até a região do visível.

1.6 Referências

- 1 – SADHAN, K. De. e JIM, R. White rubber Technologist's Handbook. Rapra Technology Limited. United Kingdom, 2001.
- 2 – MYERS, R.L. The 100 most important chemical compounds: a reference guide. 1st edition. Greenwood Press, 2007.
- 3 – DOS SANTOS G.R. e MOTHÉ C.G. Prospecção e perspectivas da borracha natural, *Hevea brasiliensis*. Revista Analytica 2007;26:32-42.
- 4 – BLOW, C.M. Rubber Technology and Manufacture. 2^a Edition, Butterworth Scientific, London, 1996.
- 5 – LOADMAN, M. J. R. The Exploitation of Natural Rubber. Malaysian Rubber Producer's Research Association, *Publication 1531* English version, 2000.
- 6 – GAZELEY, K.F.; GORTON, A.D.T. & PENDLE, T.D. Natural Rubber Science and Technology. Oxford University Press, Suffolk (1990).
- 7 – GOOVER, M.P. Fundamentals of modern manufacturing: Materials, process and system. 3th Edition. John Wiley & Sons, 2007.
- 8 – TILDEN, W.A. On the Decomposition of Terpenes by Heat. J. Chem. Soc. 1884;45: 410 - 420.
- 9 – WAKE W.C.; TIDD B.K. e LOADMAN M.J.R. Analysis of rubber and rubber-like polymers. 4th Edition. Kluwer Academic Publisher. United Kingdom, 1998.
- 10 – HERTY, C.H. e GRAHAM, J. O. Isoprene from Commercial Turpentines. *Ind. Eng. Chem.*, 1914;6:803–804.
- 11 – DE PAOLI, M.A., Estudo do Mecanismo da Foto-Oxidação do Polibutadieno Coperbo BR-45, IQ-UNICAMP, 1982, Tese de Livre Docência, 126 p. 1982.
- 12 – WOLF, H. e WOLF, R. Rubber - A Story of Glory and Greed. Second Edition. Smithers Rapra, 2009.
- 13 – KAPLAN, A. Modern Plastics Encyclopedia '99, McGraw-Hill Book Company, Highstown, 1998.
- 14 – NATIONAL RESEARCH CONCIL. Ozone and other photochemical oxidants. National Science Academy. 1977.
- 15 – LOCK, R.H. Rubber and rubber planting. Biblio Life, 2009.
- 16 – TIOSSO, R.B. Avaliação do desempenho do catalisador (n-BuCp)₂ZrCl₂ homogêneo e suportado em sílica e argilominerais nas homo e copolimerizações de etileno e 1-

- hexeno. 2004, 164p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) – Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004.
- 17 – MOORE, JR., E.P. Polypropylene Handbook: polymerization, characterization, properties, processing, applications. New York: Hanser Gardner, 1996. 419 p.
- 18 – <http://www.chemheritage.org/discover/chemistry-in-history/themes/petrochemistry-and-synthetic-polymers/synthetic-polymers/carothers.aspx>. consultado em 26/08/2010.
- 19–The History of Nylon and Neoprene. <http://inventors.about.com/od/nstartinventions/a/nylon.htm>. consultado em 26/08/2006.
- 20 – CAROTHERS, W.H.; WILLIAMS, I.; COLLINS, A.M. *et al.* Acetylene polymers and their derivatives.II. A new synthetic rubber:chloroprene and its polymers. J. Am. Chem. Soc. 1931;53:4203-4225.
- 21 – <http://www.ceplac.gov.br/radar/heveicultura/A%20Cadeia%20Produtiva%20da%20Borracha%20Natural%28I%29.pdf>. Consultado em 26/08/2010.
- 22 – PINHO, M.S.; GREGORI, M.A.; NUNES, R.C.; & SOARES, B.G. Aging effect on the reflectivity measurements of polychloroprene matrices containing carbon black and carbonyl-iron powder. *Polym. Deg. Stab.* 2001;73:1-5.
- 23 – PAULO, E.G.; PINHO, M.S.; LIMA, R.C.; *et al.* Compósitos de ferrita de Ni-Zn com policloropreno para utilização como materiais absorvedores de radar para a banda S. *Cerâmica* 2004;5: 314-.
- 24 – GILLEN, K.T.; ASSINK, R.A.; BERNSTEIN, R. Condition monitoring approaches applied to a polychloroprene cable jacketing material. *Polym. Deg. Stab.* 2004; 84:419-431.
- 25 – CAMERON, M.L.; ADAMS, R.D.; MAHER, C.G. The effect of neoprene shorts on leg proprioception in Australian football players. *J. Sci. Med. Spo.* 2008;11:345-352.
- 26 – CHRISTIE, D.I.; GILBERT, R.G.; CONGALIDIS, J.P.; *et al.* Spontaneous Polymerization in the Emulsion Polymerization of Styrene and Chlorobutadiene. *Macromolecules* 2001;34:5158-5168.

- 27 – NAGDI, K. *Manuale della Gomma, Tecniche Nuove*, 1987.
- 28 - <http://www.rubberpedia.com/borrachas/borracha-policloropreno.php>. Consultado em 28/08/2010.
- 29 – HEMAIS, C.A. *Polímeros e a Indústria Automobilística*. *Polím.* 2003;13:107-114.
- 30 – APC (American Plastic Council) (1999) *Plastic vehicles: making in roads in the automotive world*, April 1999. Disponível em www.americanplasticscouncil.org.
- 31 – WORK, W.J.; HORIE, K.; HESS, M.; *et al.* Definitions of terms related to polymer blends, composites, and multiphase polymeric materials. *Pure Appl. Chem.*, 2004;76:1985–2007.
- 32 – KARDAN, M. Adhesive and cohesive strength in polyisoprene/polychloroprene blends. *Rubber Chem. Technol.* 2001; 74:614-621.
- 33 – SHEN, M. e KAWAI, H. Properties and structure of polymeric alloys. *Aiche J.* 1978;24:1-20.
- 34 – EL-SABBAGH, S.H. Compatibility study of natural rubber and ethylene-propylene diene rubber blends. *Polym. Test* 2003;22:93-100.
- 35 – LEONG, H.C. e ISMAIL, H. Curing characteristics and mechanical properties of natural rubber/chloroprene rubber and epoxidized natural rubber/ chloroprene rubber blends. *Polym Test* 2001;20:509-516.
- 36 – SIDKEY, M.A.; YEHIA, A.A.; ABD EL MALAK N.A.; *et al.* Compatibility studies on some rubber blend systems by ultrasonic techniques. *Materials Chemistry and Physics* 2002;74:23–32.
- 37 – PAUL, D.R. e NEWMAN, S. *Polymer blends*. Academic Press, New York, 1978.
- 38 – OLABISI, O.; ROBESON, L.M.; SHAW, M.T. *polymer miscibility*. Academic Press, New York, 1979.
- 39 – UTRACKI, L.A. *Polymer Alloys and Blends*. Hanser Publisher, Munich 1989.
- 40 – KHATUA, B.B. e DAS, C.K. Elastomeric Blends of Polyurethane and polychloroprene elastomers (sulfur cure) with reference to the interchain Crosslinking Reaction. *J. Elast. Plast* 2000; 32; 231-247.
- 41 – BETTINI, S.H.P. Estudo do efeito da radiação gama sobre as propriedades de blendas baseadas em polipropileno isotático . Campinas: Faculdade de Engenharia de Materiais; Universidade Estadual de Campinas, 1992.156 páginas. Tese de doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais.
- 42 – YAMAKAWA, R.S.; RAZZINO, C.A.; HAGE, E.J. Tenacidade à Fratura de

- Blendas PA 6/ABS Avaliada através do Método EWF (Trabalho Essencial de Fratura) – Parte A: Avaliação do Efeito do Compatibilizante. Polím. Ciênc Tecn. 2007;17:36-45.
- 43 – MARUHASHI, Y. e IIDA, S.; Tranparency of polymer blends. Eng. Sci.; 2001;41: 1987-1995.
- 44– WU, G.; MIURA, T.; ASAI, S.; SUMITA, M.; Carbon black-loading induced phase fluctuations in PVDF/PMMA miscible blends: dynamic percolation measurements. Polymer 2001;42:3271-3279.
- 45 – CAI, H.; AIT-KADI, A.; BRISSON, J.; Dynamic rheological analysis of a miscible blend showing strong interactions .Polymer; 44, 1481-1489, 2003
- 46 – MUNARO, M. Desenvolvimento de blendas de polietileno com desempenho aperfeiçoado para utilização no setor elétrico. Curitiba: Programa de Pós-Graduação em Engenharia – PIPE. Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, 2007. 80 páginas. Tese de doutorado em Engenharia e Ciências dos Materiais.
- 47 – SOONTARANUM, W.; HIGGINS, J.S.; PAPATHANASIOU, T.D. Rheology and thermodynamics in partially miscible polymer blends. J. Non-Newtonian Fluid Mech. 1996;67:191–212.
- 48 – PASSADOR, F.R.; PESSAN, L.A.; RODOLFO, A. Estado de mistura e dispersão da fase borrachosa em blendas PVC/NBR. Polím. C.Tec. 2006;16: 174-181.
- 49 – FOLKES, M. J.e HOPE, P. S.. “Polymer Blends and Alloys”, Chapman & Hall, Cambridge, 1993.
- 50 – MARK, J.E. . Physical properties of polymers handbook, ed. American Institute of Physics, Woodbury, NY, 1996.
- 51 – LO, C.; SEIFERT, S.; THIYAGARAJAN, P.; *et al.* Phase behavior of semicrystalline polymer blends. Polymer, 2004;45:3671-3679.
- 52 –POSPÍL, J.; HORÁK, Z.; KRULI, Z.; *et al.* Degradation and aging of polymer blends I. Thermomechanical and thermal degradation. Polym. Deg. Stab 1999;65:405-414.
- 53 – KONING, C.; VAN DUIN, M.; PAGNOULLE, C.; *et al.* Strategies for compatibilization of polymer blends. Prog. Polym. Sci. 1998;23:707-757.
- 54 – <http://www.abal.org.br/reciclagem/brasil.asp>. consultado em 28/08/2010.
- 55 – <http://www.portalsaofrancisco.com.br/alfa/meio-ambiente-reciclagem/reciclar->

aluminio-3.php consultado em 09/10/2010.

- 56 – DE CASTRO R.E.N.; VIDOTTI G.J.; RUBIRA A.F.; *et al.* Depolymerization of poly(ethylene terephthalate) wastes. Using ethanol and ethanol/water in supercritical conditions. *J. App. Polym. Sci.* 2006;101:2009–2016.
- 57 – OUCHI, A.; TOIDA, T.; KUMARESAN S.; *et al.* A new methodology to recycle polyester from fabric blends with cellulose. *Cellulose* 2010;17:215-222.
- 58 – JI, J.L.; YANG, X.J.; LU, L.D., *et al.* Studies on the Possibility of Recycling Microencapsulated Disperse Dye-Bath Effluents. *J. Appl. Polym. Sci.* 2009;113:3774-3781.
- 59 – LATEEF, H.; GRIMES, S.M.; MORTON, R.; *et al.* Extraction of components of composite materials: ionic liquids in the extraction of flame retardants from plastics. *J. Chem. Technol. Biot.* 2008;83:541-545.
- 60 – PARK, C.; JEON, H.; YU, H.; *et al.* Applications of electrostatic separation to the recycling of plastic wastes: separation of PVC,PET and ABS. *Environ. Sci. Technol.* 2008;42:249-255.
- 61 – CALLISTER, JR., W.D. *Materials Science and Engineering.* 7th edition. John Wiley & Sons, Inc.2007.
- 62 – ADHIKARI, B. e MAITI, D.S. Reclamation and recycling of waste rubber. *Prog. Polym. Sci.* 2000;25:909–948.
- 63 – LECOULS, H. e KLÖPPFER, W. Note on the critical review of the study “Life Cycle Assessment for the different used tyres recycling methods” prepared for Aliapur by Ecobilan. *Int. J. Life. Cycle. Assess* DOI 10.1007/s11367-010-0221-2.
- 64 – HOLST, O.; STENBERG, B.; CHRISTIANSSON, M. Biotechnological possibilities for waste tyre-rubber treatment. *Biodegradation* 1998;9:301–310.
- 65 – RAO, G.V. e DUTTA, R.K. Compressibility and strength behaviour of sand-tyre Chip mixtures.*Geotech. Geol. Eng.* 2066;24:711-724.
- 66 – CHRISTIANSSON, M.; STENBERG, B.; WALLEMBERG, L.R.; *et al.* Reduction of surface sulphur upon microbial devulcanization of rubber materials.*Biotechnol. Letters*, 1998;20:637–642.
- 67 – http://info.ucsal.br/banmon/mostra_dados_doc.php?Seq=286&Pag=8&Doc=R.
Consultado em 28/08/2010.
- 68 – RESCHENER (K.), Scrap Tire Recycling, <http://www.entire-engineering.de>

/en1.htm, EnTire-Engineering, Berlin, 2006, consultada em 28/08/2010.

- 69 – DEZOTTI, M. Apostila do Curso da Escola Piloto: Técnicas de controle ambiental em Efluentes Líquidos – Processos Oxidativos Avançados. Escola Piloto Virtual, PEQ,COPPE,UFRJ, RJ, 2003.
- 70 – AGUIAR, A.; FERRAZ, A.; CONTRERAS, D.; *et al.* Mecanismo e aplicações da reação de Fenton assistida por compostos fenólicos redutores de ferro. Quím. Nova 2007;30: 623-628.
- 71 – DUKKANCI, M.; GUNDUZ, G.; YILMAZ, S., *et al.* Heterogeneous Fenton-like degradation of Rhodamine 6G in water using CuFeZSM-5 zeolite catalyst prepared by hydrothermal synthesis. J.Hazard. Mat. 2010;181:343-350
- 72 – NICHELA, D.; HADDOU, M.; BENOIT-MARQUIE, F.; *et al.* Degradation kinetics of hydroxy and hydroxynitro derivatives of benzoic acid by fenton-like and photo-fenton techniques: A comparative study. Appl. Cat. B-Environ. 2010;98:171-179.
- 73 – BACIOCCHI, R.; CIOTTI, C.; CLERITI, G., *et al.* Design of In Situ Fenton Oxidation Based on the Integration of Experimental and Numerical Modelling. J. Adv. Oxid. Technol. 2010;13:153-163.
- 74 – TSAI, TT; S.A.H. J; KAO, C.M. Application of iron electrode corrosion enhanced electrokinetic-Fenton oxidation to remediate diesel contaminated soils: A laboratory feasibility study. J. Hydrology 2010;380:413
- 75 – CHANG, C.Y.; HSIEH, Y.H.; CHENG, K.Y.; *et al.* Effect of pH on Fenton process using estimation of hydroxyl radical with salicylic acid as trapping reagent. Water Sci. Technol 2008;58:873-879.
- 76– BANERJEE, P.; DASGUPTA, S.; DE, S. Kinetic study of advanced oxidation of eosin dye by Fenton's reagent. Int. J. Chem. React. Eng. 2008;6: A69
- 77 – POKHREL, M.R.; JANIK, K.; BOSSMANN, S.H. Photochemical reactivity of iron(III)-doped ruthenium(II)-tris-bipyridine/titanium dioxide zeolite Y

photocatalysts at high substrate concentrations. *J. Adv. Oxid. Technol.*

2008;11:348-353.

78 – AHAD, J.M.E. e SLATER, G.F. Carbon isotope effects associated with Fenton-like degradation of toluene: Potential for differentiation of abiotic and biotic degradation. *Sci. Tot. Eenviron.* 2008;401:194-198.

79 – CATALKAYA, E.C. e KARGI, F. Color, TOC and AOX removals from pulp mill effluent by advanced oxidation processes: A comparative study. *J. Hazard Mat.* 2007;139:44-253.

80 – OLLER, I.; GERNJAK, W.; MALDONADO, M.I.; et al. Degradation of the insecticide dimethoate by solar photocatalysis at pilot plant scale *Environ. Chem. Letters* 2005;3:118-121.

81 – FENTON, H.J.H. Oxidation of tartaric acid in the presence of iron. *J. Chem. Soc.* 1894;65:899-910.

82 – FENTON, H.J.H. Oxidation of certain organic acids in the presence of ferrous salts. *Proc. Chem. Soc.* 1899;15:224-228.

83 – RUFF, O. Über die verwandlung der d-glucosure in darabinose. *Berl. Chem. Gesellschaft.* 1898;31:1573-1577.

84 – HABER, F. e WEISS, J.J. The catalytic decomposition of H₂O₂ by iron salts. *Proc. R. Soc. London [biol]* 1934;A147:332-351.

85 – BAXENDALE, J.H.; EVANS M.G.; PARK G.S. The mechanism and kinetics of the initiation of polimerisation by system containing hydrogen peroxide. *Trans. Farady Soc.* 1946;42:155-169.

86 – CZAPSKI, G.; SAMUNI, A.; MEISEL, D. The reaction of organic radicals formed by some Fenton reagents. *J Phys. Chem.* 1971;75:3271-3280.

87 – SAMUNI, A.; MEISEL, D.; CZAPSKI, G. The kinetics of the oxidation of chromium (II), titanium (III) e vanadium (IV) by hydrogen peroxide and hydroxyl radicals. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1972;I:1273-1277.

- 88 – DAVIES, G.G.; SUTIN, N.; KAY, O. et al. The kinetics and mechanism of chromium(II) cyanide complexes with hydrogen peroxide in aqueous solution. *J. Am. Chem. Soc.* 1970;92:1892-1897.
- 89 – PONGANIS, K.V. DE ARAUJO M.A.; HODGES H.L. Electron transfer of the oxidation of copper complexes. 1. A kinetic investigation of the oxidation of bis(1,10-phenanthroline)copper(I) by hydrogen peroxide in aqueous and solution dodecyl sulfate solution. *Inorg. Chem.* 1980;19:2704-2709.
- 90 – HECKMAN, R.A.; ESPENSON, J.A. Kinetics and mechanism of oxidation of cobalt(II) macrocycles by iodine, bromide and hydrogen peroxide. *Inorg. Chem.* 1979;18:38- 43.
- 91 – RUSH, J.D.; BILESKEI, B.H.J. Kinetics and mechanism of oxidation of vanadium (2+) by molecular oxygen and hydrogen peroxide. *Inorg. Chem.* 1985;24:4282-4285.
- 92 – PECHT, I. e ANBAR, M. The oxidation of bis(bipyridyl)copper(I) ions by oxygen and hydrogen peroxide. *J. Chem. Soc.* 1968;1902-1904.
- 93 – WHITE, E.M.; VAUGHAN, P.P. ; ZEPP, R.G. Role of the photo-Fenton reaction in the production of hydroxyl radicals and photobleaching of colored dissolved organic matter in a coastal river of the southeastern United States. *Aquat. Sci.* 2003;65:402-414.
- 94 – LANGFORD, C.H. e CAREY, J.H. Outer sphere oxidations of alcohols and formic-acid by charge-transfer excited-states of iron(III) species. *Can. J. Chem.* 1975; 43:2436-2440.
- 95 – PIGNATELLO, J.J. Dark and photoassisted Fe³⁺-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen-peroxide . *Environ. Sci. Technol.*1992; 26:944-951.
- 96 – MANSANO-WEISSA, C.; COHEN, H., MEYERSTEINA, D. Reactions of peroxy radicals with Fe(H₂O)₆²⁺. *J Inorg. Biochem.* 2002;91:199–204.

2. Introdução

Nos últimos anos houve um crescimento expressivo no desenvolvimento de novos materiais baseados na modificação química de polímeros ou na mistura de polímeros, em relação ao desenvolvimento de novos polímeros [1-6] a partir de seus monômeros. Na modificação química são obtidos, principalmente, polímeros enxertados [7] e na mistura de polímeros são obtidas blendas poliméricas [8]. Se os polímeros são misturados com materiais não poliméricos, há a formação de compósitos [9]. Uma blenda polimérica é definida como a mistura física de dois ou mais polímeros [10-12]. As propriedades de uma blenda polimérica, entre elas a miscibilidade dos polímeros, dependem de uma série de fatores, tais como a natureza química dos componentes poliméricos, a composição, ao método e as condições utilizadas na sua obtenção, por exemplo, temperatura, pressão, etc. [10-12].

Blendas poliméricas têm sido usadas em grande número de aplicações [13-22]. Isto se deve, entre outros fatores, ao fato de uma blenda polimérica pode apresentar propriedades que permitem aplicações onde os polímeros isolados não o são [23]. Em alguns casos, por efeito sinérgico, uma blenda polimérica pode apresentar propriedades melhores que as observadas nos seus componentes puros. A manifestação das propriedades superiores em uma blenda polimérica, ou mesmo inexistentes nos componentes puros, depende da miscibilidade dos componentes [24]. Um sistema miscível apresentará uma única fase e a miscibilidade em uma blenda polimérica dependerá da existência de interações específicas entre os componentes. Devido a alta massa molar dos polímeros, a entropia de mistura de uma blenda polimérica é muito pequena, o que faz com que a energia livre de mistura seja dependente quase que exclusivamente da entalpia de mistura [25-26]. Portanto, a compreensão dos processos e dos mecanismos de mistura de polímeros para formar uma blenda polimérica,

especialmente os métodos de obtenção, assim como a cinética e a dinâmica do processo de mistura, é de considerável interesse acadêmico e tecnológico [25-26]. Há diversos métodos para avaliar a miscibilidade de uma blenda polimérica. Os mais citados na literatura são: análise térmica (DSC), espectroscopia (FTIR, RMN, fluorescência, etc.), análise dinâmico-mecânica (DMA), cromatografia gasosa inversa (ICG), microscopia eletrônica de varredura (MEV); microscopia eletrônica de transmissão (MET) [27-35]. Essas técnicas são robustas na investigação de tal fenômeno, porém elas são de alto custo. Conseqüentemente, outros métodos foram propostos para investigar a miscibilidade de polímeros usando equipamentos de baixo custo para avaliar importantes propriedades básicas ou, em várias situações, propriedades não convencionais [36,37]. Neste censo, a viscosimetria é uma técnica bastante adequada para este fim, pois necessita de equipamentos de baixo custo e, é frequentemente, acessível a vários grupos de pesquisas que atuam na área de polímeros. Assim, medidas viscosimétricas provem uma técnica efetiva, rápida e de baixo custo para investigar a existência ou não de interações polímero-polímero. Christopoulou *et al.* [38] estudando misturas poliméricas de sistema binários mostrou que há uma relação muito próxima entre seus comportamentos em estado sólido e em solução. A compatibilidade encontrada em solução permaneceria quando na ausência de solvente. A este fenômeno ele chamou de “efeito memória” [39,40].

2.1 Modelagem teórica para avaliação da miscibilidade de uma blenda polimérica por viscosimetria

As bases para uso da viscosimetria como parâmetro para a miscibilidade de blendas poliméricas residem no fato de que em solução as moléculas de ambos os polímeros podem existir em um estado molecularmente disperso e podem experimentar

mutua atração ou repulsão que rendem, respectivamente, desvios positivos ou negativos na viscosidade [41]. Para uma determinada solução de dois polímeros em determinado solvente, a T e P constantes, interações atrativas entre os polímeros refletem positivamente na viscosidade da solução. De acordo com a literatura [42,43], é bem conhecido que gráficos de viscosidade em função da composição da blenda para sistema miscíveis são lineares enquanto que sistemas imiscíveis os gráficos são do tipo “S”, indicando a formação de duas fases, com a inversão de fases ocorrendo em uma composição intermediária.

De acordo com Huggins [44], a viscosidade reduzida (η_{sp}/C) de uma solução polimérica em função da concentração (C) pode ser descrita pela equação

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = [\eta] + bC \quad (2.1)$$

onde $[\eta]$ é a viscosidade intrínseca e b é o parâmetro de interação viscosimétrico do polímero na solução e C é a concentração. A constante de Huggins (k) pode ser obtida pela equação

$$b = k[\eta]^2 \quad (2.2)$$

Para solução dos polímeros puros e para cada solução de blenda polimérica, os valores de b e $[\eta]$ são determinados a partir da inclinação da reta e do intercepto de um gráfico de $\frac{\eta_{sp}}{C}$ versus C. Para uma dada mistura ternária constituída de polímero A, polímero B e solvente, a temperatura e a uma concentração (C_m) da solução, a equação (2.1) pode ser reescrita como

$$\left(\frac{\eta_{sp}}{C}\right)_m = [\eta]_m + b_m C_m \quad (2.3)$$

onde $\left(\frac{\eta_{sp}}{C}\right)_m$, $[\eta]_m$, b_m e C_m são, respectivamente, a viscosidade reduzida, a viscosidade intrínseca, o parâmetro de interação viscosimétrico da mistura na solução e a concentração, sendo que o subscrito “m” denota mistura. A viscosidade reduzida é uma propriedade aditiva e pode ser reescrita como a equação

$$\left(\frac{\eta_{sp}}{C}\right)_m = \sum_i \left(\frac{\eta_{sp}}{C}\right)_i w_i \quad (2.4)$$

onde $w_i = \frac{C_i}{C_m}$ é a fração em massa do polímero i ($i = 1, 2$). Uma combinação das equações (2.1) e (2.4) rende

$$\begin{aligned} \left(\frac{\eta_{sp}}{C}\right)_m &= \sum_i ([\eta]_i + b_i C_i) w_i = \sum_i \left([\eta]_i w_i + C_m \sum_i b_i w_i^2 \right) \\ &= \sum_i \left([\eta]_i w_i + C_m \left(\sum_i b_i^{1/2} w_i \right)^2 \right) \end{aligned} \quad (2.5)$$

por comparação das equações (2.2) e (2.5) e $i = 1, 2$, é deduzido que :

$$[\eta]_m = [\eta]_1 w_1 + [\eta]_2 w_2 \quad (2.6)$$

e

$$b_m = \left(\sum_i b_i^{1/2} w_i \right)^2 = (b_1^{1/2} w_1 + b_2^{1/2} w_2)^2 = b_1 w_1^2 + b_2 w_2^2 + 2b_1^{1/2} b_2^{1/2} w_1 w_2 \quad (2.7)$$

A equação (2.7) define o valor global do parâmetro de interação viscosimétrico b_m^{id} entre as cadeias de ambos os polímeros na mistura. O valor ideal do parâmetro de

interação específica b_{12}^{id} é a média geométrica dos valores dos parâmetros correspondentes à interação entre as cadeias poliméricas dos polímeros

$$b_{12}^{id} = b_1^{1/2} b_2^{1/2} \quad (2.8)$$

Por outro lado, o valor experimental para este parâmetro é definido, por paralelismo, como

$$b_m^{exp} = b_1 w_1^2 + b_2 w_2^2 + 2b_{12}^{exp} w_1 w_2 \quad (2.9)$$

Usando a equação (2.1), os parâmetros b_1 e b_2 podem ser determinados para um sistema de dois polímeros dissolvidos em um solvente comum. De acordo com Krigbaum e Wall [45] a compatibilidade entre polímeros pode ser avaliada com base na comparação entre valores de b teóricos e experimentais. Uma mistura polimérica é dita miscível se $\Delta b_m = (b_m^{exp} - b_m^{id}) > 0$; a blenda será imiscível se $\Delta b_m = (b_m^{exp} - b_m^{id}) < 0$. O valor de $\Delta b_m > 0$ indica a presença de interações moleculares atrativas enquanto que $\Delta b_m < 0$ implica em interações moleculares do tipo repulsivas. Em um caso hipotético de $\Delta b_m = 0$, ou seja, $b_m^{exp} = b_m^{id}$, significaria que as interações atrativas e repulsivas entre as cadeias dos diferentes polímeros se compensam e o sistema deve se comportar idealmente (condição theta).

Sun *et al.* [46] propuseram outro critério para avaliar a miscibilidade entre polímeros a partir de dados viscosimétricos, em termos de um parâmetro termodinâmico, α , o qual foi definido como

$$\alpha = K_m - \left[\frac{K_1 w_1 [\eta]_1^2 + 2\sqrt{K_1 K_2} w_1 w_2 [\eta]_1 [\eta]_2 + K_2 w_2 [\eta]_2^2}{(w_1 [\eta]_1 + w_2 [\eta]_2)^2} \right] \quad (2.10)$$

onde

$$K_m = \frac{K_1 w_1 [\eta]_1^2 + 2K_{12} w_1 w_2 [\eta]_1 [\eta]_2 + K_2 w_2 [\eta]_2^2}{(w_1 [\eta]_1 + w_2 [\eta]_2)^2} \quad (2.11)$$

O sinal de α indica interação entre os segmentos poliméricos ser do tipo atrativa se $\alpha > 0$, ou do tipo repulsiva se $\alpha < 0$. Um valor nulo para o parâmetro α indicaria não haver atração e repulsão entre os polímeros. Neste caso, Jiang e Han [47] revisaram este critério definindo outro parâmetro, β , como

$$\beta = \frac{2\Delta K w_1 w_2 [\eta]_1 [\eta]_2}{(w_1 [\eta]_1 + w_2 [\eta]_2)^2} \quad (2.12)$$

onde

$$\Delta K = K_{12} - \sqrt{K_1 K_2} \quad (13)$$

$$K_1 = \frac{b_1}{[\eta]_1^2} \quad (2.14)$$

$$K_2 = \frac{b_2}{[\eta]_2^2} \quad (2.15)$$

$$K_{12} = \frac{b_{12}}{[\eta]_{12}^2} \quad (2.16)$$

Assim, o parâmetro β é uma função de $[\eta]$, w e ΔK . Similarmente, $\beta \geq 0$ significa miscibilidade enquanto $\beta < 0$ indica imiscibilidade. Catsiff e Hewett [48] também propuseram que um valor ideal do parâmetro de interação b_{12}^{id} seria uma média aritmética simples

$$b_{12}^{id} = \frac{(b_1 + b_2)}{2} \quad (2.17)$$

e

$$\Delta b' = b_{12}^{\text{exp}} - b_{12}^{\text{id}'} \quad (2.18)$$

Usando o valor de $\Delta b'$ obtido pela equação (2.18), o parâmetro μ , mais efetivo para prever a miscibilidade entre polímeros, pode ser obtido aplicando a equação

$$\mu = \frac{\Delta b'}{([\eta]_1 - [\eta]_2)^2} \quad (2.19)$$

Valores de $\mu \geq 0$ e $\mu < 0$ indicam, respectivamente, miscibilidade e imiscibilidade entre os polímeros da blenda.

De acordo com Kulshreshtha *et al.* [42], a miscibilidade de uma blenda polimérica pode ser estudada fazendo um gráfico de viscosidade relativa (η_{rel}) versus a fração mássica de um dos componentes da blenda. A miscibilidade, nesse caso, é avaliada como função da linearidade do gráfico η_{rel} vs. w .

Blendas miscíveis são homogêneas, portanto apresentam uma única fase e interações do polímero A com o polímero B predominam em relação às interações dos componentes com o solvente e em relação as interações intramoleculares. Para uma blenda imiscível o oposto é esperado e a repulsão entre as cadeias de ambos os tipos de polímeros promove a separação de fases. Neste senso, uma blenda imiscível deveria apresentar duas ou mais fases. Pelo considerado, a análise visual é um bom método para avaliação qualitativa da homogeneidade ou não de uma solução e, por conseguinte, da miscibilidade de uma blenda a partir de sua solução.

Neste estudo, a miscibilidade de policloropreno e borracha natural e suas blendas foi estudada por viscosimetria e análise visual da solução. Para avaliar a miscibilidade desses polímeros em diferentes composições, vários parâmetros foram determinados e calculados usando equações da literatura onde se estudou a miscibilidade de polímeros por meio de parâmetros relacionados à viscosimetria.

2.2 Procedimento Experimental

2.2.1 Materiais

Neste trabalho foi utilizado policloropreno do tipo W o qual foi doado gentilmente pela empresa Proquimil (Diadema, SP) e usado sem prévia purificação. Borracha natural comercial, usada após purificação. Tolueno de grau PA marca Synth (Brasil). Etanol de grau de PA marca Synth (Brasil), acetona de grau PA marca Nuclear (Brasil).

2.2.2 Purificação da borracha natural

A borracha natural foi usada após a purificação por precipitação de uma solução de tolueno a 3% (m/v) em excesso de etanol, seguido de lavagem em acetona. O sólido foi seco por quatro dias a temperatura ambiente e na ausência de luz. Após este período, o sólido foi mantido em um dessecador por 24 horas a pressão reduzida, para garantir retirada total do solvente (tolueno) e não solventes (etanol e acetona). Após isto, a amostra foi estocada a temperatura de $-4\text{ }^{\circ}\text{C}$ na ausência de luz para prevenir possível oxidação.

2.2.3 Medidas de tempo de escoamento

Todas as medidas de tempo de escoamento para os sistemas binário (polímero-solvente) e ternário (polímero A/solvente/polímero B) foram realizadas em um viscosímetro capilar para diluição do tipo Ubbelohde marca Cannon modelo 100/E534. As medidas foram realizadas com o viscosímetro imerso em um banho termostaticado a temperatura constante de $25\text{ }^{\circ}\text{C}$. O tempo de escoamento foi medido com precisão de $\pm 0,01\text{ s}$. Foram preparadas seis soluções em tolueno sendo duas binárias (polímero

A/solvente e polímero B/solvente) e quatro ternárias (polímero A /solvente/ polímero B). As soluções foram preparadas 24 horas antes do uso, pela dissolução de quantidade apropriada de cada sólido polimérico de modo a obter nas blendas a proporção de 20:80; 40:60; 60:40; 80:20 (m:m), mantendo sempre a concentração final de 1% (m/v) em relação a polímero/solvente. Para cada blenda foram realizadas cinco diluições sucessivas adicionando 5,0 mL de solvente ao viscosímetro, sendo que para cada diluição foram feitas quatro medidas de tempo de escoamento. O valor final do tempo de escoamento, para cada diluição, é obtido de uma média aritmética simples entre as quatro medidas. As sucessivas diluições foram realizadas diretamente no viscosímetro. Para cada blenda, a viscosidade intrínseca foi obtida por extrapolação a diluição infinita

($[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{C}$) baseando-se nos dados obtidos para as diversas diluições.

2.3 Resultados e discussões

2.3.1 Análise viscosimétrica

A massa molar viscosimetria média do PCP e da NR são $2,4 \times 10^4$ e $8,5 \times 10^6$ g mol⁻¹ determinadas em um viscosímetro capilar tipo Ubbelohde. As constantes de Mark-Houwink-Sakurada [49] para policloropreno e borracha natural são $K = 0,05$ mL/g, $a = 0,615$ e $K = 0,052$ mL/g, $a = 0,667$ respectivamente.

É bem conhecido que gráfico de viscosidade *versus* composição da blenda polimérica desvia da linearidade caso não haja miscibilidade entre os componentes. Portanto, gráficos de viscosidade *versus* composição para blendas poliméricas miscíveis são lineares enquanto que para sistemas imiscíveis são do tipo de “S” indicando a formação de duas fases com reversão em uma composição intermediária [42,43]. A

viscosidade relativa η_R pode ser obtida a partir dos tempos de escoamento aplicando a Equação 2.20 aos dados de tempo de escoamento

$$\eta_R = \frac{t_{(PCP:NR)}}{t_{Solvente}} \quad (2.20)$$

sendo η_R é a viscosidade relativa e $t_{(PCP:NR)}$ e $t_{Solvente}$ as medidas de tempo de escoamento para a solução da blenda na composição PCP:NR e o solvente puro, respectivamente. Na Figura 2.1 é apresentado um gráfico de viscosidade relativa versus fração mássica de NR na blenda PCP/NR. Pode ser verificado que apesar do gráfico apresentar um bom ajuste ao modelo linear (linha pontilhada, $R = 0,995$), o ajuste sigmoidal ($R = 0,999$) é mais representativo para o conjunto de dados, mostrando duas regiões distintas com um ponto de reversão próximo da proporção (50:50) caracterizando a blenda como imiscível.

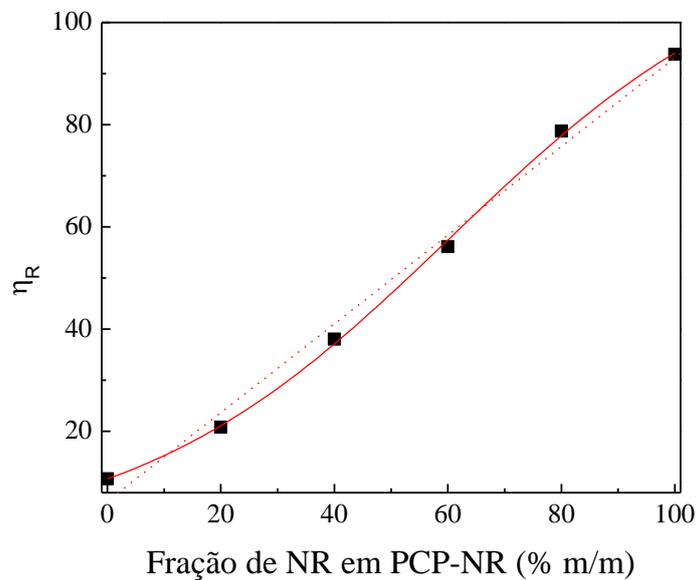


Figura 2.1 – Gráfico de viscosidade relativa versus fração mássica de NR na blenda PCP/NR.

De acordo com Pingping [50] este é um método empírico e não permite obter resultados conclusivos acerca da miscibilidade de uma blenda polimérica. De acordo com Kardam [51], o tamanho do átomo de cloro, presente no PCP, é muito próximo do tamanho do grupo metila, presente na NR, e isto torna os polímeros PCP e NR estruturalmente muito similares e, portanto, potencialmente compatíveis. Compare as estruturas na Figura 2.2.

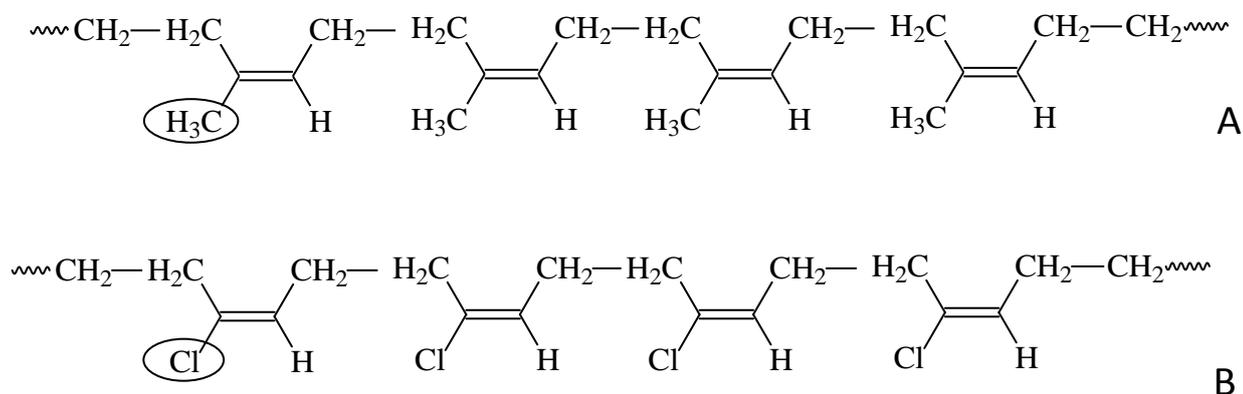


Figura 2.2 – Estrutura molecular para os polímeros NR (A) e PCP (B).

Um sistema compatível pode ser heterogêneo e constituído por estados de mistura onde as características finais da blenda podem ser manipuladas dentro de certos limites para se atingir um conjunto de propriedades específicas para desejadas aplicações.

Os dados da literatura ainda não são muito claros com respeito à miscibilidade das blendas do sistema PCP/NR. Neste contexto, foi realizado um estudo mais detalhado da miscibilidade para blendas de PCP/NR e a técnica VSD (viscosimetria de solução diluída) foi usada como ferramenta para tal avaliação. Os parâmetros viscosimétricos $[\eta]$ e b foram obtidos respectivamente tratando os dados de tempo de

escoamento segundo o modelo matemático $[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{C}$ e $b = \frac{\partial \eta_{sp}}{\partial C}$. Os gráficos relativos à $\frac{\eta_{sp}}{C}$ versus C para solução de cada composição da blenda e respectivos componentes PCP e NR são apresentados na Figura 2.3 e os dados relativos de $[\eta]$ e do parâmetro b são reportados na Tabela 2.1. Os parâmetros foram determinados a 25 °C e estão disposto nas Tabelas 2.2 e 2.3.

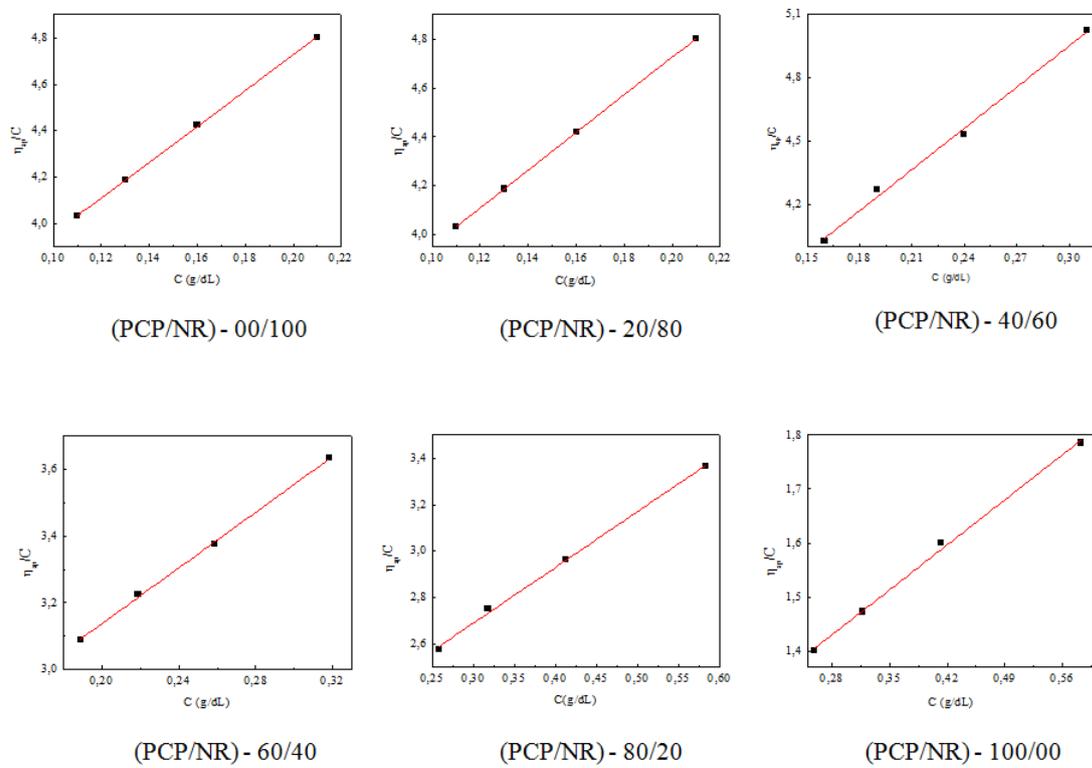


Figura 2.3 – Determinação dos parâmetros $[\eta]$ e b para os componentes PCP e NR puros e suas respectivas blends.

Tabela 2.1 – Parâmetros viscosimétricos $[\eta]$ e b obtidos para PCP e NR e sua blendas.

Composição (%) PCP/NR	Parâmetro $[\eta]$	Parâmetro b
00/100	3,88	11,37
20/80	3,19	7,69
40/60	3,00	6,51
60/40	2,30	4,19
80/20	1,97	2,41
100/00	1,10	1,19

Tabela 2.2 – Parâmetros obtidos dos dados de viscosimetria para blendas de PCP/NR e respectiva avaliação com respeito à miscibilidade.

PCP/NR	α	ΔK	μ	β	Miscibilidade
20:80	-0,097	-0,108	-0,233	-0,0558	Imiscível
40:60	-0,540	-0,140	-0,240	-0,0187	Imiscível
60:40	-0,874	-0,072	-0,264	-0,0295	Imiscível
80:20	-0,718	-0,242	-0,274	-0,0491	Imiscível

Pode ser verificado por meio dos dados tabelados que as blendas de PCP/NR são imiscíveis nas composições estudadas, daí infere-se que são imiscíveis em qualquer proporção. Aqui pode ser colocado mais um fato controverso, pois na Tabela 2.2 ΔK foi empregado como parâmetro para avaliar a miscibilidade, mas há quem seja contrário a esse emprego. De acordo com Jiang e Han [47] o sinal de β é o mesmo de ΔK . Então, assim como β , ΔK também pode ser usado para determinar a miscibilidade de uma blenda polimérica. Seguindo uma visão clássica, a miscibilidade de uma blenda

polimérica deve estar relacionada ao peso molecular dos polímeros [47], mas ΔK é independente do peso molecular dos polímeros constituintes. Então, esse parâmetro (ΔK) tem uma abordagem mais qualitativa do que quantitativa. A Figura 2.4 apresenta alguns parâmetros usados para avaliar a miscibilidade para a blenda PCP/NR e pode ser verificado que todos os parâmetros caracterizam as blendas de PCP/NR como imiscíveis.

Tabela 2.3 – Coeficiente de interação polímero-polímero observados e calculados e respectiva avaliação para a miscibilidade.

PCP/NR	B_m^{exp}	B_{12}^{exp}	ΔB	Miscibilidade
20:80	7,69	0,509	-3,18	Imiscível
40:60	6,51	0,321	-3,36	Imiscível
60:40	4,19	-0,259	-3,94	Imiscível
80:20	2,41	-0,516	-4,20	Imiscível

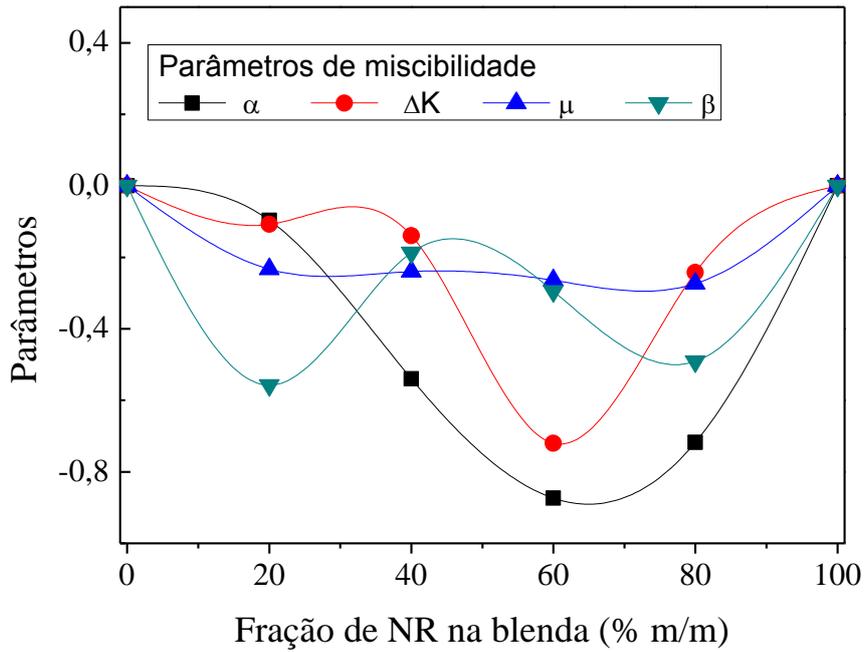


Figura 2.4 – Parâmetros α , ΔK , μ e β como função da fração mássica de NR na blenda PCP/NR.

2.3.2 Análise visual

O comportamento da solução também foi estudado por meio de análise visual. Apesar de não ser, necessariamente, miscível no sentido da rigidez termodinâmica, um sistema que se apresenta visualmente, em nível macro, homogêneo tem tendência de apresentar miscibilidade. Neste estudo, foi verificado que após 24 horas de agitação a solução apresentou, a nível macroscópico, uma única fase (observe a Figura 2.5A), sendo a coloração predominante relativa à da NR. No entanto, após 72 horas em repouso, ocorreu a separação de fases sendo que a fase mais densa, rica em PCP, decanta no fundo do tubo de ensaios, como apresentado na Figura 2.5B. A fase superior é constituída por NR ($d = 0,913 \text{ g/cm}^3$) e a fase inferior por PCP ($d = 1,35 \text{ g/cm}^3$).

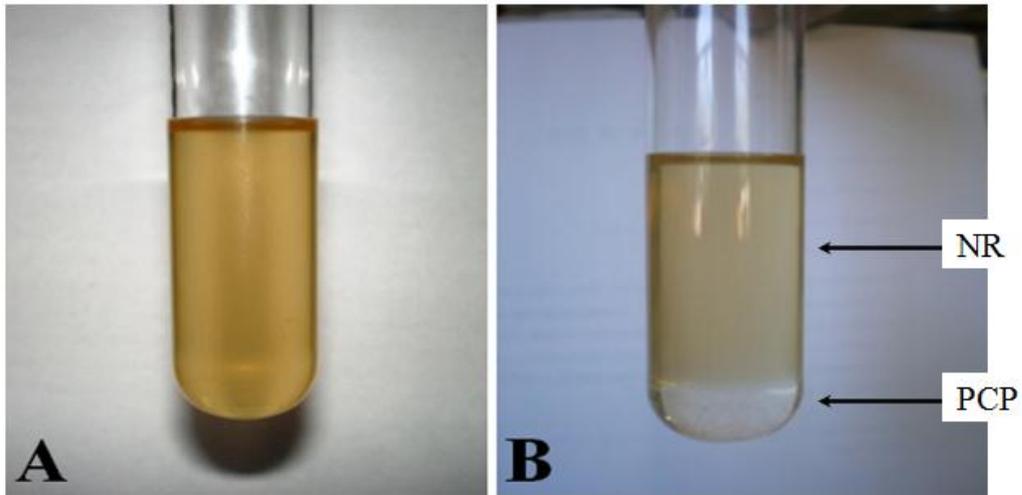


Figura 2.5 – Avaliação visual para a miscibilidade da blenda PCP/NR, sendo A) após 24 horas de agitação e B) após 72 horas em repouso.

2.4 Conclusão

Neste estudo, a miscibilidade dos polímeros policloropreno (PCP) e borracha natural (NR) foi avaliada em solução. Esta avaliação foi realizada usando as técnicas viscosimetria de solução diluída (DSV) e análise visual, sendo a primeira realizada em um viscosímetro capilar do tipo Ubbelohde. Na avaliação por DSV alguns parâmetros foram determinados e a miscibilidade foi avaliada baseada nos valores desses parâmetros (parâmetros avaliados Δb , α , ΔK , β , μ). Ainda, dentro da técnica DSV, a viscosidade relativa como função da fração mássica de um dos componentes na blenda foi empregado como tratamento empírico na avaliação da miscibilidade. Foi verificado que blendas de PCP e NR são imiscíveis em todas as composições estudadas. Também foi verificado por meio da análise visual que após 72 horas de repouso ocorre a separação de fases, sendo PCP a fração de maior densidade ficando depositada ao fundo do tubo de ensaios.

2.5 Referências

- 1 – KRUPHUN, P. e SUPAPHOL, P.. Thermal and crystallization characteristics of poly(trimethylene terephthalate)/poly(ethylene naphthalate) blends. Eur. Polym. J. 2005; 41: 1561– 68.
- 2 – LEE, W.J.; JUNG, H.R.; KIM C.; *et al.* Preparation of polypyrrole/sulfonated-poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) conducting composites and their electrical properties. Synth. Met. 2004;143:59–67.
- 3 – WANCHOO, R.K. e SHARMA, P.K.. Viscometric study on the compatibility of some water soluble-polymer–polymer mixtures. Eur. Polym J. 2003;39:1481–90.
- 4 – LEWANDOWSKA, K. The miscibility of poly(vinyl alcohol)/poly(N-vinylpyrrolidone) blends investigated in dilute solutions and solids. Eur. Polym. J. 2005;41:55–64.
- 5 – LEONG H.C. e ISMAIL H.. Curing characteristics and mechanical properties of natural rubber/chloroprene rubber and epoxidized natural rubber/ chloroprene rubber blends. Polym. Test. 2001;20:509-516.
- 6 – UTRACKI, L.A.. Polymer alloys and blends. Munich: Hanser Publishers, 1989.
- 7 – YE, Y.; DAN, W.; ZENG, R.; *et al...* Miscibility studies on the blends of collagen/chitosan by dilute solution viscometry. Eur. Polym. J. 2007; 43:2066-2071.
- 8 – OLABISI, O.; ROBESON, L.M.; SHAW, M.T.. Polymer–polymer miscibility. New York: Academic Press, 1979.
- 9 – KRUPHUN, P. e SUPAPHOL, P.. Thermal and crystallization characteristics of poly (trimethylene terephthalate) /poly(ethylene naphthalate) blends . Eur. Polym. J. 2005; 41: 1561–1568.
- 10 – GUO, W. e HIGGINS, J.S.. Miscibility and kinetics of phase separation in blends of poly(ethylene oxide) and poly(ether sulphone). Polym. 1991; 32: 2115-2119.
- 11 – CAKAR, F.; SAKAR, D.; CANKURTARAN, O.;*et al.* The evaluation of miscibility of blends of poly(ether imide) (Ultem[®] 1000) and a copolyester of bisphenol-A with terephthalic and isophthalic acid (Ardel[®] D-100) by viscosimetry. Eur. Polym. J. 2007; 43: 507–513.
- 12 – SONG, M. e LONG, F.. Miscibility in blends of poly(vinyl acetate) with

- poly(methyl methacrylate) studied by FTIR and DSC. *Eur. Polym. J.* 1991; 27: 983-986.
- 13 – ANGADI, S.C.; MANJESHWAR, L.S.; AMINABHAVI, T.M. Interpenetrating polymer network blend microspheres of chitosan and hydroxyethyl cellulose for controlled release of isoniazid. *Intern. J. Biol. Macrom.* 2010;47:171-179.
- 14 – TZENG, P.; KUO, C.C.; LIN, S.T. *et al.*. New Thermoresponsive Luminescent Electrospun nanofibers prepared from poly[2,7-(9,9-dihexylfluorene)]-block-poly(N-isopropylacrylamide)/PMMA Blends. *Macromol. Chem. Phys.* 2010;211:1408-1416.
- 15 – OO, T.Z.; MATHEWS, N.; TAM, T.L., *et al.*. Investigation of photophysical, morphological and photovoltaic behavior of poly(p-phenylene vinylene) based polymer/oligomer blends. *Thin Solid Films* 2010;518:5292-5299.
- 16 – SOROUDI, A. e SKRIFVARS, M. Melt blending of carbon nanotubes/ polyaniline/polypropylene compounds and their melt spinning to conductive fibres. *Synthetic Met.* 2010;160:1143-1147.
- 17 – VANDEBRIL, S.; VERMANT, J.; MOLDENAERS, P. Efficiently suppressing coalescence in polymer blends using nanoparticles: role of interfacial rheology. *Soft Matter* 2010;6:3353-3362.
- 18 – LABUSCHAGNE, P.W.; JOHN, M.J.; SADIKU, R.E. Investigation of the degree Of homogeneity and hydrogen bonding in PEG/PVP blends prepared in supercritical CO₂: Comparison with ethanol-cast blends and physical mixtures. *J. Supercrit. Fluids* 2010;54:81-88.
- 19 – TANG, X.L.; LI, L.; ZHAO, L. *et al.* Using two-dimensional time resolved light scattering to study the cure reaction induced phase separation process of epoxy-amine-polyethersulfone blend with secondary phase separation chinese *J. Polym. Sci.* 2010;28:63-68.
- 20 – WANG, B.Z.; ZHANG, A.Q.; WU, H.B., *et al.* Polymer white light-emitting diodes with a single emission layer of fluorescent polymer blend. *Acta Phys.*

Sin. 2010;59:4240-4244.

- 21 – SUN, M.; KINGHAM, P.J.; REID, A.J., *et al.* In vitro and in vivo testing of novel ultrathin PCL and PCL/PLA blend films as peripheral nerve conduit. *J. Biomed. Mat. Res. Part A.* 2010;93a:1470-1481.
- 22 – MALIK, R.; HALL, C.K.; GENZER, J. Protein-Like Copolymers (PLCs) as Compatibilizers for homopolymer Blends. *Macromol.* 2010;43:5149-5157.
- 23 – LEONG H.C. e ISMAIL H. Curing characteristics and mechanical properties of natural rubber/chloroprene rubber and epoxidized natural rubber/ chloroprene rubber blends. *Polym. Test.* 2001;20(5):509-516.
- 24 – FREITAS A.R.; RUBIRA A.F.; MUNIZ E.C. Degradation of polychloroprene /natural rubber (PCP/NR) blends by photo-Fenton process. *Polym. Deg. Stab.* 2008;93:601-607.
- 25 – KUMAR, A. e GUPTA, R.K. *Fundamentals of Polymers, USA, McGraw-Hill Companies Inc., 1998.*
- 26 – MEIER, M.M.; PIRES, A.T.N.; SOLDI, V. Estudo da Interação entre Acetato de Celulose e poli(caprolactona triol). *Revista Matéria*, 2005;10:331–337.
- 27 – SONG, M. e LONG, F. Miscibility in blends of poly(vinyl acetate) with poly(methyl methacrylate) studied by FTIR and DSC. *Eur. Polym. J.* 1991; 27:983-986.
- 28 – VOELKEL, A. gas chromatography: Characterization of polymers, fibers, modified silicas and surfactants. *Crit. Rev. Anal. Chem.* 1991; **22**, 411–439.
- 29 – MARTIN I.G.; ROLEISTER K.H.; ROSENAU R.; *et al.* Kinetics of phase separation in polymer blends for deep quenches. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 1986;24:723-751.
- 30 – AROGUZ A.Z. e BAYSAL B.M. Miscibility studies on blends of poly(phenylene oxide)/brominated polystyrene by viscometry. *Eur. Polym. J.* 2006; 42: 311-315.
- 31– LEWANDOWSKA, K. The miscibility of poly(vinyl alcohol)/poly(N-Vinylpyrrolidone) blends investigated in dilute solutions and solids. *Eur. Polym. J.* 2005;41:55–64.
- 32 – GARCIA, R.; MELAD, O.; GOMEZ, C.M.; *et al.* Viscometric study on the

- compatibility of polymer-polymer mixtures in solution. *Eur. Polym. J.* 1999; 35:47–55.
- 33 – DA SILVA, N.S.M.; DRAGUNSKI, D.C.; RUBIRA, A.F.; *et al.* Miscibility of PVC/PEO blends by viscosimetric, microscopic and thermal analyses. *Eur. Polym. J.* 2000;36:583–589.
- 34 – ZHANG, Y.; QIAN, J.; KE, Z.; *et al.* Viscometric study of poly(vinyl chloride)/poly(vinyl acetate) blends in various solvents. *Eur. Polym. J.* 2002;38:333–337.
- 35 – CORRADINI, W.; RUBIRA, A.F.; MUNIZ, E.C. Miscibility of pvc/eva Hydrolysed blends by Viscosimetric, microscopic and thermal analysis. *Eur. Polym. J.* 1997;3:1651-1658.
- 36 – MUNIZ, E.C.; VASQUEZ, P.A.M.; BRUNS, R.E.; *et al.* Polymer-polymer Miscibility Evaluation by Acoustic Emission. *Chem. Rapid. Commun.* 1992; 13:45-53.
- 37 – BISWAS, B.. Isotonic mixing: a novel technique for observing polymer—polymer interaction. *Polym.* 1991; 32: 1095-1097.
- 38 – CHRISTOPOULOU, V.; PAPANAGOPOULOS, D.; DONDOS, A.. Relation between the repulsion of incompatible and compatible polymers in solution and their degree of mixing in the solid state: the memory effect. *Polym. Int.* 2000;49: 1365–70.
- 39 – CHRISTOPOULOU, V.; PAPANAGOPOULOS, D.; DONDOS, A. Towards a better mixing of two incompatible polymers by casting from solution without compatibilizer. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 1998; 36:1051–60.
- 40 – DONDOS, A.; CHRISTOPOULOU, V.; PAPANAGOPOULOS, D.; The influence Of the molecular mass of two incompatible polymers on their miscibility in the Solid state without compatibilizer afer casting from solution. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 1999; 37:379–87.
- 41 – KULSHRESHTHA, A.K.; SINGH, B.P.; SHARMA, Y.N. Viscometric determination of compatibility in PVC/ABS polyblends- I. Viscosity-composition plots. *Eur. Polym. J.* 1988; 24: 29-31.
- 42 – SINGH, Y.P. e SINGH, R.P. Compatibility studies on solutions of polymer blends by viscometric and ultrasonic techniques. *Eur. Polym. J.* 1984;19: 535-541.

- 43 – BYE, D.J. e MILES, I.S. The variation of viscosity with composition for polystyrene/polycarbonate blends and its dependence on method of sample preparation. *Eur. Polym. J.* 1986;22:185-187.
- 44 – HUGGINS, M.L. The Viscosity of Dilute Solutions of Long-chain Molecules. IV. dependence on Concentration. *J. Am. Chem. Soc.* 1942;64:2716–2718.
- 45 – KRIGBAUM, W.R. e WALL, F.W.. Viscosities of binary polymeric mixtures. *J. Polym. Sci.* 1950;5:505-514.
- 46 – SUN, Z.; WANG, W.; FENG, Z.; Criterion of polymer–polymer miscibility determined by viscometry. *Eur. Polym. J.* 1992; 28: 1259–61.
- 47 – JIANG, W.H. e HAN, S.J. An improved criterion of polymer–polymer miscibility determined by viscometry. *Eur. Polym. J.* 1998; 34: 1579–84.
- 48 – CATSIFF, E.H. e HEWETT, W.A. The interaction of two dissimilar polymers in solution. *J. App. Polym. Sci.* 1962; 6: S30-S32.
- 49 – BRANDRUP, J.; IMMERGUT, E.H.; GRULKE, E.A. Wiley-Interscience, Polymer Handbook 4th Edition. 1999.
- 50 – PINGPING, Z. A new criterion of polymer-polymer miscibility by viscosmetry. *Eur. Polym. J.* 1997; 33: 411-413.
- 51 – KARDAN, M. Adhesive and cohesive strength in polyisoprene/polychloroprene blends. *Rubber Chem. Technol.* 2001; 74:614-621.
- 52 – BETTINI, S.H.P. Estudo do efeito da radiação gama sobre as propriedades de blendas baseadas em polipropileno isotático . Campinas: Engenharia de Materiais; Universidade Estadual de Campinas, 1992.156 páginas.
Tese de doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais.

3. Introdução

Nos últimos anos, blendas poliméricas têm atraído a atenção de pesquisadores em materiais poliméricos devido à possibilidade de combinação de suas propriedades pela mistura de dois ou mais polímeros [1-7]. Blendas poliméricas têm sido usadas em um grande número de aplicações, devido à possibilidade de a blenda poder oferecer certas propriedades que não são encontradas nos constituintes isolados [8-11]. Por outro lado, materiais poliméricos, na grande maioria, são de difícil degradação e isto aumenta a quantidade de resíduos oriundos dos seus descartes. Neste sentido, estudos de degradação e modificação química de resíduos poliméricos têm sido desenvolvidos [12-19] com o intuito de acelerar a degradação de materiais poliméricos ou de reaproveitá-los.

Normalmente, a reciclagem de borracha tem sido concentrada em pneus e isto se justifica pela grande oferta de matéria prima. Mas, os problemas ambientais decorrentes do descarte inadequado dos materiais poliméricos têm crescido de forma exponencial e não se limitam somente aos pneus automotivos. A sociedade tem buscado soluções para esse problema, mas a questão econômica ainda constitui o principal entrave na busca de soluções para esta matéria.

Alguns métodos, incluindo a pirólise (incineração) entre outros, têm sido propostos para reciclagem de plásticos [20-24]. A maioria das pesquisas tem sido direcionada para a degradação de polímeros (não misturados) e não de blendas poliméricas [25].

Na linha de pesquisa de degradação induzida de polímeros, alguns trabalhos têm sido desenvolvidos em nosso laboratório, dos quais podem ser citados: i) no trabalho de Baptista *et al.*[25] os autores estudaram a interação de poliisopreno (PI) e de polibutadieno (PB) em solução de tolueno com cloranil. Nesse trabalho os autores

verificaram que, nas condições estudadas, o primeiro polímero (PI) é degradado enquanto o segundo (PB) não; ii) no trabalho de Dragunski *et al.*[26] foi reportado que a degradação tanto de poliisopreno como de polibutadieno, na presença de FeCl_3 , ocorre via cisão das duplas ligações e que o processo de cisão é iniciado por espécies catiônicas; iii) no trabalho de Curti *et al.*[27] os autores verificaram que a degradação da borracha natural (NR) em solução pode ser induzida tanto por cloreto de ferro(III) quanto por cloranil e que o processo ocorre segundo uma cinética de segunda ordem; iv) Freitas *et al.* [28] verificaram que a degradação de policloropreno (PCP) na presença de cloreto de ferro(III) hexa-hidratado, em solução, ocorre quando a solução é exposta à luz policromática. Este processo foi caracterizado como uma reação do tipo Foto-Fenton e foi descrita no esquema da Figura 1.16, Capítulo 1 desta Tese.

De acordo com Glaze [29] AOPs tem sido usados em processos de tratamento de água cujas condições de trabalho situam-se próximo das condições ambientes e nos quais é envolvida a geração de radicais hidroxilas em quantidade suficiente para uma efetiva purificação. O radical hidroxila é um poderoso, mas não seletivo, agente oxidante que atua muito rapidamente com a maioria dos compostos orgânicos [29,30]. Normalmente, esses compostos orgânicos estão solubilizados (ou dispersos) em meio aquoso. Mas permanece no ar uma questão importante: e quando o meio é orgânico? Nesse sentido, a reação de Fenton ainda carece de estudos. A reação de Fenton foi descoberta em 1881 quando Fenton publicou uma breve descrição das propriedades oxidantes de uma mistura de peróxido de hidrogênio e sais ferrosos [31]. Atualmente, sua aplicação é muito ampla, abrangendo desde tratamento de efluentes domésticos a industriais, sendo objeto de estudos tanto na área acadêmica quanto industrial. No entanto, os estudos envolvendo a reação de Fenton estão centrados, quase que na totalidade, em sistemas envolvendo o meio aquoso. Com respeito a tratamento de

resíduos poliméricos, principalmente blendas poliméricas, onde frequentemente o meio é não aquoso, esta reação ainda é pouco estudada. Neste sentido, nesta parte da Tese procurou-se elucidar alguns dos possíveis caminhos para aplicação desta reação a sistemas poliméricos, especificamente os constituídos de PCP e NR, em meio não aquoso.

3.1 Experimental

3.1.1 Materiais

Amostras de policloropreno comercial (PCP) usadas neste estudo foram gentilmente doadas pela Proquimil (Diadema, Brasil). $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ de grau analítico foi da marca Aldrich. Ambos foram usados sem prévia purificação. Tolueno, de grau analítico, é da marca Synth e foi usado após purificação por destilação. Borracha natural (*Hevea brasiliensis*) foi purificada por precipitação de solução de tolueno (3% m/v) em excesso de etanol e posterior filtração da solução em um funil de vidro sinterizado n° 1. O precipitado foi seco a temperatura ambiente e pressão reduzida. A amostra seca foi estocada na ausência de luz a $-4,0\text{ }^\circ\text{C}$ para prevenir oxidação. Uma luminária comercial equipada com uma lâmpada fluorescente de 9 W foi usada como fonte de luz policromática.

3.1.2 Estudo da degradação dos polímeros

Diversos fatores podem influenciar um processo de degradação química de um material polimérico. Neste sentido, a influência das variáveis Cp (concentração de polímero), T (temperatura) e L (presença ou ausência de luz policromática) na degradação da PCP/NR 50:50 (m/m) contendo $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foi investigada por meio de medidas de tempo de escoamento em um viscosímetro capilar do tipo Ubbelohde

(marca Cannon mod. 100/E534). O tempo de escoamento foi medido com um cronômetro digital com precisão de $\pm 0,01$ s e a temperatura controlada pelo uso de um banho termostaticado com precisão de $\pm 0,1$ °C. Medidas de tempo de escoamento foram realizadas de acordo com um planejamento fatorial completo do tipo 2^3 , gerando 8 (oito) diferentes condições experimentais. As variáveis Cp e T são quantitativas e foram estudadas em dois níveis (alto e baixo) cujos valores são dispostos na Tabela 3.1. A variável L é qualitativa e seu efeito na degradação de PCP/NR foi investigada em dois níveis: (+) para a exposição do sistema a luz policromática e (-) para a ausência dessa luz. A combinação das variáveis Cp, T e L, cada uma em dois níveis, renderam oito diferentes experimentos como disposto pela Tabela 3.1. Uma solução estoque 5% (m/v) de PCP/NR em tolueno foi preparada mantendo a proporção em massa 50:50 de cada componente polimérico. Para executar o experimento n.º 1, Tabela 3.2, em que todas as variáveis estão em seus níveis altos (+), 5,0 mL da solução polimérica foram transferidos para o viscosímetro e foram adicionados 5,0 mL de tolueno perfazendo um volume total de 10,0 mL. Esta solução foi homogeneizada no próprio viscosímetro. A solução de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foi preparada no momento do uso e a concentração final foi de 5% (m/v). Foi transferido 1,0 mL dessa solução à solução polimérica já acondicionada no viscosímetro. Após homogeneização, a iluminação foi acionada (tempo zero) e as medidas de tempo de escoamento tiveram início. As medidas foram realizadas entre intervalos constantes de 15 minutos, pelo período de 510 minutos. Para executar o experimento 8, Tabela 3.2, em que todas as variáveis estão em seus níveis baixos (-), foi utilizado 1,0 mL da solução polimérica e completado com tolueno, de modo a obter 10,0 mL de solução. Foi transferido 1,0 mL da solução de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, preparada momentos antes do uso, à solução polimérica já acondicionada no viscosímetro. O

volume final dentro do viscosímetro foi de 11,0 mL, sendo este volume mantido para todos os experimentos constantes da Tabela 3.2.

Tabela 3.1 – Valores utilizados nos dois níveis para as variáveis: concentração de polímero (Cp), Temperatura (T) e Luz policromática (L).

Variáveis	Nível baixo (-)	Nível alto (+)
Concentração de polímero (Cp)	4,5 mg/mL	22,7 mg/mL
Temperatura (T)	25,0 °C	50,0 °C
Luz policromática (L)	Ausente	Presente

Os softwares estatísticos Design Expert[®] e Statistica[®] 8 foram usados para analisar os resultados. Foram realizados experimentos complementares para investigar a influência da razão PCP/NR na cinética da reação. Para isso, foram preparadas soluções dos dois polímeros, PCP e NR, nas proporções 1:99, 10:90, 30:70, 50:50 e 70:30 (m/m) mantendo a concentração final da solução em 5% (m/v). Todos os experimentos complementares foram realizados a temperatura ambiente, T em nível (-) e com exposição à luz policromática, L em nível (+).

3.1.3 Espectroscopia na região do infravermelho

Em um tubo de ensaio, foram preparados 5 mL de uma solução de PCP/NR 50:50 (m/m) a 5% (m/v) em tolueno e ao abrigo da luz. A esta solução foram adicionados 5,0 mL de tolueno de modo a reproduzir as condições do experimento 3 do planejamento fatorial (vide Tabela 3.2). Após rápida agitação foi obtida uma solução homogênea. A solução de FeCl₃.6H₂O foi preparada no momento do uso, tal qual descrito no item 3.2.2. Exato 1,0 mL desta solução foi adicionado a um tubo de ensaio que estava parcialmente preenchido com a solução de PCP/NR. O tubo foi exposto à luz

policromática pelo período de uma semana, em constante agitação. Algumas gotas da solução resultante foram colhidas após dia 24 horas (um dia) e após 168 horas (uma semana) de reação. Nos dois casos, as gotas foram depositadas em placas de cristal de ZnSe polido. Os filmes foram obtidos por “*casting*” a pressão reduzida e temperatura ambiente e ausência de luz. Os espectros de FTIR destes filmes foram obtidos em um equipamento da marca Bomem modelo MB-100 para ambas as amostras. Espectro do filme de PCP/NR puro foi obtido em procedimento similar e foi usado como controle.

Tabela 3.2 – Planejamento fatorial completo do tipo 2^3 para as variáveis Cp, T e L, nos níveis altos e baixos.

Experimento	Variáveis		
	Cp	T	L
1	+	+	+
2	-	+	+
3	+	-	+
4	-	-	+
5	+	+	-
6	-	+	-
7	+	-	-
8	-	-	-

3.1.4 Análise termogravimétrica (TGA)

Foi preparada uma solução de PCP/NR 50:50 (m/m) a 2,5% (m/v) em tolueno e esta foi mantida na ausência de luz. Exato 1,0 mL da solução de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a 5 % (m/v), preparada no momento do uso, foi adicionada em um tubo de ensaio contendo 10 mL da solução de PCP/NR previamente preparada. Este tubo foi então exposto à luz policromática e mantido em agitação constante. Após uma semana de exposição esta solução foi depositada em uma placa de Petri. Ao final de quatro dias, na ausência de

luz, foi obtido um filme por “*casting*”. Usando um procedimento similar, porém sem a adição da solução de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, foi obtido um filme de PCP/NR 50:50 (m/m) e usado como controle. Foram realizadas análises termogravimétricas dos filmes (amostras e controle) usando um equipamento marca Shimadzu modelo TGA-50. As análises foram realizadas em um intervalo de 25-550 °C, com taxa de aquecimento de 5 °C min^{-1} em atmosfera de N_2 (fluxo de $\text{N}_2 = 10 \text{ mL min}^{-1}$).

3.1.5 Análise dos resíduos da reação de degradação por meio de CG-MS

Usando tolueno como solvente, foi preparada uma solução de PCP/NR 50:50 (m/m) contendo 2,3 % (m/v) em polímero e 0,45 % (m/v) em $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. A solução foi exposta à luz policromática por 48 horas a temperatura ambiente, sob agitação constante. Com o auxílio de uma microsseringa, um volume apropriado desta solução foi injetado no cromatógrafo gasoso Shimadzu, acoplado ao espectrômetro de massas equipado com detector modelo QP2000A, possuindo coluna capilar de 60 m de extensão por 0,25 mm de diâmetro, modelo SE-30 e revestida com poli(dimetil siloxano). A temperatura do injetor foi mantida a 80 °C e a coluna foi programada para permanecer a 40 °C por 6 minutos e então sua temperatura foi elevada para 150 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1} . Hélio foi usado com gás de arraste a uma vazão de 30 mL min^{-1} .

3.1.6 Análises por meio de ^1H RMN

Em um pequeno tubo de ensaio foram colocadas 20 mg de PCP e 20 mg de NR e preenchido com 0,7 mL de THF- d_8 . O tubo, hermeticamente fechado, contendo esses materiais foi agitado magneticamente pelo período de 24 horas. A solução obtida foi

transferida para um tubo de RMN com diâmetro de 5 mm. Foi obtido espectro de hidrogênio desta mistura usando um espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) marca Varian 2000, modelo Mercury Plus BB, operando a 300 MHz. Uma quantidade (menor que 0,1 mg, na forma sólida) de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foi adicionada no tubo. O tubo foi exposto à luz policromática por 120 horas. Espectros de RMN foram obtidos em intervalos de 24 horas.

3.1.7 Avaliação visual do estado de oxidação do Ferro em solução.

A avaliação do estado oxidativo do cloreto de ferro hexa-hidratado em solução foi feita de forma visual. Foi preparada uma solução usando as condições experimentais descritas para o experimento 3 do planejamento fatorial (Tabela 3.2). A solução foi preparada em um tubo de ensaio e exposta à luz pelo período de 7 dias. Foram obtidas fotografias do sistema, logo após a solução de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ter sido adicionada à solução da blenda polimérica; a segunda após três dias de reação; e a terceira após 7 dias de reação.

3.2 Resultados e discussões

3.2.1 Medidas de tempo de escoamento em função do tempo de reação

Em geral, soluções poliméricas apresentam maior viscosidade do que soluções de compostos de baixa massa molar quando as concentrações são comparáveis. A maior viscosidade das soluções poliméricas origina-se da fricção e, principalmente, do entrelaçamento dos segmentos das cadeias poliméricas. A grande fricção e o aumento do entrelaçamento causam aumento na resistência ao fluxo e, conseqüentemente, da viscosidade. Se as cadeias do polímero tornam-se menores por processo de degradação,

por exemplo, há redução dos entrelaçamentos poliméricos e ocorrerá decréscimo na viscosidade [32]. Conseqüentemente, a redução na viscosidade de uma solução polimérica, mantida à temperatura constante e na ausência de fenômenos de agregação, deve estar diretamente relacionada à degradação das cadeias poliméricas [25-28,32]. Neste sentido, curvas de tempo normalizado de escoamento como função do tempo de reação para blenda PCP/NR 50:50 (m/m) contendo $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em solução de tolueno, como as apresentadas na Figura 3.1, podem ser associadas à degradação dos polímeros (do PCP, da NR, ou de ambos). O sistema permaneceu homogêneo durante todo o experimento e não foram observados fenômenos de agregação. A Tabela 3.2 descreve as condições experimentais usadas nos oito experimentos cujos resultados são apresentados na Figura 3.1. Os tempos de escoamento apresentados na Figura 3.1 foram normalizados usando a equação

$$t_{R,t} = \frac{t_t}{t_{t=0}} \quad (3.1)$$

onde $t_{t=0}$ é o tempo de escoamento inicial, $t=0$ é o momento quando a solução de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ é adicionada à solução polimérica (PCP/NR) 50:50 (m/m) já previamente acomodada no viscosímetro. t_t e $t_{R,t}$ são, respectivamente, o tempo de escoamento medido no tempo t e o tempo normalizado de escoamento obtido de acordo com a Equação 3.1.

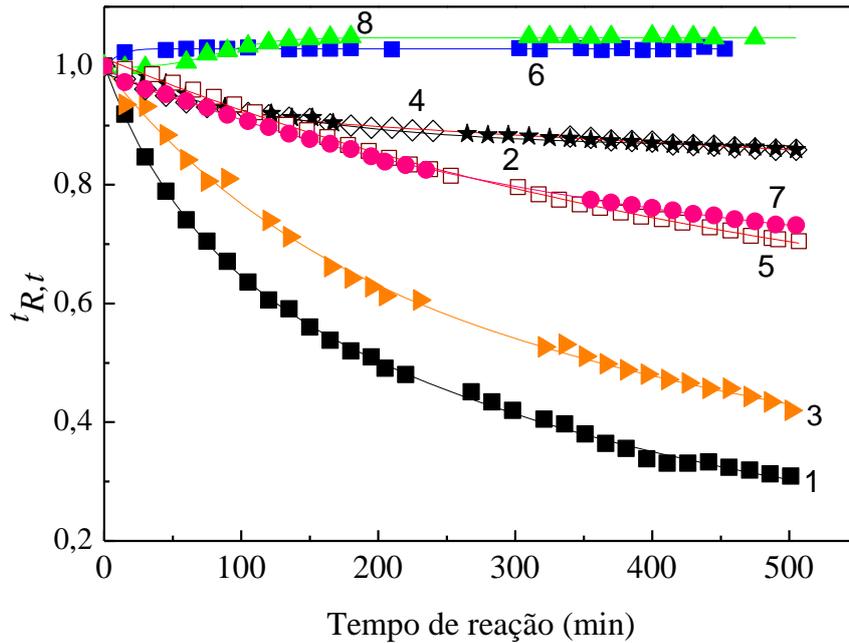


Figura 3.1 – Tempo normalizado de escoamento como função do tempo de reação para os oito diferentes experimentos obtidos do planejamento fatorial (Tabela 3.2), para blenda de PCP/NR 50:50 (m/m).

O decréscimo de $t_{R,t}$ com o aumento do tempo de reação foi correlacionado com a extensão da degradação das cadeias poliméricas. Para um tempo de reação $t=0$ o valor de $t_{R,t}$ é 1 e, exceto para as curvas 6 e 8, este decresce gradualmente com o aumento do tempo de reação, conforme curvas apresentadas na Figura 3.1.

A resposta para cada um dos oito experimentos da Tabela 3.2 foi baseada no tempo normalizado de escoamento observado em 510 minutos ($t_{R,510}$). Os valores obtidos para esta resposta para os oitos experimentos são apresentados na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Oito diferentes condições experimentais obtidas pela combinação das variáveis Cp, T e L nos níveis alto (+) e baixo (-) e os respectivos valores de $t_{R,510}$.

Experimento	Variáveis			Resposta ($t_{R,510}$)
	Cp	T	L	
1	+	+	+	0,32
2	-	+	+	0,70
3	+	-	+	0,43
4	-	-	+	0,73
5	+	+	-	0,86
6	-	+	-	1,00
7	+	-	-	0,86
8	-	-	-	1,00

As influências das variáveis Cp, T e L foram analisadas à luz de um planejamento fatorial do tipo 2^3 usando como resposta o tempo normalizado de escoamento para 510 min de reação ($t_{R,510}$). Na Tabela 3.4 são apresentados os valores dos efeitos principais para as variáveis Cp, T, L e suas interações.

Tabela 3.4 – Contribuição percentual individual e combinada das variáveis Cp, T e L para o processo de degradação, baseado na resposta os valores de $t_{R,510}$, e respectiva avaliação com respeito às significâncias estatísticas.

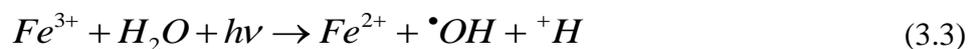
Variável	Valor do Efeito	Soma de quadrados	% Contribuição
Cp	$-2,5 \times 10^{-1}$	$1,3 \times 10^{-1}$	27,63
T	$-3,7 \times 10^{-2}$	$2,8 \times 10^{-3}$	0,59
L	$-4,0 \times 10^{-1}$	$3,2 \times 10^{-1}$	68,06
Cp x T	$-1,7 \times 10^{-2}$	$6,0 \times 10^{-4}$	0,13
Cp x L	$-8,4 \times 10^{-2}$	$1,4 \times 10^{-2}$	2,98
T x L	$-3,1 \times 10^{-2}$	$2,0 \times 10^{-3}$	0,40
Cp x T x L	$-2,2 \times 10^{-2}$	$9,4 \times 10^{-4}$	0,19

Os dados na Tabela 3.4 mostram uma forte influência da exposição à luz policromática (variável L) a qual é responsável por 67,7% da informação estatística do processo de degradação de PCP/NR 50:50 (m/m); seguido da variável Cp a qual é responsável por 26,3 %. Baseado na resposta de $t_{R,510}$, a mudança na temperatura de 25,0 para 50,0 °C não foi considerada significativa para o processo a degradação. A degradação da blenda ocorre na ausência de luz quando Cp está no seu nível (+) (compare os experimentos 7 com 8; e 5 com 6), mas o efeito de Cp é bem menor que o efeito da exposição à luz (compare os experimentos 4 com 8; e 2 com 6). Foi observado ainda um decréscimo significativo, embora pequeno, na curva de $t_{R,t}$ versus t nos experimentos 2 e 4 (baixa concentração de polímero e exposição a luz). Assim, mesmo quando Cp está em nível (-) a exposição à luz é suficiente para induzir a ocorrência da reação.

De acordo com os dados publicados por Dragunski *et al.* [26] e Curti *et al.* [27], *cis*-poliisopreno e NR degradam facilmente na presença de FeCl₃ e o fenômeno ocorre de modo independente da presença de luz. Ainda, de acordo com Dragunski *et al.* [26] a habilidade do FeCl₃ gerar radicais livres à temperatura ambiente é menor do que a habilidade de atuar como ácido de Lewis. FeCl₃ é higroscópico e pode gerar prótons em presença de traços de água [33] como descrito pela reação



neste caso, os prótons poderiam reagir com a dupla ligação do PCP, independentemente da exposição à luz. De acordo com dados da literatura [34-38] a reação (3.2) condicionada as condições do meio (pH e luminosidade, por exemplo) pode ser substituída pela reação (3.3) reação tipo Foto-Fenton.



Freitas *et al.* [28] demonstraram que a reação 3.3 é a responsável pela degradação de policloropreno em presença de luz policromática ($h\nu$). Delor *et al.* [39] verificaram que a exposição de PCP a radiação UV ($\lambda < 300$ nm) é importante para formação de radicais os quais promovem a fotodegradação do polímero. Freitas *et al.* [28] verificaram ainda que, em solução, somente a exposição do polímero à luz, quando Cp é mantido em nível (+) não ocasiona degradação do PCP. Lemaire *et al.* [40] estudando a fotodegradação de poliisopreno verificou que este se degrada quando exposto à radiação com $\lambda > 300$ nm. Ainda, de acordo com este estudo, a abstração do hidrogênio alílico é provavelmente o principal mecanismo de oxidação. As curvas apresentadas na Figura 3.1 são referentes à blenda PCP/NR na proporção 50:50 (m/m). Considerando que no estudo cujos dados são apresentados na Fig. 3.1 foi usada uma fonte de luz policromática, a qual é revestida com um sistema protetor impedindo a emissão de radiação UV, portanto dessas curvas não é possível avaliar a contribuição de cada componente para o processo de degradação ou mesmo decidir qual dos polímeros, se não ambos, é degradado. Porém é fácil ver na Figura 3.1 que o processo de degradação é mais intenso nos experimentos 1 e 3 do que nos outros seis experimentos. Também é claro que nos experimentos 6 e 8 não há decréscimo efetivo no tempo de escoamento para PCP/NR (as variações estão dentro do erro da medida). Então, nas condições usadas nos experimentos 6 e 8 tanto o PCP quanto a NR não se degradaram no período de 510 minutos. Na curva referente ao experimento 1, mostrado na Figura 3.1, as variáveis Cp, T e L foram mantidas no nível (+) enquanto na curva 8 tais variáveis foram mantidas no nível (-). O perfil da curva de $t_{R,t}$ versus t é análogo ao reportado em trabalhos já publicados por nosso laboratório [27,28]. Nestes trabalhos foi verificado que NR pode ser degradada em solução somente na presença de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (termo-dependente) e que o PCP pode ser degradado em solução contendo $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

se exposto à luz policromática (Foto-Fenton). No segundo caso, a reação foi caracterizada como sendo do tipo Foto-Fenton e a influência da luz foi quantificada por meio de um planejamento fatorial, similarmente como o realizado nesta Tese. Então, o efeito da variável luz (L) na degradação de PCP e PCP/NR pode ser comparado, mesmo porque em trabalhos anteriores [28] e nesta Tese, foi usado o mesmo PCP e as concentrações das solução são similares. No processo de degradação de PCP, investigado no trabalho anterior [28], a variável luz (L) foi responsável por 91,4 %, porém neste trabalho a contribuição dessa variável para a blenda PCP/NR 50:50 (m/m) decai a 67,7%. Então é possível inferir que a importância da variável luz na degradação da blenda é menor do que para a solução contendo apenas PCP e $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em tolueno. Isto indica que o decréscimo no tempo de escoamento nos experimentos 1 e 3 é, parcialmente, devido à concomitante degradação da NR. Isto poderia explicar a grande diferença entre um sistema exposto e um não exposto (compare as curvas 1 com 5; e 3 com 7). Isto sugere que a reação de degradação desta blenda é mais foto- do que termo-dependente na faixa de 25,0-50,0 °C. Na Figura 3.2 são apresentadas as superfícies de resposta para o planejamento fatorial descrito nas Tabelas 3.2 e 3.3, enquanto que na a Tabela 3.5 são apresentados os dados de ANOVA e o respectivo modelo para aquele planejamento fatorial. Foi verificado que a variável T (temperatura) não é significativa e por isso não foi incorporada ao modelo. Como esperado, as variáveis Cp e L e suas interações o são e estão incorporadas ao modelo. Baseado em um modelo de primeira ordem e de acordo com os dados da Tabela 3.5, os valores de $t_{R,t}$ podem ser predito num intervalo de confiança de 95% pelo uso da equação

$$T_{R,t} = 0,75 - 0,13 * Cp - 0,019 * T - 0,20 * L - 0,042 * CpL \quad (3.4)$$

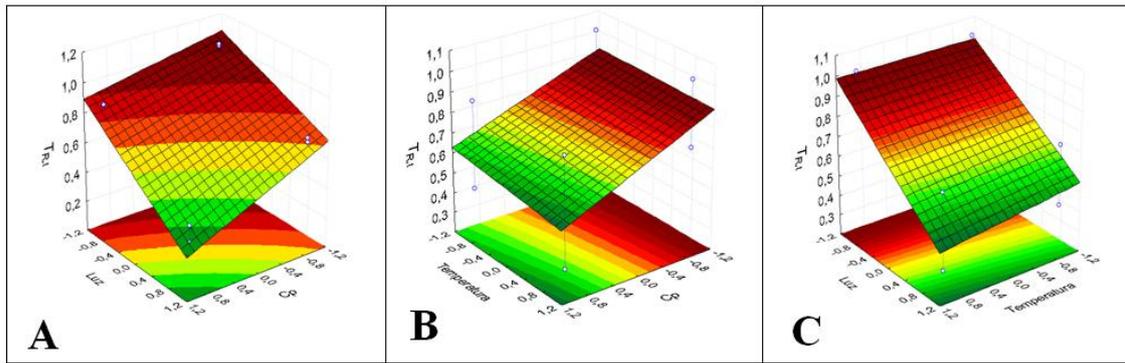


Figura 3.2 – Superfícies de resposta obtidas do planejamento fatorial do tipo 2^3 para a combinação das variáveis concentração de polímero (Cp), Temperatura (T) e luz (L) tendo $T_{R,510}$ como resposta : Figuras Cp x Luz (A); T x Cp (B) e L x T (C).

Tabela 3.5 – Análise de variância (ANOVA) obtida do planejamento fatorial 2^3 .

Modelo	Soma de quadrados	Grau de liberdade	Média quadrática	Valor F	p-valor
Modelo	$4,7 \times 10^{-1}$	4	$1,2 \times 10^{-1}$	100,70	$1,6 \times 10^{-3}$
Cp	$1,3 \times 10^{-1}$	1	$1,3 \times 10^{-1}$	112,13	$1,8 \times 10^{-3}$
T	$2,8 \times 10^{-3}$	1	$2,8 \times 10^{-3}$	2,39	$2,2 \times 10^{-1}$
L	$3,3 \times 10^{-1}$	1	$3,3 \times 10^{-1}$	276,18	$5,0 \times 10^{-4}$
Cp x L	$1,4 \times 10^{-2}$	1	$1,4 \times 10^{-2}$	12,09	$4,0 \times 10^{-2}$
Residual	$3,5 \times 10^{-3}$	3	$1,2 \times 10^{-3}$		
Correl Total	$4,8 \times 10^{-1}$	7			
Modelo:			$0,75 - 0,13 * Cp - 0,019 * T - 0,20 * L - 0,042 * CpL$		
Desvio padrão			R²	Média	
$3,4 \times 10^{-2}$			0,99	0,75	

3.2.2 Influências da razão PCP/NR e massa molar de NR na blenda

Algumas observações interessantes acerca deste trabalho são apresentadas na Figura 3.3 onde estão representadas curvas de tempo normalizado de escoamento com função do tempo de reação para diferentes blends de PCP/NR. Nestes experimentos os parâmetros C_p , T e L tiveram os valores fixados tal qual aqueles usados no experimento 3 do planejamento fatorial (vide Tabela 3.2). Por meio destas curvas foi possível verificar que o decréscimo no tempo de escoamento é muito menor para NR do que para PCP. Outro resultado interessante é que o decréscimo no tempo de escoamento é mais intenso para blends de PCP/NR do que para as soluções dos polímeros PCP e NR. Por exemplo, o valor de $t_{R,510}$ decaiu a 0,12 para a solução da blenda PCP/NR 10:90 (m/m) enquanto este parâmetro decaiu para 0,32 para solução de PCP.

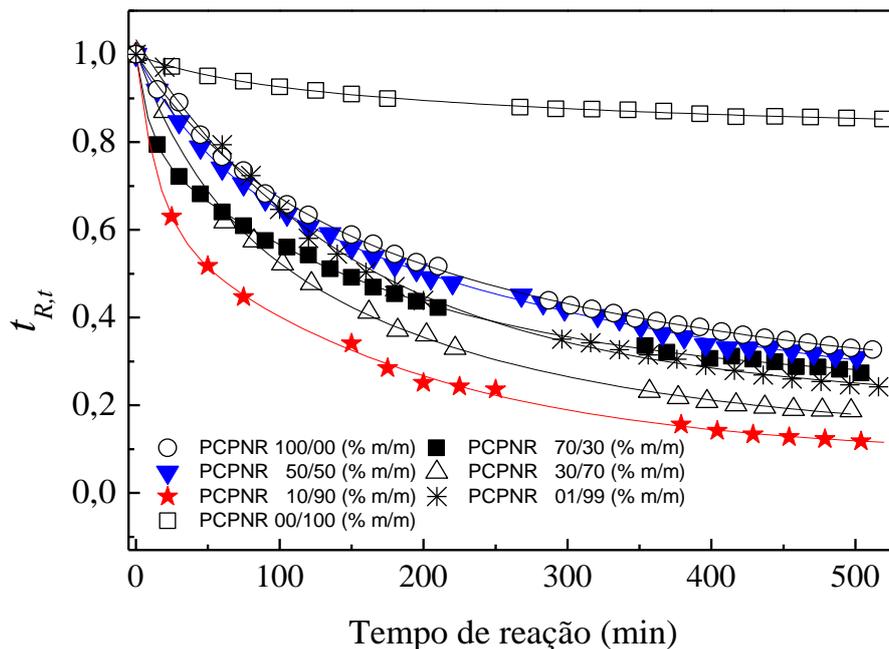


Figura 3.3 – Curvas de tempo normalizado de escoamento como função do tempo de reação para diferentes razões de PCP e NR na blenda PCP/NR contendo $FeCl_3 \cdot 6H_2O$.

Outra característica muito interessante nas curvas da Fig. 3.3 é que uma pequena quantidade de PCP na solução da blenda PCP/NR 1:99 (m/m) é suficiente para reduzir o

valor de $t_{R,510}$ para 0,23, que é um valor muito menor do que o observado para solução de NR nas mesmas condições. Pode ser inferido que, assim como o sistema PCP- $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, o PCP da blenda PCP/NR é degradado por processo Foto-Fenton e pode ser inferido também que os resíduos oriundos neste processo contribuem no processo de degradação de NR. Assim, este é um resultado importante abrindo margem para exploração da adição de PCP e $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à NR, mesmo em pequenas quantidades, se o objetivo é induzir a degradação de NR.

3.2.3 Influência da massa molar da borracha isoprênica

Na Figura 3.4 são apresentados dados de tempo normalizado de escoamento para duas soluções de blendas de PCP/NR 50/50 (m/m) cuja diferença está unicamente nas massas molares da NR, sendo que foi usado um poliisopreno sintético (*cis*-Poliisopreno (Aldrich, 18,214-1) com massa molar $M_v = 1 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$, para comparação. De acordo com os dados de tempo de escoamento, foi inferido que os fragmentos gerados no processo de degradação de PCP influenciam no processo de degradação da NR (observe Figura 3.3). Desta forma, foi concluído que uma pequena quantidade de PCP em NR pode acelerar o processo de degradação de NR. Se esta hipótese estiver correta, para NR com menores massas molares deveria haver um aumento na eficiência do processo de degradação e o tempo normalizado de escoamento deveria decair mais rápido quando esta NR contiver quantidades fixas de PCP, uma vez que o número de unidades monoméricas por cadeia no PCP é o mesmo, porém na NR de massa molar menor este número diminuiria. Na Figura 3.4 é possível verificar que quando a massa de NR foi diminuída de uma ordem de grandeza houve um aumento na eficiência do processo de degradação. Esse aumento foi quantificado e apurou-se que

foi, ao final da reação, de 20% maior. Isto demonstra que há uma influência direta da massa molar dos constituintes no processo de degradação.

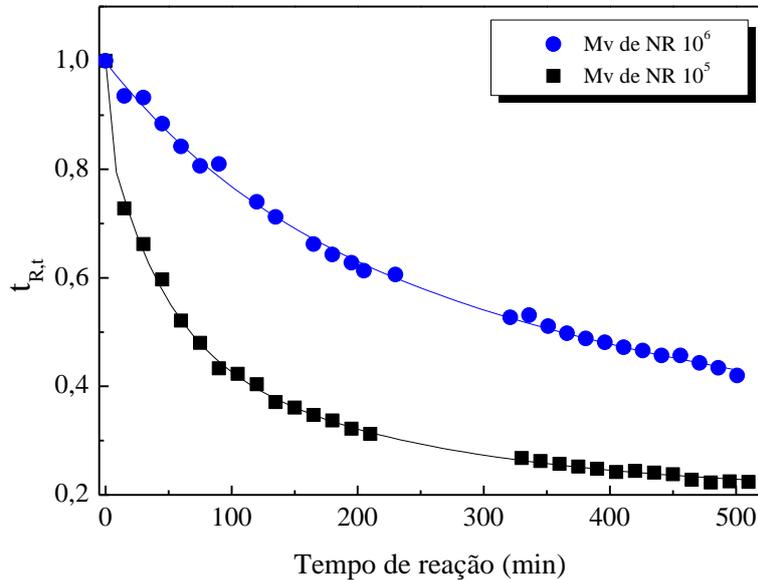


Figura 3.4 – Tempo de escoamento em função do tempo de reação para soluções de PCP/NR 50:50 (m/m) contendo $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. NR com diferentes massas molares.

3.2.4 Avaliação da cinética de reação para a degradação de blendas de PCP/NR

A velocidade de uma reação química é definida como a mudança na concentração de um reagente ou produto por unidade de tempo [41-43]. Diferentes modelos matemáticos são propostos para descrever a velocidade de uma reação [41-43]. A ordem de uma reação é definida como a soma dos expoentes que aparecem na expressão que descreve a velocidade de uma reação química. Os modelos matemáticos que descrevem reações de ordens superiores tendem a ser mais complexos [44].

Neste estudo, a concentração dos produtos não aparece na lei de velocidade por que o processo é estudado em condições na qual a reação reversa não contribui para velocidade total. A cinética de reação foi estudada pelo método integral. Assim, neste

estudo foram testados dois modelos cinéticos, um de primeira e um de segunda ordem. Modelos de ordem zero e de terceira ordem ou de ordens intermediárias não foram contemplados neste estudo.

A velocidade de uma reação de primeira ordem pode ser expressa sob a forma de uma equação diferencial

$$-\frac{dA}{dt} = kA \quad (3.5)$$

onde $-\frac{dA}{dt}$ é a velocidade de desaparecimento do reagente A, k é uma constante e A é a concentração do componente A. Esta equação diferencial pode ser rearranjada e integrada obtendo-se

$$\int_{A_0}^A \frac{dA}{A} = -k \int_0^t dt = \ln\left(\frac{A}{A_0}\right) = -kt \quad (3.6)$$

Tomando A_0 como a concentração inicial do componente A, $(A_0 - x)$ como a concentração remanescente de A no tempo t , e k como a constante de velocidade, a equação 3.6 pode ser reescrita como

$$\ln\left(\frac{1}{(A_0 - x)}\right) = -kt \quad (3.7)$$

Por analogia, neste trabalho as seguintes relações foram usadas: A_0 é equivalente a 1,0; o valor de x para o tempo t é equivalente a $(1 - t_{R,t})$ e o valor de $(A_0 - x)$ é equivalente a $t_{R,t}$, então a equação 3.7 pode ser reescrita como

$$\ln\left(\frac{1}{t_{R,t}}\right) = kt \quad (3.8)$$

O modelo cinético de primeira ordem foi testado usando os tempos normalizados de escoamento obtidos nos experimentos do planejamento fatorial e os resultados são apresentados nas Figuras 3.5 (exp.1 e 3) e 3.6 (exp. 2 e de 4 a 8).

O modelo para cinética de segunda ordem foi obtido pela resolução de uma diferencial similar à equação 3.5, porém de ordem 2

$$\frac{dA}{dt} = -kA^2 \quad (3.9)$$

Integrando a equação diferencial (3.9) tem-se

$$-kt = \frac{1}{A} - \frac{1}{A_0} \quad (3.10)$$

Considerando a mesma analogia aplicada na dedução do modelo cinético de primeira ordem, tem-se

$$kt = \frac{x}{A_0(A_0 - x)} \quad (3.11)$$

Aqui foram empregadas considerações similares às utilizadas para o modelo cinético de primeira ordem. Assim, essa equação assume a forma

$$kt = \frac{(1 - t_{R,t})}{t_{R,t}} \quad (3.12)$$

A aplicação desta equação aos dados já apresentados na Figura 3.1 produz as curvas mostradas na Figura 3.7.

Neste trabalho, a cinética de reação foi estudada baseada em medidas de tempo de normalizado de escoamento em um viscosímetro capilar. O uso desse instrumento tem algumas restrições e, portanto, as seguintes considerações precisam ser feitas: a tensão de cisalhamento é um tipo de tensão gerada por forças aplicadas em sentidos opostos,

porém em direções semelhantes no material analisado. Dessa forma, a presença de entrelaçamentos e sua contribuição, em solução, para o tempo de escoamento não serão consideradas. Como já demonstrado pelo estudo do processo de degradação, a temperatura não tem contribuição significativa para o processo de degradação. Dessa forma, esta variável não foi computada no estudo cinético. Como nesta avaliação cinética o objeto de estudo é o tempo de escoamento, cabe aqui mais uma consideração: se o processo de degradação ocorre em solução e na ausência de fenômenos de agregação, o tempo de escoamento deverá ser proporcional à massa molar do polímero [25-28,32]. Então, o decréscimo no valor de $t_{R,t}$ com a evolução da reação equivale à extensão da degradação.

Os resultados da aplicação da equação 3.8 (modelo de primeira ordem) aos dados da Figura 3.1 são apresentados nas Figuras 3.5 e 3.6, enquanto que os resultados obtidos ao aplicar a equação 3.12 (modelo de segunda ordem) aos mesmos dados da Figura 3.1 são apresentados nas Figuras 3.7 e 3.8.

Foi verificado que, independentemente da condição experimental utilizada (vide planejamento fatorial, Tabelas 3.2 e 3.3), as curvas da Figura 3.5 e 3.6 não apresentam ajuste linear quando os dados são tratados de acordo com a equação (3.8). Por outro lado, os resultados obtidos quando este mesmo conjunto de dados é tratado usando a Equação (3.12) são apresentados nas Figuras 3.7 e 3.8. Como pode ser observado na Figura 3.13 quando a variável C_p está no nível alto e o sistema é exposto à luz (experimentos 1 e 3, Tabelas 3.2 e 3.3), os respectivos dados de tempo de escoamento tratados à luz da equação 3.12, e plotados como função do tempo de reação, se ajustam a uma reta e podem ser representados por um modelo linear (Figura 3.7). Isto é um indicativo de que os processos de degradação que ocorrem nos experimentos 1 e 3 podem ser descritos por um modelo de cinética de segunda ordem em relação a C_p .

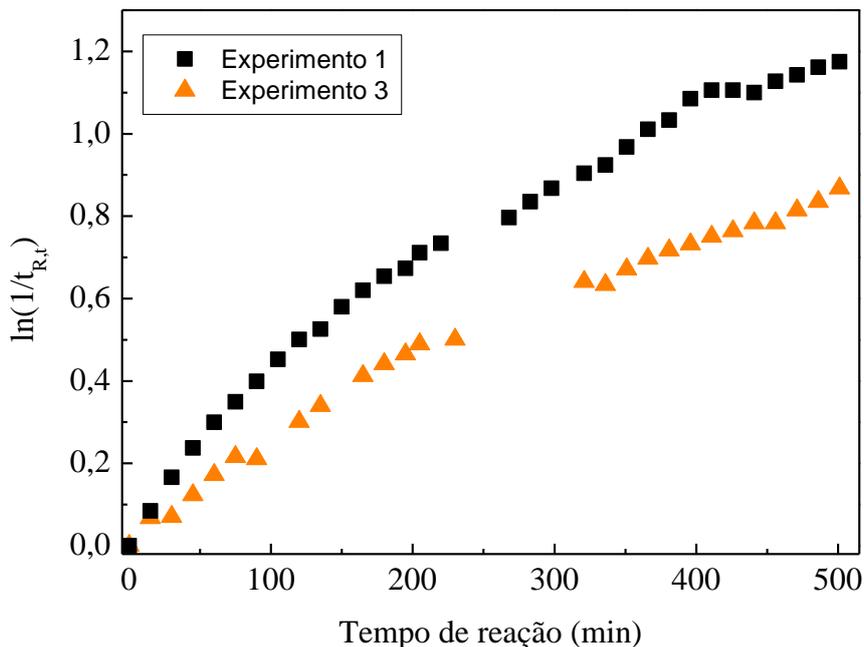


Figura 3.5 – Curvas, em função do tempo de reação, obtidas quando os tempos normalizados de escoamento são tratados com a Equação 3.8. Dados relativos aos experimentos 1 e 3 do planejamento fatorial (Tabelas 3.2 e 3.3).

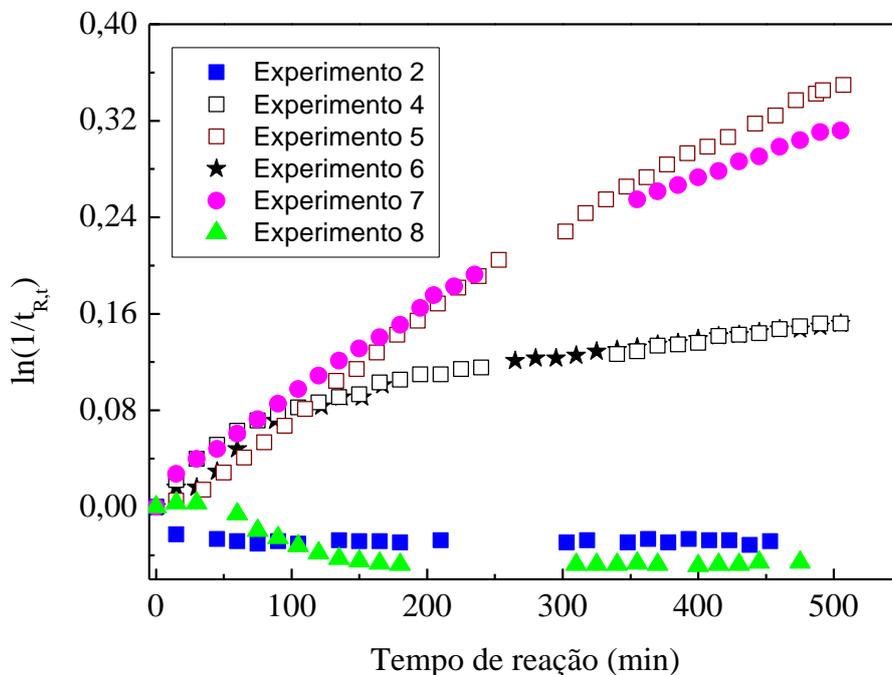


Figura 3.6 – Curvas, em função do tempo de reação, obtidas quando os tempos normalizados de escoamento são tratados com a Equação 3.8. Dados relativos aos experimentos 2 e 4-8 do planejamento fatorial (Tabelas 3.2 e 3.3).

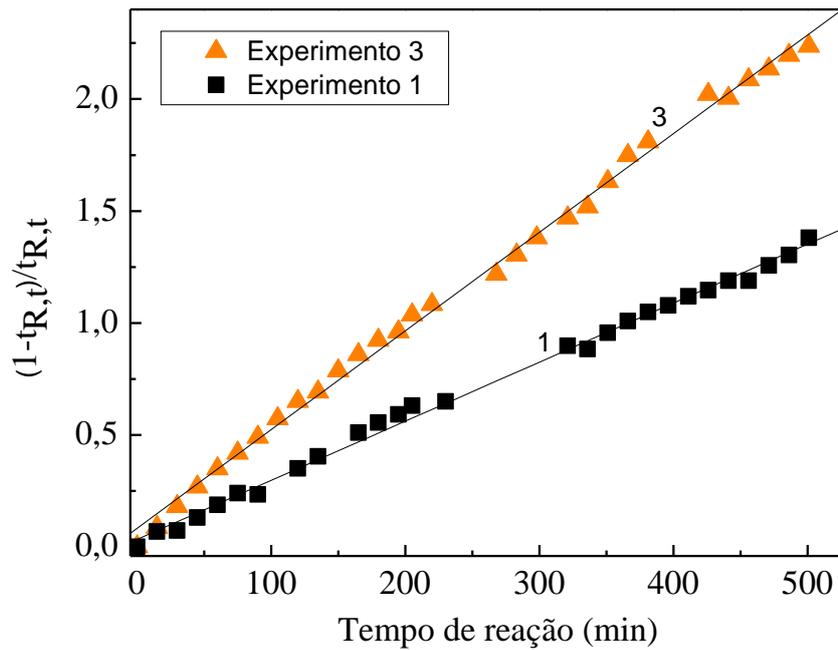


Figura 3.7 – Curvas, em função do tempo de reação, obtidas quando os tempos normalizados de escoamento são tratados com a Equação 3.12. Dados relativos aos experimentos 1 e 3 do planejamento fatorial (Tabelas 3.2 e 3.3).

A Figura 3.8 apresenta as curvas obtidas quando os tempos normalizados de escoamento dos experimentos 2, 4, 5, 6, 7 e 8 (Tabelas 3.2 e 3.3), utilizando soluções da blenda PCP/NR na razão fixa de 50:50 (m/m), são tratados de acordo com Equação 3.12. É observado que quando estes dados de tempo normalizado de escoamento são tratados usando a Equação 3.12, não é obtido um ajuste linear para qualquer um daqueles experimentos. Com já descrito em um trabalho anterior, desenvolvido por Freitas *et al.* [12], a degradação de PCP em presença de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e exposto a luz policromática ocorre segundo cinética de segunda ordem quando as variáveis Cp e L estão no nível alto. Então os resultados apresentados nas Figuras 3.7 e 3.8 estão em concordância com os observados por Freitas *et al.* [12].

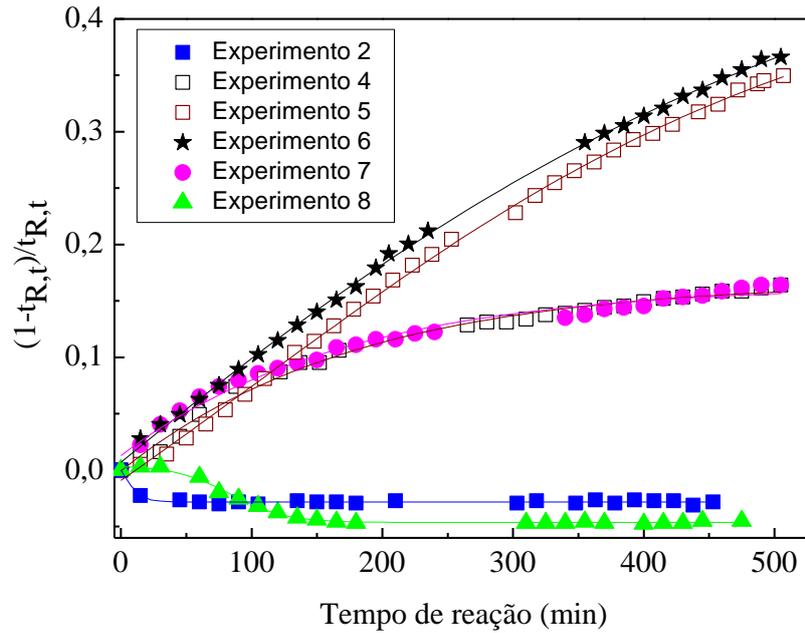


Figura 3.8 – Curvas, em função do tempo de reação, obtidas quando os tempos normalizados de escoamento são tratados com a Equação 3.12. Dados relativos aos experimentos 2, 4, 5, 6, 7 e 8 do planejamento fatorial (Tabelas 3.2 e 3.3).

Ainda, foi possível verificar que se os dados de tempo normalizado de escoamento apresentados na Figura 3.3 são tratados à luz da equação 3.12, os resultados obtidos podem ser ajustados pelo modelo linear, como apresentado na Figura 3.9. Desta forma, ainda que a proporção entre os componentes da blenda não seja 50:50 (m/m), os processos de degradação podem ser descritos por um modelo de cinética de segunda ordem em relação a C_p .

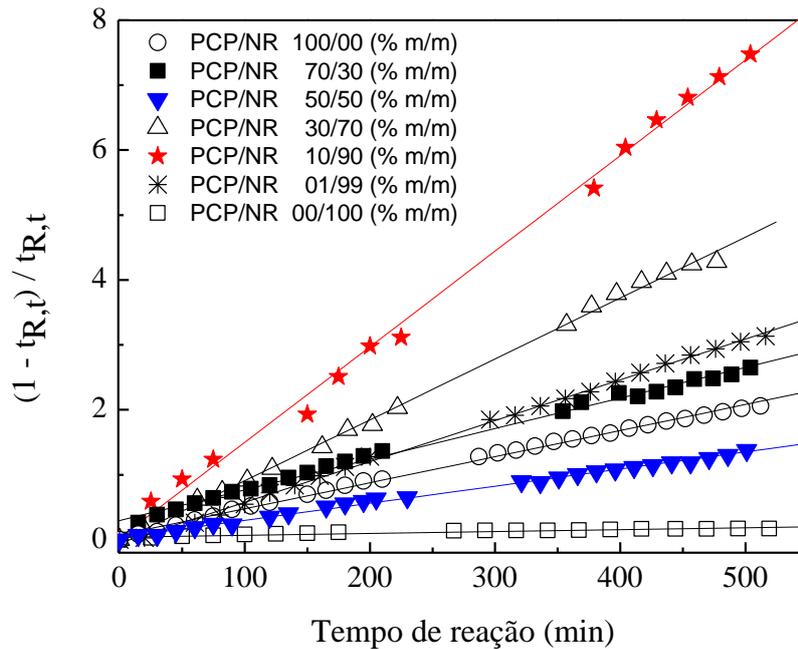


Figura 3.9 – Curvas, em função do tempo de reação, obtidas quando os tempos normalizados de escoamento são tratados com a Equação 3.12. Dados relativos aos experimentos cujas curvas são descritas na Figura 3.3.

Devido à contribuição dos entrelaçamentos, que ocorrem entre as cadeias poliméricas, aos dados de tempo de escoamento, como já discutido em trabalhos anteriores [12,27,28], a inclinação de cada curva das Figuras 3.7 e 3.9 pode ser associada a uma constante aparente de velocidade. Então, a reação de degradação na blenda PCP/NR com $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ na presença de luz é mais rápida do que para os componentes poliméricos não misturados (vide na Fig. 3.9). Como as curvas apresentadas na Figura 3.5 não são lineares, isto significa que o efeito de entrelaçamento não é o maior contribuinte para o ajuste do modelo linear aos dados de tempo de escoamento tratados segundo a Equação 3.12. Ainda, é possível verificar na Figura 3.9 que o processo de degradação de PCP/NR obedece a uma equação cinética de segunda ordem, indiferente da proporção dos constituintes da blenda polimérica. Foi verificado que, do ponto de vista cinético, a proporção entre componentes PCP e NR na

blenda não altera a ordem de reação (observe a Figura 3.9) desde que seja mantida a concentração 2,5% (m/v) em solução, Cp em nível (+). Porém, quando a massa molar de NR é reduzida de uma ordem de grandeza e os dados são tratados segundo a cinética de primeira e de segunda ordens, a linearidade não mais é verificada, em qualquer das duas situações, como mostrado na Figura 3.10. Este resultado aponta para uma dependência modelo cinético para com a massa de NR na blenda.

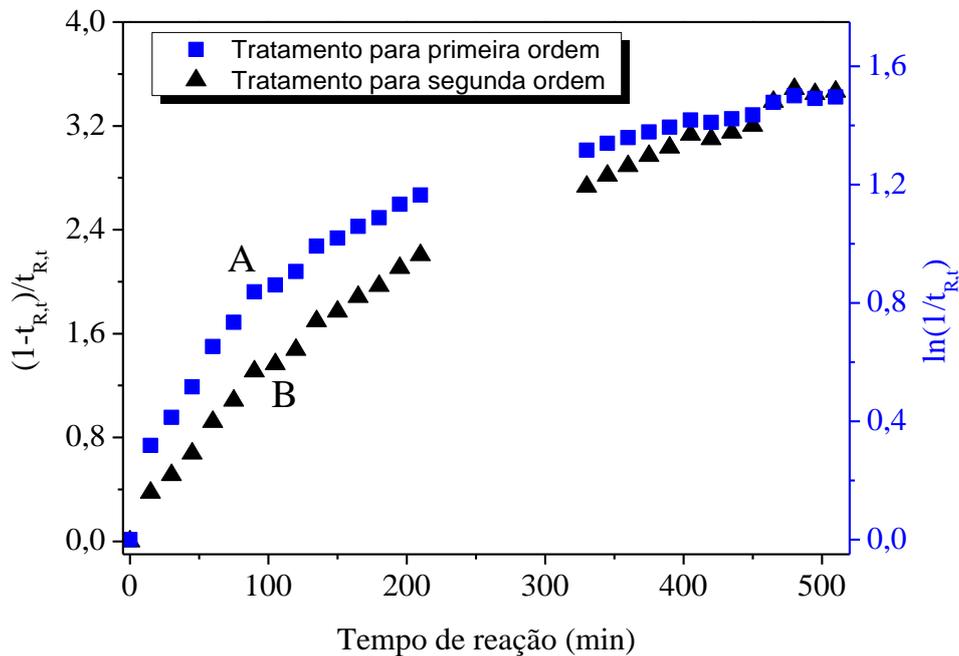


Figura 3.10 – Curvas, em função do tempo de reação, obtidas quando os tempos normalizados de escoamento são tratados com as Equações 3.8 e 3.12. Dados relativos aos experimentos cujas curvas são descritas na Figura 3.4.

3.2.5 FTIR

O processo de degradação também foi monitorado por meio de análises espectroscópicas de FTIR em filmes de PCP/NR 50:50 (m/m) na presença de FeCl₃.6H₂O, como apresentado na Figura 3.11. Os filmes foram obtidos em três diferentes condições: A) filme obtido de solução da blenda isenta de FeCl₃.6H₂O; B) filmes de solução da blenda PCP/NR contendo FeCl₃.6H₂O e exposta à luz por 24

horas; e C) filmes de solução da blenda PCP/NR contendo $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e exposta a luz por 1 semana. O espectro (A) da Fig. 3.11 apresenta algumas bandas características de ambos os polímeros tais como estiramento C=C em 1660 cm^{-1} , múltiplas bandas de deformação e estiramentos relativos às ligações C-H, C-C em (cm^{-1}): ~ 1445 , 1431 , 1303 , 1202 , 1118 e 1001 ; e também a banda que aparece em 2960 cm^{-1} atribuído ao estiramento assimétrico do grupo $-\text{CH}_3$ [45,46]. Duas outras bandas foram observadas em 814 e 580 cm^{-1} que são relativas ao estiramento e deformação do grupo C-Cl. Uma banda fraca, observada em 2754 cm^{-1} , é devida ao harmônico presente no espectro FTIR da borracha natural ($2 \times 1377 \text{ cm}^{-1}$) e portanto, não foi atribuído à presença de grupos aldeído, visto que esta banda foi também observada antes da irradiação [47]. Estas atribuições foram feitas baseadas nos trabalho de Celina *et al.* [45]. Por comparação dos espectros A e B (Fig. 3.11), novas bandas apareceram na região 1510 - 1600 cm^{-1} e 3200 - 3640 cm^{-1} . Estas bandas foram atribuídas às modificações induzidas pela presença de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e exposição à luz policromática por 24 horas. De acordo com De Paoli e Rodrigues [47], o aparecimento de uma banda larga centrada em 3300 cm^{-1} pode se atribuído à formação de grupos alcoóis durante a fotodegradação da borracha natural. Adam *et al.* [40] observaram uma banda larga no espectro de FTIR de filmes de poliisopreno irradiados com luz de comprimento de onda 300 nm . Foi observada nos espectros B e C da Fig. 3.11 a presença de uma banda larga na região de 3388 cm^{-1} que foi atribuída à presença de grupamentos hidroxila. A exposição de solução da blenda de PCP/NR 50:50 por uma semana induz o aparecimento de outras bandas como mostrado no espectro C e que não aparecem nos espectros A e B (Fig. 3.11). Essas novas bandas aparecem em 1708 , 1787 e 1800 cm^{-1} . Na literatura [28,39] tem sido reportado que cloreto de ácido saturado e/ou insaturado é formado na fotodegradação de PCP. De acordo com Delor *et al.* [39], as bandas em 1725 e 1790 cm^{-1} podem ser atribuídas a

grupos carbonílicos de acetona/ácido carboxílico e cloreto de ácido, respectivamente. De acordo Adam *et al.* [40] a formação de produtos carboxilados na fotodegradação de NR é muito menor quando comparada à formação de grupos álcoois. Porém, estudando a foto-oxidação de poliisopreno De Paoli e Rodrigues [47] verificaram a formação de uma banda intensa em 1720 cm^{-1} . Na fotodegradação de PCP por processo Foto-Fenton o cloreto de ácido foi caracterizado como um dos produtos de degradação [28]. Uma pequena banda em 1800 cm^{-1} pode ser atribuída à formação de anidrido [40,49].

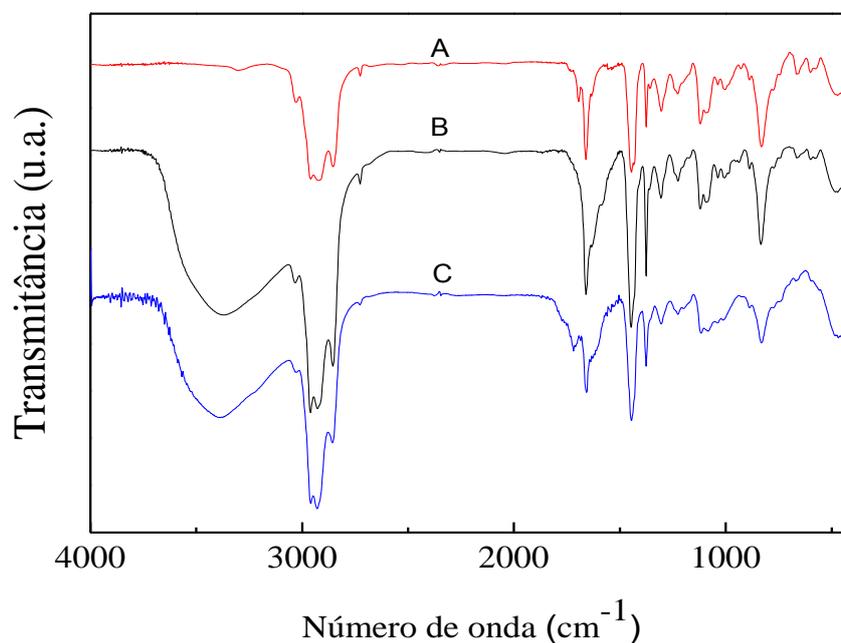


Figura 3.11 – Espectros de FTIR obtidos de filmes de PCP/NR 50/50 m/m em três diferentes condições: (A) para solução de PCP/NR sem $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; (B) solução de PCP/NR/ $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ após 24 horas de exposição a luz policromática; e (C) solução de PCP/NR/ $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ após 7 dias exposição à luz.

Não foi verificado decréscimo na área da banda atribuída à ligação C-Cl, mesmo que a solução tenha sido exposta à luz policromática por uma semana. Isto está em oposição ao verificado no trabalho desenvolvido em nosso grupo de pesquisas [28] e pode ser explicado considerando que as unidades repetitivas de NR (insaturações 1,4 e

3,4) apresentam vibrações do tipo deformação cujas bandas aparecem nesta região do espectro de FTIR.

Adam *et al.* [40] observaram que uma nova banda em 835 cm^{-1} surge com função da fotodegradação de poliisopreno a qual foi atribuída à formação de grupos epóxidos. Por essa razão, a extensão da degradação de PCP (o decréscimo na área da banda C-Cl) na blenda PCP/NR não foi usada para avaliar o decréscimo esperado nessa banda.

3.2.6 Análise termogravimétrica

De acordo com Dick *et al.* [49] análises termogravimétricas indicam que a degradação térmica de PCP ocorre em dois estágios com uma taxa máxima de perda de massa na faixa entre $357\text{-}365\text{ }^{\circ}\text{C}$. A eliminação de HCl e de alguns compostos gasosos minoritários ocorrem no primeiro estágio da degradação [49]. O segundo estágio da degradação ocorre na faixa de $400\text{-}550\text{ }^{\circ}\text{C}$ e neste os resíduos são degradados formando gases, frações líquidas e resíduo carbônico (carvão). No caso de NR não há degradação abaixo de $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ [49]. Por outro lado, de acordo com Mathew *et al.* [51], na temperatura de $200\text{ - }270\text{ }^{\circ}\text{C}$ ambos processos, cisão e reticulação, ocorrem com perda da insaturação do “*bulk*”. Em torno de 85% do material é degradado na faixa de temperatura entre $250\text{ - }400\text{ }^{\circ}\text{C}$. Neste estágio, a perda de massa e volatilização dos produtos de degradação ocorrem rapidamente. Madorski *et al.* [52] reportam que NR sofre degradação térmica na faixa de $287\text{ - }400\text{ }^{\circ}\text{C}$ formando cerca de 39 % de isopreno, 13,2 % de dipenteno e pequena quantidade de *p*-menteno [53,54]. Nesta Tese foi verificado que a degradação térmica dos filmes obtidos por “*casting*” de solução de PCP/NR não exposta a luz policromática (os termogramas são apresentadas na Figura 3.12) é muito diferente da degradação térmica de filmes obtidos por “*casting*” de

solução da blenda PCP/NR 50/50 (m/m) contendo $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e previamente exposta à luz policromática por uma semana.

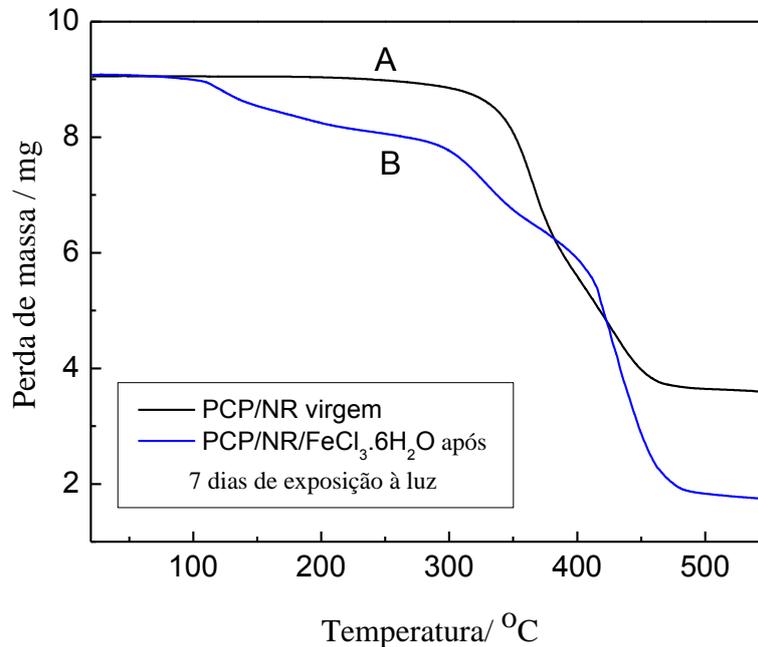


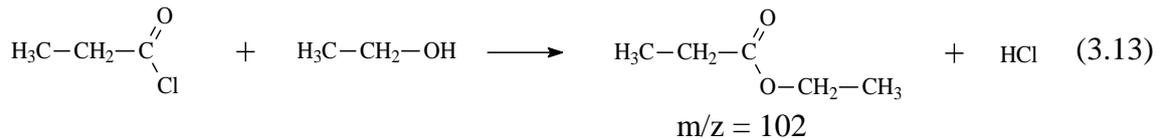
Figura 3.12 - Curva de TGA de filmes da blenda PCPNR 50:50 (m/m) obtidos por “casting” de: solução não exposta à luz policromática e não contendo $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e solução contendo $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ após a exposição da solução a luz policromática por 7 dias.

3.2.7 Análise por meio de CG-MS

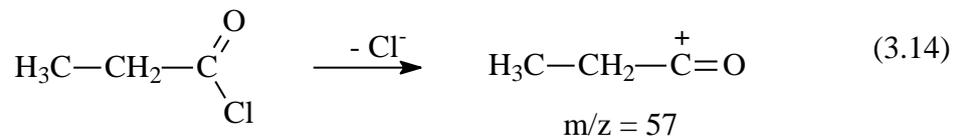
O espectro de massas apresentado na Figura 3.13 foi obtido da solução de PCP/NR 50:50 (m/m) em tolueno com $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e previamente exposta à luz por uma semana. Naquele espectro de massas são observados muitos picos, o que mostra que são formados diversos produtos durante a exposição da solução de PCP/NR contendo $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à luz policromática, resultantes do processo de fotodegradação. De acordo com Delor *et al.* [39], cloretos de ácido saturados e insaturados podem ser formados durante a degradação fotooxidativa de PCP. Freitas *et al.* verificaram que na fotodegradação de PCP por $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ o principal produto formado foi o cloreto de ácido saturado [28]. Por outro lado, de acordo com Adam *et al.* [40] na fotodegradação

de poliisopreno o principal produto formado é o álcool, seguido de ácidos, ésteres e epóxidos.

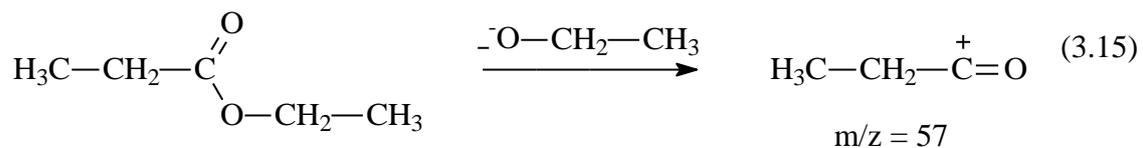
Neste estudo, foram consideradas ambas possibilidades, sabendo ainda que cloretos de ácidos são muito reativos com etanol. Assim, é esperado um sinal relativo ao propionato de etila que seria formado na reação dos subprodutos da degradação ou seja



Esta reação acidifica o meio o que favorece a ocorrência da reação de Fenton. Se este composto for formado no processo de degradação de blenda de PCP/NR, é esperado um sinal com $m/z=102$. Na Figura 3.13 é apresentada uma parte do espectro de massas onde é possível verificar a existência de tal sinal. Outro sinal que chama muita a atenção é o relativo à $m/z = 57$ (IR= 100%) pois ele pode ser oriundo da fragmentação tanto do cloreto de ácido (produto da degradação de PCP) quanto do produto formado pela combinação de cloreto de ácido e etanol, ou seja do éster formado na reação 3.13. A fragmentação de cloreto de ácido leva a formação de um fragmento com $m/z= 57$ como pode ser visto pela equação



assim como na fragmentação do éster (composto formado na equação 3.13), também indica a formação deste fragmento de $m/z = 57$.



De acordo com a literatura [55] ésteres apresentam bandas no espectro de FTIR na região de $1750\text{-}1730\text{ cm}^{-1}$. Na Figura 3.11 (B) foi verificado que após o processo de degradação há a formação de banda na região $\cong 1580\text{ cm}^{-1}$. De acordo com a literatura, essa banda pode ser atribuída à formação cloretos de ácido α,β insaturados. Com a evolução da reação, a intensidade dessa banda decresce e novas bandas surgem na região $1750\text{-}1730\text{ cm}^{-1}$ como apresentado na Figura 3.11(C) e são decorrentes da reação entre os produtos de degradação de PCP e NR, entre os quais foi inferida a formação de ésteres.

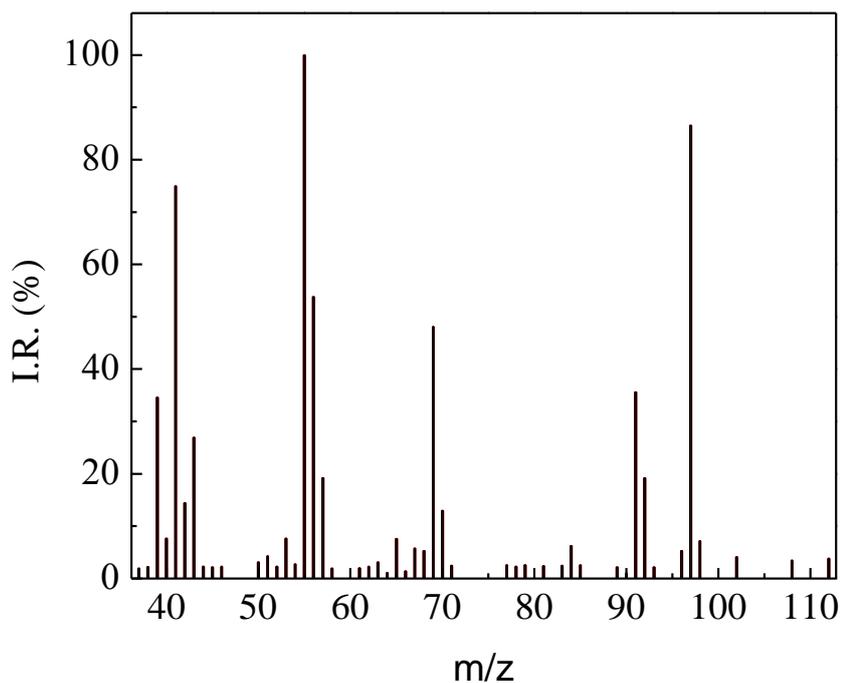


Figura 3.13 –Espectro de massas obtido para solução de PCP/NR- $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ após uma semana de exposição a luz policromática. Perfil de fragmentação para RT 9min36s.

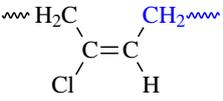
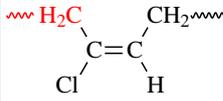
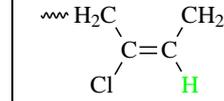
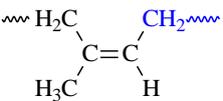
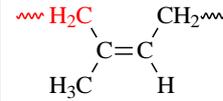
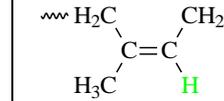
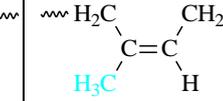
3.2.8 Análise por meio de Ressonância Magnética Nuclear de hidrogênio (^1H RMN)

O policloropreno e a borracha natural são compostos poliméricos de estrutura bastante parecidas (observe Figura 2.2, Cap. 2), porém não produzem sinais iguais devido ao antagonismo dos grupos diferenciais. O cloro é um grupo fortemente aceptor [56] (presente no policloropreno) e a metila é um grupo doador [57] (presente na borracha natural). Essas características antagônicas influenciam no momento dipolar da molécula e, por essa razão, há diferenças nos sinais de RMN ^1H relativos aos grupamentos nos quais $-\text{Cl}$ ou $-\text{CH}_3$ estejam ligados à cadeia polimérica. De acordo com Makhiyanov e Khachaturov [57], PCP apresenta dois grupos característicos de sinais no espectro de RMN ^1H : os dos hidrogênios relativos à dupla ligação (região de 5,0-6,0 ppm) e os demais sinais na faixa (1,8-2,9 ppm).

Howard e Guillet [58] ao estudar a degradação de poliisopreno em solução, verificaram por meio de RMN ^1H que depois da amostra de poliisopreno ser irradiada por luz UV (313 nm) o espectro do material resultante apresentou novos sinais. De acordo com esses pesquisadores, esses sinais foram atribuídos aos grupos $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{H}_2)-\text{C}(\text{O})-$, em 1,3 ppm, $=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{}$, em 2,6 ppm e $-\text{CH}=\text{CH}-$, em 5,5 ppm.

Na Tabela 3.6 são apresentadas as estruturas monoméricas para cada um dos componentes da blenda PCP/NR e os sinais esperados de serem encontrados nos espectros RMN ^1H e as respectivas atribuições. Os sinais foram calculados via software ACDLAB.

Tabela 3.6 – Atribuições dos sinais observados nos espectros de RMN ^1H dos polímeros PCP e NR. Os sinais foram calculados via software ACDLAB.

Polímero	Sinais (δ)			
PCP				
	$\delta = 2,34 \text{ ppm}$	$\delta = 2,75 \text{ ppm}$	$\delta = 5,41 \text{ ppm}$	
NR				
	$\delta = 1,97 \text{ ppm}$	$\delta = 1,97 \text{ ppm}$	$\delta = 5,02 \text{ ppm}$	$\delta = 1,60 \text{ ppm}$

Na Figura 3.14 é apresentado o espectro de ^1H RMN obtido da solução da blenda PCP/NR antes do contato com o $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Foi possível verificar a existência de outros sinais não descritos na Tabela 3.6 que foram atribuídos a impurezas no material, ou processos de oxidação prévia. Na Figura 3.15 é apresentado um espectro da blenda PCP/NR- $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ após 4 dias após exposição da solução à luz policromática. Foi possível verificar o surgimento de novos sinais não observados no espectro da Figura 3.14, tais como os descritos por Howard e Guillet [58] em 1,3 ppm assim como em 5,5 ppm. Aqueles autores atribuíram tais sinais às modificações produzidas pela fotólise na estrutura do poliisopreno. Esses sinais também são aguardados para PCP uma vez que, de acordo com Freitas *et. al.* [28] e Delor *et. al.* [39], cloreto de ácido é formado como produto principal tanto para foto-reação (sem a presença de íons Ferro) quanto para degradação foto-catalisada de PCP (reação de Fenton). Foi verificada uma forte alteração no espectro de FTIR na região de 1640 cm^{-1} , região atribuída aos sinais da dupla ligação ($-\text{C}=\text{C}-$) [71]. Se o composto éster, cuja discussão foi baseada no espectro de massas de GC-MS (veja o item 3.2.7), for formado, é esperada a presença

de um sinal em torno de 4,1 ppm relativo a ligação $-\text{CH}_2-\text{O}-$. Na Figura 3.14 foi possível ver a existência de um sinal nessa região ponto (4,0 a 4,9 ppm), o qual por ser atribuído a produtos de degradação uma vez que o material foi utilizado sem prévia purificação e o PCP é fotossensível. Makhiyanov e Khachaturov [57], estudando a estrutura dos segmentos de cadeia de PCP por meio de RMN de hidrogênio verificaram não haver sinais nesta região para este composto. Na Figura 3.15, onde é mostrado o espectro ^1H RMN da solução de PCP/NR- $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ após exposição à luz policromática. A região de 3,7 a 4,5 ppm apresenta um sinal que foi atribuído a presença de compostos gerados no processo de degradação da blenda PCP/NR. Também foi observado que o sinal referente aos hidrogênios metílicos da borracha natural (observe a Figura 3.14, sinal 9) decrescem, ainda que os sinais sofrem um alargamento devido a presença de ferro.

Este resultado ainda é suportado pelo espectro de FTIR no qual foi possível verificar um considerável aumento nas bandas relativas à região carboxílica, (observe a Figura 3.13). Foi possível ainda verificar o avanço desta modificação como função do tempo de reação (observe a Figura 3.16). Foi observado que a modificação se intensifica nos primeiros dias de reação, estabilizando a partir do quarto dia como pode ser inferido a partir dos dados plotados na Figura 3.16, onde é apresentada a dependência da área do sinal reativo aos prótons $-\text{C}=\text{CH}_2$ (4,0-4,9 ppm) com o tempo de exposição a luz policromática. Ainda foi possível verificar que os sinais relativos aos hidrogênios metílicos da borracha natural tem um decréscimo (compare a Fig 3.14 e 3.15). Este decréscimo foi atribuído a degradação deste polímero na blenda. Dragunski *et al.* [26] verificaram tal mudança estudando a degradação de poliisopreno por cloreto de ferro.

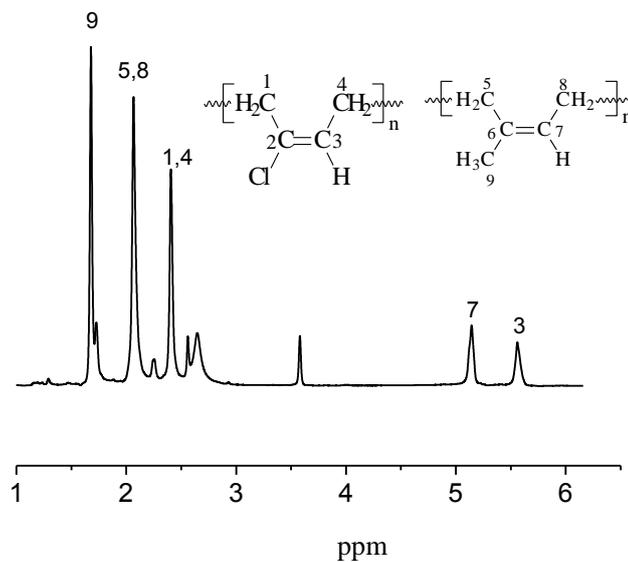


Figura 3.14 – Espectro de RMN ^1H da solução de blenda PCP/NR obtido em THF- d_8 , isento de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, e respectiva atribuições.

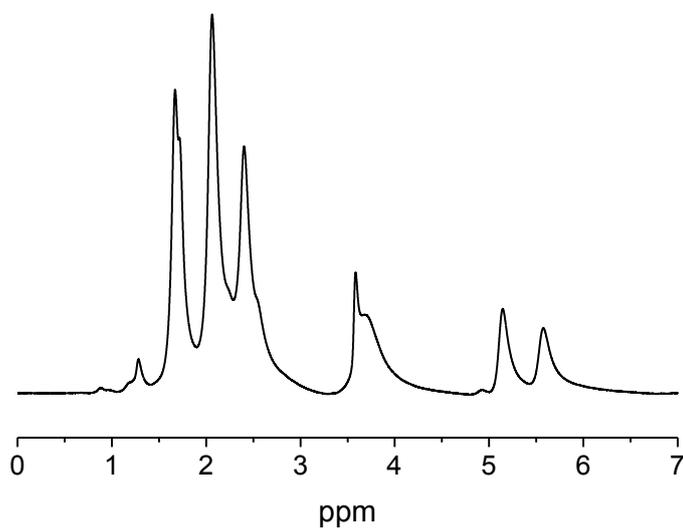


Figura 3.15 – Espectro de RMN ^1H da solução de blenda PCP/NR- $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ obtido em THF- d_8 após exposição a luz policromática por 5 dias.

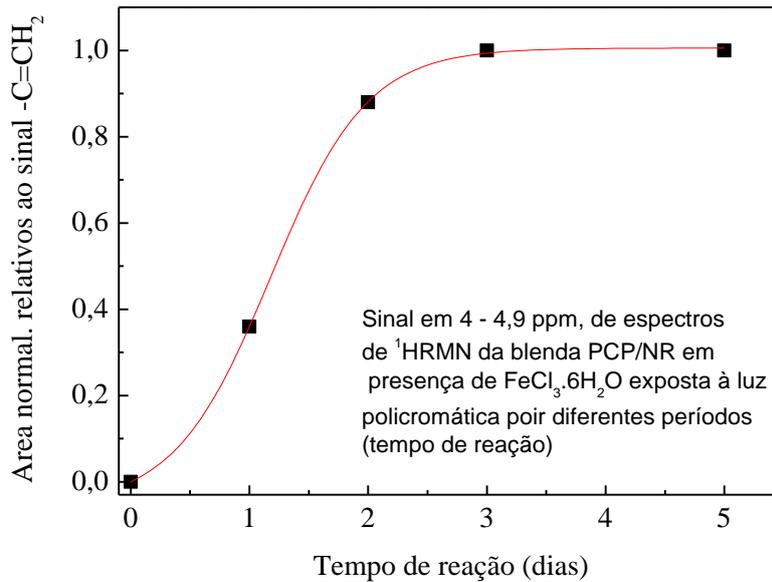


Figura 3.16 – Área normalizada relativa ao sinal $-\text{C}=\text{CH}_2$, na região de 4 a 4,9 ppm com função do tempo de exposição da solução de PCP/NR- $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à luz policromática.

3.2.9 Estado oxidativos do ferro

Com o intuito de avaliar o estado oxidativo do ferro em diferentes tempos da reação de fotodegradação de PCP/NR em presença de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, algumas fotos foram tiradas e são apresentadas na Figura 3.17. Nessa figura são mostradas fotos utilizadas na análise visual (coloração) de soluções de PCP/NR- $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: A) no momento que a solução de ferro é adicionada; B) após 3 dias de exposição à luz policromática; C) solução após 7 dias de exposição à luz policromática. De acordo com Freitas *et al.* [28], no processo de degradação de PCP em presença de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ o sal de ferro atua exclusivamente como um catalisador não sendo consumido pelo processo, razão pela qual a solução não modifica sua coloração mesmo após longos períodos de exposição a luz. Porém quando este sal foi adicionado à solução da blenda, do ponto vista visual, nada ocorreu no início, isto é, não houve mudança na coloração (Figura 3.17 (A)), resguardados os

limites da visão humana. Porém, a partir do segundo dia foi possível verificar que a solução tornou-se levemente escura tendendo à cor marrom, Figura 3.17 (B). O escurecimento da solução foi creditado à mudança de estado oxidativo do íon ferro, passando de Fe^{3+} para Fe^{2+} [59]. De acordo com a literatura [75], em água o íon Fe^{3+} apresenta coloração amarelo-pálido, porém quando grupos cloretos estão presentes esta coloração é intensificada passando a amarelo forte, enquanto ions Fe^{2+} apresentam, em solução aquosa, coloração marron (marron tijolo). A formação de hidróxido de ferro também pode levar ao desenvolvimento da cor marron. Não foi mensurado o pH da solução após exposição mas esta mudança na coloração da solução pode ser um indicativo de aumento no pH, uma vez que em $\text{pH} \geq 4,5$ a reação de Fenton cessa (ainda que neste intervalo não foi verificado a formação de precipitado). Na Figura 3.17 (C) é verificado um escurecimento na coloração da solução. Ainda, dentro dos limites da precisão visual, foi possível verificar que houve uma mudança de viscosidade da solução passando a mais fluida.

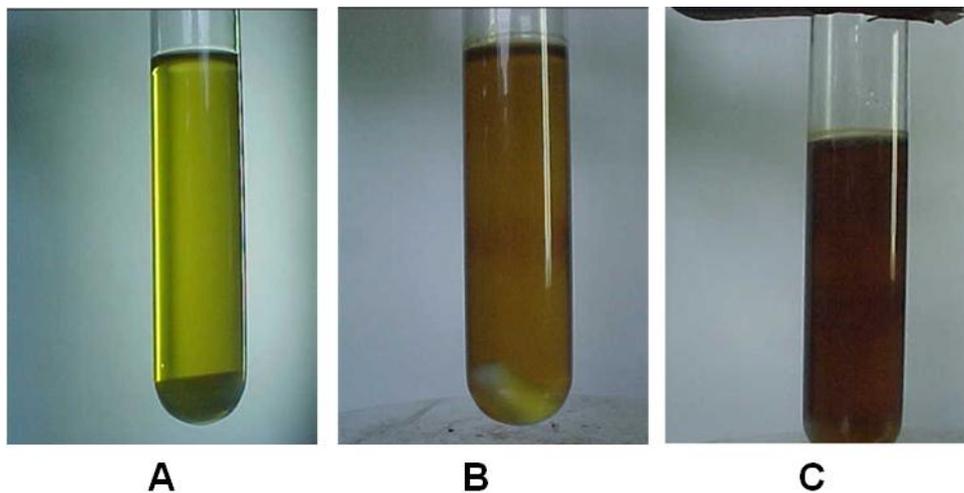


Figura 3.17 - Análise visual (coloração) de soluções de PCP/NR- $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: A) no momento que a solução de ferro é adicionada; B) após 3 dias de exposição a luz policromática; C) solução após 7 dias de exposição à luz policromática.

3.3 Conclusões

Com base nos resultados obtidos do planejamento fatorial 2^3 é possível afirmar que das variáveis estudadas: concentração de polímero (Cp), temperatura (T) e a exposição à luz policromática (L), a variável temperatura (T) não influencia no processo de degradação da blenda PCP/NR em solução na presença de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Também foi possível quantificar a contribuição das demais variáveis, sendo a variável exposição à luz (L) a de maior contribuição para o processo, com um percentual de 67,70 % de contribuição seguida da interação Cp x L com 26,30 %.

Foi verificado que o processo de degradação também ocorre sem a exposição da solução à luz policromática, e isso é um indicativo da existência de segundo mecanismo de degradação.

Com respeito à cinética de reação, medidas de tempo normalizado de escoamento caracterizaram o processo como sendo de segunda ordem quando as variáveis Cp e L foram mantidas nos seus níveis altos (+). Ainda, com respeito à determinação da ordem de reação, foi verificado que a ordem da reação não depende da composição da blenda PCP/NR, sendo o processo caracterizado como de segunda ordem para qualquer composição da blenda PCP/NR. Porém, o mesmo não é verificado quando se usa poliisopreno sintético com massa molar uma ordem de grandeza menor que a NR. Se a massa molar do poliisopreno é de 10^5 g mol^{-1} , o processo de degradação não foi caracterizado como de segunda e nem de primeira ordem. Ainda, pelos dados obtidos foi inferido que o uso de NR com menor massa molar intensifica o processo de fotodegradação da blenda PCP/NR.

O aparecimento de novas bandas no espectro de FTIR de filme da blenda de PCP/NR 50:50 (m/m) contendo $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ obtido após exposição da solução à luz policromática, assim como a redução da intensidade de outras bandas, indicam que o

material polimérico experimenta alterações estruturais significativas no processo de fotodegradação.

Análise termogravimétrica de filmes obtidos de solução da blenda PCP/NR contendo $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ após exposição à luz policromática indicou que o material obtido após exposição é termicamente menos estável que filmes de PCP/NR- FeCl_3 de solução não exposta àquela fonte de luz. Isto aponta para a formação de novos compostos durante a exposição à luz policromática.

Novos sinais foram observados no espectro RMN de ^1H durante a degradação da blenda de PCP/NR, o que também auxiliou na caracterização estrutural dos produtos da fotodegradação. Por meio de cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (CG-MS) foi verificada a formação de produtos da degradação tanto de PCP (cloreto de ácido) quanto de NR (etanol) assim como subprodutos oriundos da reação destes (um éster). Um dos subprodutos da degradação foi identificado como sendo o propionato de etila.

3.4 Referências

- 1 – ROSA, D.S; FRANCO, B.L.M.; CALIL, M.R. Biodegradabilidade e propriedades mecânicas novas misturas poliméricas. *Polím: Ciência Tecnol.* 2001;11:82-88.
- 2 – PICCIANI, P.H.S.; MEDEIROS, E.S.; PAN, Z.L.; *et al.* Structural, Electrical, Mechanical, and Thermal Properties of Electrospun Poly(lactic acid)/Polyaniline Blend Fibers. *Macromol. Mat. Eng.* 2010;295:618-627.
- 3 – SAILAJA, R.R.N. e DEEPTHI, M.V. Mechanical and thermal properties of compatibilized composites of polyethylene and esterified lignin. *Mater. Design.* 2010;31:4369-4379.
- 4 – C. LOUIS, J. F.; CHAILAN, P.; BARTOLOMEO, J. L.; *et al.* Morphological, thermal and mechanical properties of rubber and polysulfone blends. *Polymer*, 2001;42:7107-7115.
- 5 – NAKASON, C., .; KAESAMAN, A.; SAMOH, Z.; *et al.* Rheological properties of maleated natural rubber and natural rubber blends. *Polym. Test.* 2002;21:449-455.
- 6 – CARVALHO, A. J. F.; JOB, A. E.; ALVES, N.; *et al.* Thermoplastic starch/natural rubber blends. *Carbohydr. Polym.* 2003;53:95-99.
- 7 – NAGASHIMA, H.N.; CARDOSO, L.S.; MALMONGE, J.A. Study of charge transport in blends of natural rubber and poly(*o*-methoxyaniline) based on a resistor network statistical model. *Synthetic Metals* 2009;159:2208-2210.
- 8 – LEONG, H.C. e ISMAIL, H. Curing characteristics and mechanical properties of natural rubber/ chloroprene rubber and epoxidized natural rubber/chloroprene rubber blends. *Polym. Test.* 2001;20:509-16.
- 9 – PHEWTHONGINA, N.; SAEOUIB, P.; SIRISINHA, C. A study of rheological properties in sulfur-vulcanized CPE/NR blends. *Polym. Test.* 2005;24:227–233.
- 10 – ZUIDERDUIN, W.C.J.; VLASVELD, D.P.N.; HUÉTINK, J.; *et. al.* Mechanical properties of polyketone terpolymer/rubber blends. *Polymer* 2004;45:3765-3779.
- 11 – BHAGAWAN, S.S. e TRIPATHY, D.K. Morphology and mechanical behavior of 1,2 polybutadiene-natural rubber blends. *Mater Chem Phys*, 1987;17:415-432.
- 12 – FREITAS, A.R.; VIDOTTI, G.J.; RUBIRA, A.F.; *et al.* Polychloroprene degradation by a Photo-Fenton process. *Polym. Deg. Stab.* 2005 ;87 : 425-432.
- 13 – JIANG, D.D.; LEVCHIK, G.F.; LEVCHIK, S.V.; *et al.* Thermal degradation of cross-

- linked polyisoprene and polychloroprene. *Polym. Deg. Stab.* 2000 ;68 : 75-82.
- 14 – KHATUA, B.B. e . DAS, C. K. Effect of processing on the thermal stability of blends based on polyurethane. Part I. *Polym. Deg. Stab.* 2000 ;69 : 381-386.
- 15 – YANG, B.; SHI, Y.; FU, Z.; *et al.* A study of the ozonolysis of butadiene rubber in the presence of ethanol. *Polym. Deg. Stab.* 2000;95:852-858.
- 16 – RIZZARELLI, P. e CARROCCIO, S. Thermo-oxidative processes in biodegradable poly(butylene succinate) . *Polym. Deg. Stab.* 2000;94:1825-1838.
- 17 – SCOTT, G. Photo-biodegradable plastics: Their role in the protection of the environment. *Polym. Deg. Stab.* 2000;29:135-154.
- 18 – SEIDENSTÜCKER, T. e FRITZ, H.-G. Innovative biodegradable materials based upon starch and thermoplastic poly(ester-urethane) (TPU). *Polym. Deg. Stab.* 2000;59:279-285.
- 19 – TSUJI, H. e SUZUYOSHI, K. Environmental degradation of biodegradable polyesters 2. Poly(ϵ -caprolactone), poly[(R)-3-hydroxybutyrate], and poly(L-lactide) films in natural dynamic seawater. *Polym. Deg. Stab.* 2000;75:357-365.
- 20 – MILLER, A. Industry invest in reusing plastics. *Environ. Sci. Technol.* 1994 ;28: A16.
- 21 –BUEKENS, A. G. e HUANG, H. Catalytic plastics cracking for recovery of gasoline-range hydrocarbons from municipal plastic wastes. *Resour. Conserv. Recy.* 1998;23:163-181.
- 22 – AL-SALEM, S.M.; LETTIERI, P.; BAEYENS, J. Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review. *Waste Manage.* 2009;29:2625-2643.
- 23 – SHENT, H.; PUGH, R. J.; FORSSBERG, E. A review of plastics waste recycling and the flotation of plastics. *Resour. Conserv. Recy.* 1999;25:85-109.
- 24 – PAPASPYRIDES, C.D.; POULAKIS, J.G.; ARVANITOPOULOS, C.D. Recycling of glass fiber reinforced thermo-plastic composites. I. Ionomer and low density polyethylene based composites. *Resour. Conserv. Recy.* 1995;14:91-101.
- 25 – BAPTISTA, E.I.; CAMPESE, G.M.; ZALLOUM, N.L.; *et al.* Degradation of polyisoprene induced by chloranil. *Polym. Deg. Stab.* 1998;60:309-315.
- 26 – DRAGUNSKI, D.C.; FREITAS, A.R.; RUBIRA, A.F.; *et al.* Influence of iron(III) chloride on the degradation of the polyisoprene and polybutadiene. *Polym. Deg. Stab.* 2000;67:239-47.
- 27 – CURTI, P.S.; VIDOTTI, G.J.; RUBIRA, A.F.; *et al.* Some kinetic parameters of the degradation of natural rubber induced by chloranil and iron(III) chloride, in solution. *Polym. Deg. Stab.* 2003;79:325-31.

- 28 – FREITAS, A.R.; VIDOTTI G.J.; RUBIRA A.F.; *et al.* Polychloroprene degradation by a photo-Fenton process. *Polym. Deg. Stab.* 2005;87:425-432.
- 29 – GLAZE, W.H. Drinking-water treatment with ozone. *Environ. Sci. Technol.* 1987;21:224-230.
- 30 – DEZOTTI, M. Apostila do Curso da Escola Piloto: Técnicas de Controle Ambiental em efluentes líquidos – Processos Oxidativos Avançados. Escola Piloto Virtual, PEQ, COPPE, UFRJ, 2003.
- 31 – FENTON, H.J.H. *Journal Chemical Society* 65 (1894) 899.
- 32 – BARNES H.A.A.; HUTTON, J.F.; WALTERS, K. An introduction to rheology. Amsterdam: Elsevier Science; 1989.
- 33 – SAUNDERS, K.J. Organic polymer chemistry, 2nd ed. New York: Chapman and Hall, 1988.
- 34 – OLIVEROS, E.; LEGRINI, O.; HOHL, M.; *et al.* Industrial waste water treatment: large scale development of a light-enhanced Fenton reaction. *Chemical Engineer Process* 1997; 36:397- 405.
- 35 – SARRIA, V.; KENFACK, S.; OLIVIER, G.; *et al.* An innovative coupled solar-biological system at field pilot scale for the treatment of biorecalcitrant pollutants. *J. Photochem. Photobio. A: Chem.* (2003);159: 89–99.
- 36 – TEIXEIRA, A.C.S.C.; GUARDANI, R.; NASCIMENTO, C.A.O. Photo-Fenton remediation of wastewaters containing silicones: Experimental study and neural network modeling. *Chem Eng Technol* 2004;27: 800-810.
- 37 – BAUER, R.; WALDNER, G.; FALLMANN, H.; *et al.* The photo-Fenton reaction and the TiO₂/UV process for waste water treatment – novel developments. *Catalysis Today* 1999; 53: 131–144.
- 38 – CANTON, C.; ESPLUGAS, S.; CASADO, J. Mineralization of phenol in aqueous solution by ozonation using iron or copper salts and light. *Applied Catalysis B: Environmental* 2003; 43: 139–149.
- 39 – DELOR, F.; LACOSTE, J.; LEMAIRE, J.; *et al.* Photo- and thermal ageing of polychloroprene: Effect of carbon black and crosslinking *Polym. Deg. Stab.* 1996;53: 361-369.
- 40 – ADAM, C.; LACOSTE, J.; LEMAIRE, J.; Photo-oxidation of polyisoprene. *Polym. Deg. Stab.* 1991;32:51-69.
- 41 – HO, Y. S. e MCKAY, G..the kinetics of sorption of divalent metal Ions onto sphagnum moss peat. *Wat. Res.* 2000;34:735-742.
- 42 – CHERNG-JU K. Advanced pharmaceuticals – Physicochemical Principles.1st Edition:

CRC Press LLC;2004.

- 43 – ATKINS, P.W. *Physical chemistry*. 4th ed. Oxford: Oxford University Press; 1990.
- 44 – CHORKENDORFF, I. e NIEMANTSVERDRIET, J.W. *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA;2003.
- 45 – CELINA, M.; WISE, J.; OTTESEN, D.K.; *et al.* Correlation of chemical and mechanical property changes during oxidative degradation of neoprene. *Polym. Deg. Stab.* 2000; 68: 171-184.
- 46 – DOS SANTOS, K.A.M.; SUAREZ, P.; RUBIM, J.C. Photo-degradation of synthetic and natural polyisoprene at specific UV radiations. *Polym Deg. Stab.* 2005;90:34-43.
- 47 – DE PAOLI, M.A. e RODRIGUES, M.A. The chemical effect of photo-oxidation on isoprene rubber. *Eur. Polym. J.* 1985; 21:15-23.
- 48 – KAMINSKY, W.; MENNERICH, C.; ANDERSSON, J.T; *et al.* Pyrolysis of polychloroprene rubber in a fluidized-bed reactor e product composition with focus on chlorinated aromatic compounds. *Polym. Deg. Stab.* 2001;71:39-51.
- 49 – LAMBERT, J.B.; SHURVELL, H.F.; *et al.* *Organic structural spectroscopy*. New Jersey (USA): Prentice-Hall Inc.; 1998.
- 50 – DICK, C.M.; LIGGAT, J.J.; SNAPE C.E. Solid state ¹³C NMR study of the char forming processes in polychloroprene. *Polym. Deg. Stab.* 2001;74: 397- 405.
- 51 – MATHEW, A.P.; PACKIRISAMY, S.; THOMAS, S. Studies on the thermal stability of natural rubber/polystyrene interpenetrating polymer networks: Thermogravimetric analysis. *Polym. Deg. Stab.* 2001;72:423-39.
- 52 – MADORSKY, S.L.; STRAUS, S.; THOMPSON, D.; *et al.* Pyrolysis of polyisobutene (vistanex), polyisoprene, polybutadiene, GR-S and polyethylene in a high vacuum. *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 1949;42:499-514.
- 53 – MEHL, M.; MARONGIU, A.; FARAVELLI, T.; *et al.* A kinetic modeling study of the thermal degradation of halogenated polymers. *J. Anal. App. Pyr.* 2004;72:253-72.
- 54 – STRAUS, S. e MADORSKY, S.L. Pyrolysis of styrene, acrylate, and isoprene polymers in a vacuum. *J. Res. Nat. Bur. Stan.* 1953;50:165-76.
- 55 – PAVIA, D.L.; LAMPMAN, M.; KRIZ, G.S. *Introduction to spectroscopy*. 3th Edition. Thomson Learning Academic Resource Center. 2001.
- 56 – HIRATA, R.; KIYAN, N.Z.; MILLER, J. Reatividade Relativa em Solvólise Nucleofílica de Cloretos de Arilsulfenila, Arilcarbonila, Arilsulfonila, Arilmetila e de Arila. *Quím. Nova* 1997;20: 238-244.

- 57 – NIEDBALSKA, M. e GRUDA, I. Effect of substituents on the solvatochromism of stilbazolium merocyanines. *Can. J. Chem.* 1990, 68, 691-695.
- 58 – MAKHIYANOV, N. e KHACHATUROV, A.S. ¹H NMR spectra of polychloroprenes. *J. Appl. Spec.* 1993;59:880-883.
- 59 – HOWARD, C.N.G. e GUILLET, J. E. Singlet Oxygen Initiation of Polymer Photooxidation: Photolysis of cis-1,4-Poly(isoprene hydroperoxide). *Macromolecules*, 1978;11:929-937.
- 60 – VOGEL, A.I. *Qualitative Inorganic Analysis*. 7th Edition. Longman Singapore Publishers Ltd, 1996.

4. Introdução

Para que uma reação química ocorra são necessários alguns requisitos: concentração de reagentes, condições de temperatura, pH entre outros fatores [1,2]. Mas um fator em especial que chama a atenção é o meio em que ocorre a reação. Em diversas situações este meio é o solvente. Solventes são substâncias que são líquidas nas condições de aplicação e em que outras substâncias podem dissolver-se, e a partir do qual podem ser recuperados inalterados na remoção do solvente [3]. Além disso, o solvente pode ser sólido, líquido, gasoso ou um fluido supercrítico. A importância do solvente em uma reação remonta de longa data: quando os alquimistas buscavam o “*Alkahest*”, que seria uma espécie de solvente universal ao qual Paracelsus (1493–1541), chamou de “*Menstruum universale*”. Até o século XVIII nenhum químico havia conseguido encontrar o “*Alkahest*”, porém, os numerosos experimentos realizados neste período levaram a descoberta de novos solventes, novas reações e novos compostos [1]. Foi a partir desses experimentos é que nasceu a regra “*similia similibus solvuntur*”, ou seja, semelhante dissolve semelhante (nem sempre verificada) ou, trazendo para os dias de hoje, polar dissolve polar e apolar dissolve apolar [1,2].

O efeito do solvente na reatividade química tem sido estudado há mais de um século, começando pelos trabalhos pioneiros de Berthelot e Saint Gilles em Paris em 1862 estudando reações de esterificação e com os trabalhos de Menshutkin em St. Petersburg em 1880 estudando a quaternização de aminas terciárias por haloalcanos [4,5]. Neste tempo, Menshutkin observou que “uma reação não pode ser separada do meio em que ela é executada... Experiências mostram que o solvente exerce considerável influência na velocidade de reação.” Como exemplo desta observação tem-

se a velocidade de heterólise do 2-cloro-2-metilpropano que acontece tanto em água quanto em benzeno, porém quando o solvente benzeno é substituído por água a velocidade reação aumenta em 11 ordens de magnitude [1,6,7]. A influência do solvente na posição do equilíbrio químico foi observada em 1896 por Claisen [8] em Aachen; por Knorr [9] em Jena; e por Wislicenus [10] e Hantzsch [11] em Würzburg. Eles investigaram quase que simultaneamente, mas de forma independente, o tautomerismo ceto-enólico de compostos 1,3-dicarbonil assim como nitro-isonitro de compostos nitro-alifáticos primários e secundários. Stobbe [12] foi o primeiro a rever estes resultados. Ele dividiu os solventes em dois grupos de acordo com a sua habilidade para isomerizar tautomericamente os compostos. Um dos reflexos de sua classificação foi a divisão dos solventes em próticos e apróticos.

O desenvolvimento da moderna teoria de solução está centrada, principalmente, em três nomes: um pesquisador Frances chamado François-Marie Raoult, um físico-químico holandês Jacobus Henricus van't Hoff e um cientista sueco Svante August Arrhenius [13]. Raoult sistematicamente estudou o efeito de substâncias não-iônicas no ponto de congelamento e ebulição de líquidos e noticiou, em 1886, que a mudança na razão soluto/solvente produz precisa mudança nas propriedades físicas da solução. A observação de que a pressão de vapor do solvente acima da solução é proporcional à fração molar de solvente na solução é hoje conhecida como lei de Raoult [13].

A dificuldade em explicar o efeito de solutos inorgânicos nas propriedades da solução propiciou o desenvolvimento, em 1884, da teoria de Arrhenius de dissociação de solutos iônicos (eletrólitos, ionóforos) em cátions e ânions em solução, porém esta foi relutantemente aceita por seus contemporâneos. A teoria da dissociação de Arrhenius derivou de comparações dos resultados obtidos de medidas de

eletrocondutividade e pressão osmótica de soluções eletrolíticas diluídas [13]. A aplicação da lei dos gases a soluções pela substituição da pressão por pressão osmótica foi extensivamente estudada por van't Hoff, que fez da medida da pressão osmótica outro importante método físico-químico para o estudo de soluções.

A integração destes três desenvolvimentos básicos estabeleceram os fundamentos da moderna teoria de solução e o primeiro prêmio Nobel em química foi concedido a J. H. van't Hoff (1901) e S. A. Arrhenius (1903) por seus trabalhos em pressão osmótica e dissociação eletrolítica respectivamente [13].

Foi demonstrado no Capítulo 2 desta Tese que: i) a blendas constituídas por PCP e NR são imiscível, ou seja, o sistema PCP/NR forma duas fases cada uma rica em um desses componentes; ii) que seus componentes podem reagir por meio do processo Fenton de forma independente ou de forma sinérgica; iii) conforme descrito no Capítulo 3 desta Tese, foi verificado que a blenda PCP/NR, quando na presença de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e luz policromática, tem sua degradação intensificada. Freitas *et al.* [14] mostraram que a reação de degradação de PCP é do tipo Foto-Fenton. Na literatura é corrente a influência do meio reacional (condições de pH) para este tipo de processo [15-24]. Desse modo, neste ponto do estudo, o objetivo foi investigar o efeito do solvente primeiramente na degradação do policloropreno (PCP), na presença de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ exposto a luz policromática, afim de avaliar sua contribuição para o processo de degradação de forma isolada, seguido do mesmo tipo de estudo na blenda PCP/NR 50/50 (m/m).

4.1. Procedimento experimental

4.1.1 Materiais

Neste estudo foram utilizados policloropreno comercial (amostra gentilmente cedida por Proquimil) e $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich), ambos usados sem prévia purificação. Os solventes, todos de grau analítico, foram usados como recebidos, sendo tolueno e benzeno fornecidos pela Synth, Brasil; clorofórmio e tetrahidrofurano (THF) fornecidos pela Nuclear, Brasil. A borracha natural (NR) foi utilizada após purificação tal qual descrito no Capítulo 2 desta Tese. Uma luminária comercial equipada com lâmpada fluorescente de 9 W de potência foi usada como fonte de luz policromática.

4.1.2 A influência do solvente na reação PCP e PCP/NR na presença de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

A influência do solvente no processo de degradação de PCP foi investigada por meio de medidas de tempo de escoamento em um viscosímetro capilar do tipo Ubbelohde, marca Cannon modelo 100/E534. Uma solução de PCP foi preparada na concentração 2,5% (m/v) pela dissolução do polímero em um tubo de ensaio em constante agitação por 24 horas. Quatro soluções foram preparadas, uma para cada solvente. A solução de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foi preparada em THF na concentração 5% (m/v), no momento do uso. Exato 1,0 mL desta solução foi adicionado a 10,0 mL de solução polimérica já alocada no viscosímetro. As medidas de tempo de escoamento foram realizadas num intervalo de 15 minutos por um tempo total de 510 minutos. O processo foi repetido para clorofórmio, benzeno e tolueno, usado como solvente. O mesmo

procedimento foi realizado para a blenda PCP/NR. A obtenção da solução da blenda segue o descrito no Capítulo 3 desta Tese.

4.2 Resultados e discussões

4.2.1 Medidas de tempo de escoamento

A viscosimetria é uma ferramenta muito útil na avaliação comportamental de uma solução polimérica [14,25-29]. As considerações para aplicações desta técnica estão descritas no Capítulo 3 desta Tese (página 71).

A ocorrência de uma reação química depende de muitos fatores, temperatura, concentração dos reagentes, luminosidade, meio reacional (solvente, pH) entre outros fatores. Freitas *et al.* [14] estudando a degradação de policloropreno por $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ verificou, entre outras coisas, que nesta reação o sal de ferro atua como catalisador, a reação é foto-dependente e só ocorre em solução. As curvas de tempo normalizado de escoamento para PCP/ $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em diferentes solventes apresentadas na Figura 4.1 foram normalizadas usando a equação

$$t_{R,t} = \frac{t_t}{t_{R,t}} \quad (3.1)$$

onde $t_{t=0}$ é o momento inicial da reação, $t = 0$ é o exato momento que a solução de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /THF é adicionada a solução de PCP já acomodada no viscosímetro. t_t e $t_{R,t}$ são o tempo de escoamento medido no tempo t e o respectivo tempo normalizado. O decréscimo do $t_{R,t}$ com a evolução no tempo de reação foi correlacionado com a extensão da degradação. No tempo $t = 0$, o valor de $t_{R,t}$ é 1,0 e decresce gradativamente com o aumento do tempo de reação.

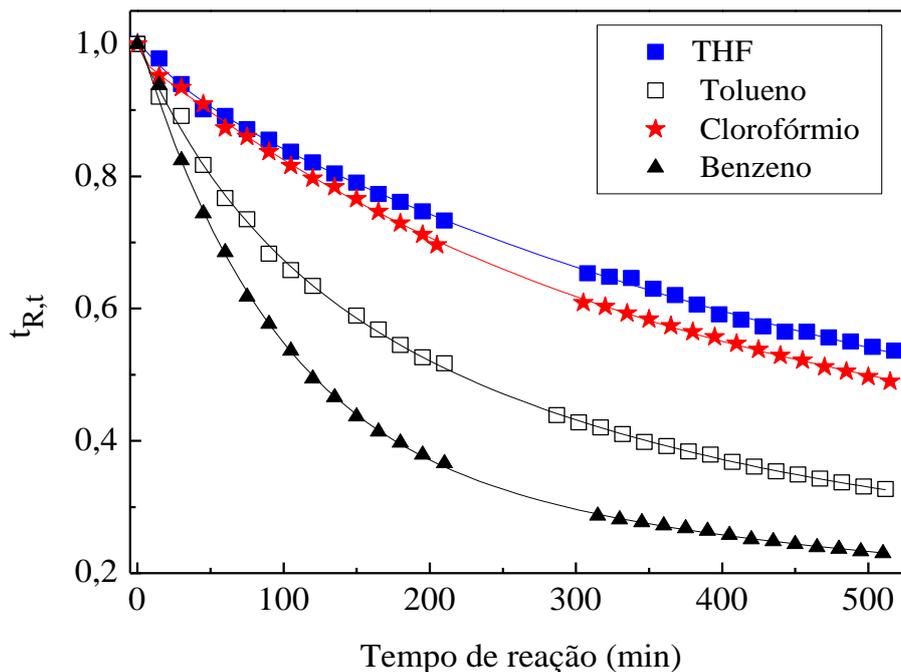


Figura 4.1 – Tempo normalizado de escoamento como função do tempo de reação do sistema PCP/FeCl₃.6H₂O nos quatro diferentes solventes.

Foi verificado que PCP degrada nos quatro solventes estudados, porém quando se comparam os diferentes solventes o tempo de escoamento decresce diferentemente. Na Figura 4.2 são apresentados os valores de $t_{R,t}$ obtidos no tempo reacional de 510 min para os quatro solventes estudados.

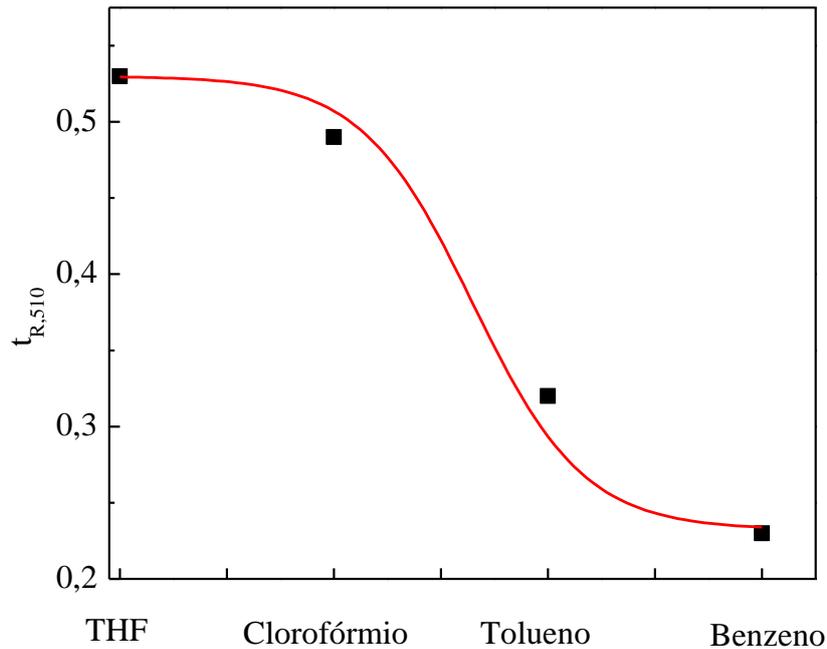
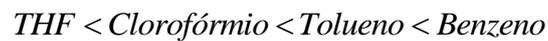


Figura 4.2 – Tempo de escoamento normalizado medido no tempo de reação de 510 minutos ($t_{R,510}$).

A extensão da degradação de acordo com o solvente pode ser ordenada como segue:



Abdel-Bary *et al.* [30] estudaram o efeito da estrutura química dos solventes (benzeno, tolueno e xileno) na fotodegradação de PCP em solução e verificaram que a fotodegradação procede mais rapidamente em benzeno quando comparado a tolueno. Em xileno, porém, a reação foi mais lenta do que em tolueno. Ainda, de acordo com Abdel-Bary *et al.* [30], esta observação pode indicar a participação do solvente em reações fotoinduzidas, resultando num efeito protetor quando a energia é transferida do polímero excitado para o solvente, enquanto um alto rendimento quântico é esperado se o solvente transfere energia de excitação para a cadeia polimérica. A estrutura química do solvente determina qual reação ocorre com maior frequência, levando a retardação

ou efetivação do processo de fotodegradação. Marconi *et al.* [31] estudaram o efeito do solvente na fotodegradação de PPV (poli(*p*-fenileno vinileno)) e um derivado o poly(3-metoxi-5-dodeciloxy-*p*-fenileno-vinileno) MD-PPV. Para os quatro solventes estudados, tolueno, benzeno, clorofórmio e THF, aqueles autores verificaram que a polaridade do solvente não era um fator importante no processo. Entretanto, a natureza química do solvente e a interação polímero-polímero podem desempenhar importantes papéis no processo de fotodegradação. Baseado nas observações de Abdel-Bary *et al.* [30] e Marconi *et al.* [31] uma maior degradação era esperada no solvente benzeno e uma menor para o solvente THF o qual foi confirmado nesta Tese (observe as Figuras 4.1 e 4.2).

4.2.2 Avaliação da cinética de degradação para PCP

A nível macroscópico, um líquido é o meio ideal para transporte de calor de e/ou para reações endo ou exotérmicas. Do ponto de vista microscópico-molecular o solvente pode destruir a rede cristalina de um sólido, dissolver gases ou líquidos reativos e pode exercer considerável influência na velocidade de reação e posições do equilíbrio químico. Devido às forças moleculares (específicas ou não) atuando entre íons ou moléculas dos reagentes dissolvidos, complexos ativados, assim como entre produtos/reagentes e moléculas do solvente (levando a solvatação diferencial de todos os solutos), os parâmetros velocidades de reação, constante de equilíbrio e seletividade das reações químicas podem ser fortemente influenciadas pelo solvente [1,2]. Para a ocorrência de uma reação é necessário que as espécies se aproximem e interajam e isto depende, em muito, do meio reacional (ou seja, do solvente). A velocidade de uma reação química é definida como sendo a mudança na concentração de um reagente ou produto por uma unidade de tempo [32]. Como já descrito no Capítulo 3 desta Tese, a

cinética de reação foi estudada pelo método integral. As equações 3.8 e 3.12 (cuja obtenção está descrita no Capítulo 3) foram usadas para tratar os dados de $t_{R,t}$ segundo um modelo cinético de primeira e segunda ordem respectivamente.

$$kt = \ln\left(\frac{1}{t_{R,t}}\right) \quad (3.8)$$

$$kt = \left(\frac{1-t_{R,t}}{t_{R,t}}\right) \quad (3.12)$$

Os dados obtidos na Figura 4.1 foram testados para modelos cinéticos de primeira e segunda ordem respectivamente. Na Figura 4.3 são apresentados os resultados relativos aos testes para o modelo cinético de primeira ordem.

Apesar da curva de $\ln(1 / t_{R,t})$ em função do tempo de reação ser linear nos momentos iniciais da reação (intervalo 0 – 215 min) o ajuste não prevalece em maiores tempos de reação, o que desqualifica a hipótese de esta reação possuir cinética de primeira ordem para os quatro solventes estudados. Os dados da Figura 4.1 foram também testados com respeito à cinética de segunda ordem, cujos resultados são apresentados na Figura 4.4.

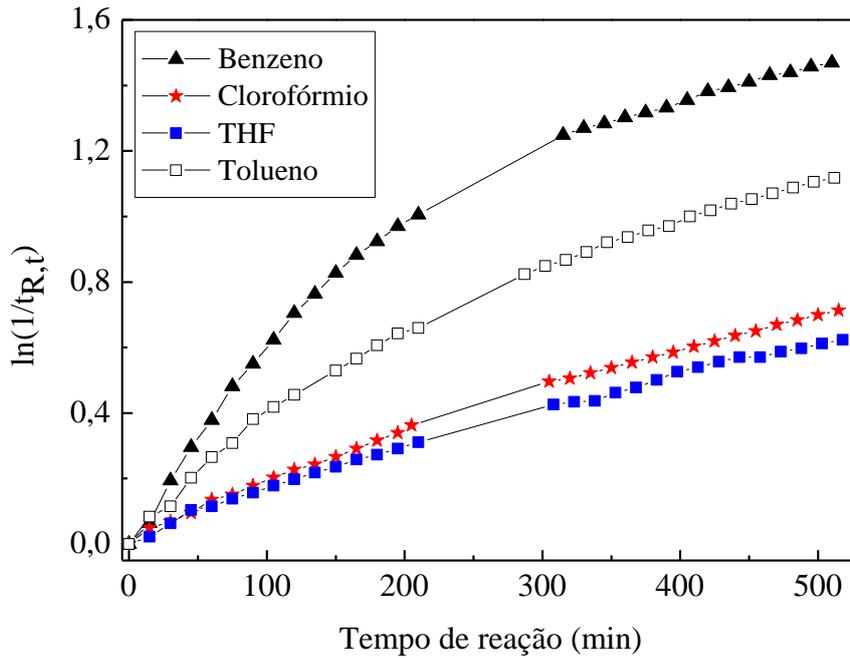


Figura 4.3 – Curvas, em função do tempo de reação, obtidas quando os tempos normalizados de escoamento são tratados com a Equação 3.8. Dados relativos aos experimentos cujas curvas são descritas na Figura 4.1.

Foi possível observar que apenas as curvas obtidas em clorofórmio e em THF produzem ajustes lineares quando os dados são tratados segundo o modelo cinético de segunda ordem (eq. 3.12). Este é um forte indicativo de que a reação tem uma dependência, do ponto de vista cinético, para com o tipo de solvente utilizado.

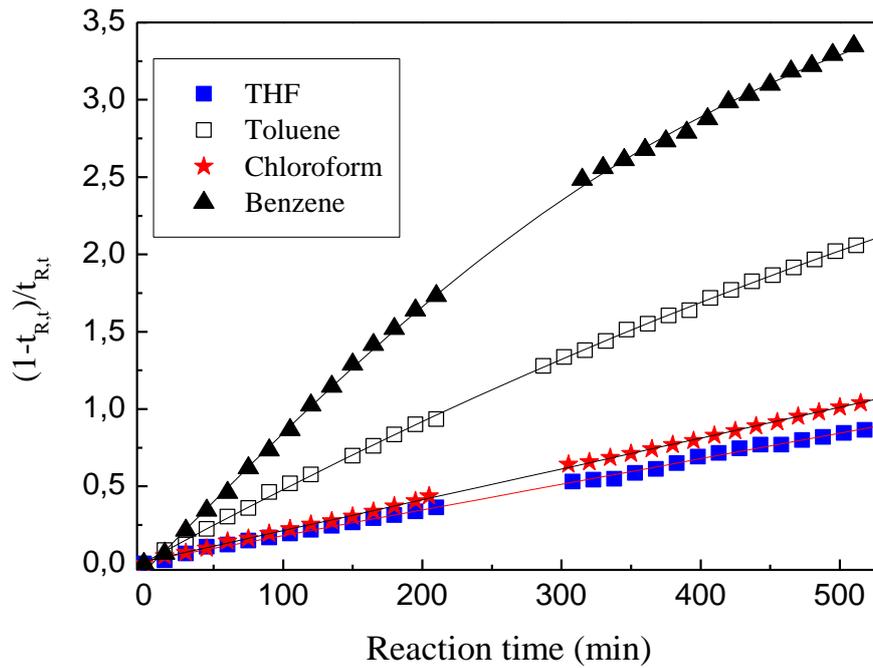


Figura 4.4 – Curvas, em função do tempo de reação, obtidas quando os tempos normalizados de escoamento são tratados com a Equação 3.12. Dados relativos aos experimentos cujas curvas são descritas na Figura 4.1.

De acordo com a literatura, este resultado é fortuito, pois na avaliação dos tempos de escoamento para determinação de parâmetros cinéticos, não foi considerado o efeito de entrelaçamento entre cadeias [14,28,29]. Ainda, foi possível verificar que há linearidade no intervalo de 0 – 215 minutos, para todas as curvas indicando uma possível contribuição do tempo de reação no modelo cinético de reação. Os dados relativos a este intervalo foram expandidos na Figura 4.5.

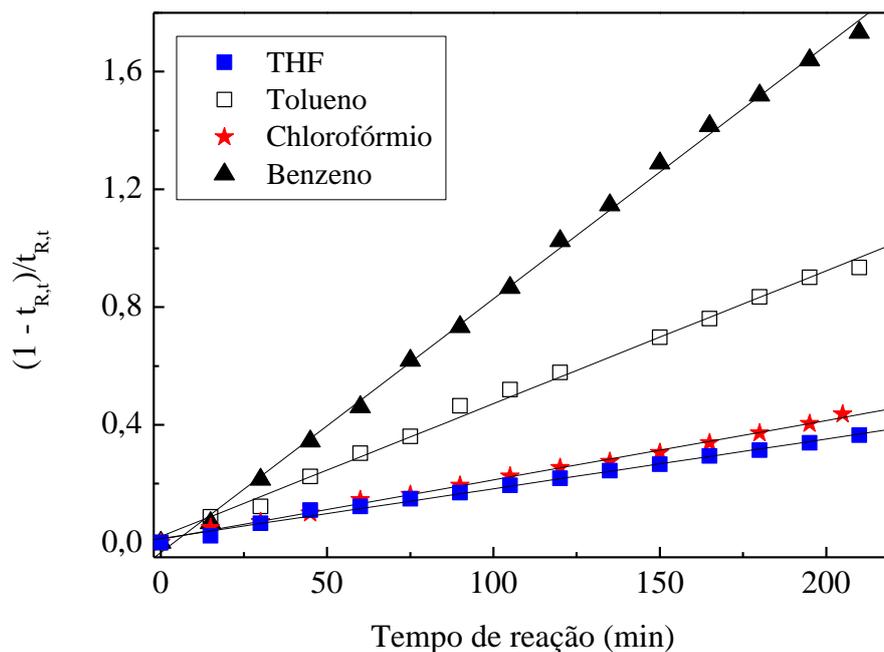


Figura 4.5 – Curvas, em função do tempo de reação, obtidas quando os tempos normalizados de escoamento no intervalo 0 – 215 min são tratados com a Equação 3.12. Dados relativos aos experimentos cujas curvas são descritas na Figura 4.1.

Foi verificado que todas as curvas ajustam-se bem ao modelo cinético de segunda ordem, ainda que isso seja classificado como fortuito [14,28,29]. A análise da Figura 4.1 demonstra que a degradação de PCP na presença de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ é dependente do solvente. Por outro lado, a Figura 4.4 mostra que a cinética depende dos fatores tempo de reação e o meio reacional (solvente). Isto permite inferir que a cinética de degradação para PCP é dependente de quatro fatores: i) a concentração de polímero em solução, ii) a presença de luz policromática, como já demonstrado em trabalho prévio [14], iii) solvente e iv) tempo de reação, verificado neste estudo. Apesar do ajuste linear que caracteriza o processo de degradação do PCP, em meio de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e presença de luz policromática, como sendo de segunda ordem, como já discutido em trabalhos anteriores, as constantes de velocidade obtidas nesta Tese devem ser consideradas como constantes aparentes e não como constantes reais de velocidade,

devido à contribuição positiva dos entrelaçamentos entre as cadeias dos polímeros para o tempo de escoamento.

4.2.3. A influência das propriedades dos solventes

O processo de degradação de PCP na presença de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foi descrito por Freitas *et al.* [14] como um processo do tipo Foto-Fenton. De acordo com a literatura a reação de Foto-Fenton é um processo que ocorre quase exclusivamente em meio líquido. O tipo de solvente pode ter considerável efeito na velocidade e na ordem de reação de uma reação química homogênea. Menschutkin demonstrou em 1890 em seu clássico estudo sobre quaternização de trietilamina com iodoetano, usando 23 solventes, que a velocidade de reação varia de forma considerável de acordo com o solvente escolhido. Por exemplo, em n-hexano a reação foi quatro vezes mais lenta do que em éter dietílico, 36 vezes mais lenta do que em metanol e 742 vezes mais lenta e álcool benzílico [2]. Ele então julgou que a escolha do solvente era o fator que acelerava ou desacelerava a reação. Neste sentido, Fujita *et al.* [33] estudaram o mecanismo de degradação do ácido 4-metacrilóiloxietil trimetilico (4-MET). Eles verificaram que a degradação de 4-MET é fortemente dependente do tipo de solvente usado. Estudando a influência da polaridade e da acidez do meio no comportamento espectral de iodeto de 1-metil-4-[4-amino-estiril] piridínio, El-Daly *et al.* [34] verificaram que o rendimento quântico da fluorescência é sensível à polaridade e à viscosidade do meio. Estudando o efeito do solvente na degradação térmica de poliestireno *para*-substituído, Al Ani *et al.* [35] verificaram que a mudança na polaridade do solvente tem considerável efeito na extinção da fluorescência, mas pouco efeito na degradação térmica desse polímero. Quian *et al.* [36] estudaram o comportamento reológico de poli(acetato de vinila), poliestireno e poli(etileno-co-vinil-acetato) em diferentes solventes e verificou que

curvas de viscosidade reduzida são altamente dependentes da constante dielétrica do solvente e da polaridade. Pelo acima considerado, fica claro que as propriedades do solvente podem favorecer ou não determinados processos químicos. Algumas propriedades dos solventes usados neste estudo estão descritas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Algumas propriedades dos solventes estudados [37-38].

	Propriedades		
	Constante dielétrica	Tensão superficial	
		(din/cm)	Dipolo
Benzeno	2,28	28,90	0
Clorofórmio	4,80	27,16	1,10
THF	7,60	28,00	1,75
Tolueno	2,38	28,50	0,40

Estudando a foto-estabilidade de ergocalciferol (vitamin D₂) em solventes orgânicos, Armad *et al.* [39] verificaram que a reação de fotólise é influenciada pela polaridade do solvente e que um aumento na constante dielétrica do solvente leva a um decréscimo na velocidade de reação. Neste trabalho, os dados obtidos da cinética da degradação de PCP na presença de FeCl₃.6H₂O e luz policromática foram correlacionados com as propriedades do solvente constante, tais como dielétrica, dipolo e tensão superficial. A extensão do processo de degradação foi avaliada por meio da equação 4.4.

$$(\%) \text{degradação} = (1 - t_{R,t}) * 100 \quad (4.2)$$

Os valores de $t_{R,t}$ para um dado tempo de reação podem ser obtidos da Figura 4.1. A extensão da degradação (% degradação) para o tempo 510 minutos para os quatro solventes estudados foi plotada na Figura 4.6 como função da constante dielétrica do solvente. Foi possível observar que quando a constante dielétrica aumenta a extensão da degradação de PCP diminui. Comportamento similar foi verificado por Ahmad *et al.* [39] estudando a foto-estabilidade de ergocalciferol (vitamina D₂) em solventes orgânicos.

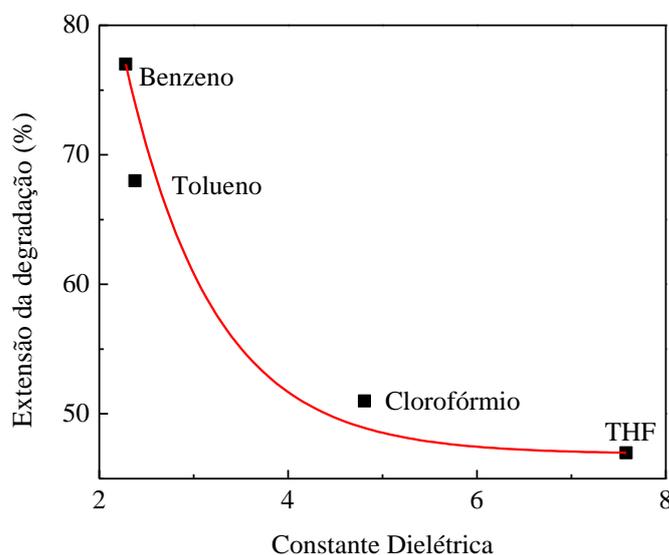


Figura 4.6 – Extensão da degradação de PCP a 510 min como função da constante dielétrica para os solventes estudados (os valores das constantes dielétricas estão descritos na Tabela 4.1).

Muitas vezes, a energia de ativação depende do tipo de reação e não varia de solvente para solvente [40]. A entropia de ativação é sempre negativa e varia com o solvente, tornando mais negativa quanto menor a polaridade do solvente [40]. Reações

que levam a produtos que são mais polares do que os reagentes, como regra, ocorrem mais rapidamente em meio polar [40]. Por outro lado, quando os produtos da reação são menos polares do que a substância inicial, a baixa polaridade do solvente acelera a reação, como observado na degradação de policloropreno em benzeno (observe a Figura 4.1). Na Figura 4.7 é mostrada a dependência da extensão da degradação com os valores da constante de dipolo dos quatro solventes estudados.

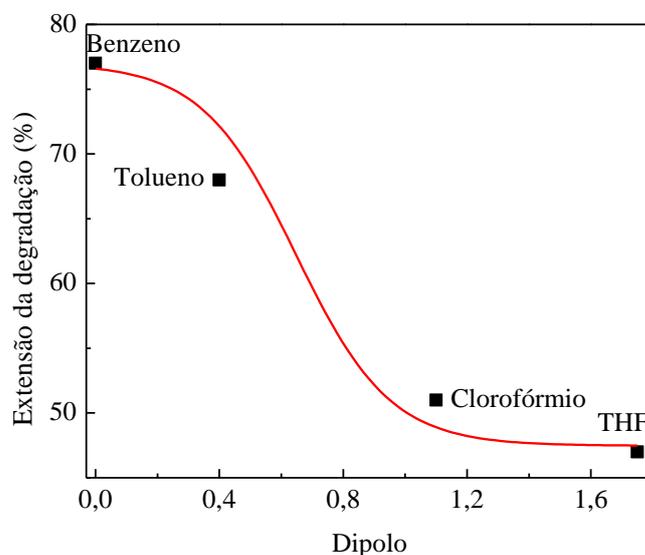


Figura 4.7 – Extensão da degradação de PCP a 510 min como função do dipolo para os solventes estudados (os valores dos dipolos estão descritos na Tabela 4.1).

De acordo com a teoria de Hughes-Ingold [41] “um aumento na energia de solvatação do meio acelera a criação e concentração de cargas e inibe sua destruição e difusão”. Então, uma reação na qual a carga não está fixada em um único ponto, mas se espalha ao longo da estrutura do estado de transição, seria mais lenta em um solvente polar [42]. Se o estado de transição é menos polar do que o estado inicial (ou fundamental), um aumento na polaridade do solvente aumentaria o valor de ΔG (energia livre) e decresceria a velocidade de reação [43]. Isto pode ser verdadeiro para a

fotodegradação de policloropreno, pois um aumento no dipolo das moléculas do solvente leva a um decréscimo na velocidade de reação e pode, portanto, implicar na existência de um estado de transição não-polar ou menos polar, quando comparado com o estado inicial. Tal estado de transição seria desestabilizado pelo aumento na polaridade do solvente e, assim, a velocidade de reação seria diminuída. Uma reação do tipo do presente caso (fotodegradação de policloropreno na presença de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ combinado com a exposição à luz policromática) procederia mais rapidamente com o decréscimo na polaridade do solvente, como indicado pelo recíproco relação velocidade constante dielétrica. Além do já discutido, mudanças do solvente podem ocasionar concomitantes mudanças na tensão superficial e viscosidade, então indiretamente afetar a velocidade de reação [44]. Tensão superficial (δ), viscosidade (η) e condutividade térmica (λ) são classificadas como propriedades de superfície (δ) e de transporte (η e λ) dos materiais. A magnitude dessas propriedades depende de interações intermoleculares [44]. A magnitude das interações ditam a elasticidade superficial, a fluidez e a miscibilidade de duas fases, assim como a habilidade dos líquidos dissiparem as flutuações de temperatura durante a reação. Portanto, a viscosidade do solvente pode influenciar no processo de difusão e então na velocidade de reação [45]. Uma consideração na influência da viscosidade do solvente na velocidade de reação de oxidação pode ser necessária, como a viscosidade de um líquido afeta a velocidade na qual as moléculas difundem através da solução, que por sua vez afeta a velocidade de oxidação de compostos suscetíveis na superfície do líquido [46]. A dependência da extensão da degradação (%) de PCP com a tensão superficial é apresentada na Figura 4.8. Nessa figura é mostrado que o aumento da tensão superficial aumenta a extensão da reação.

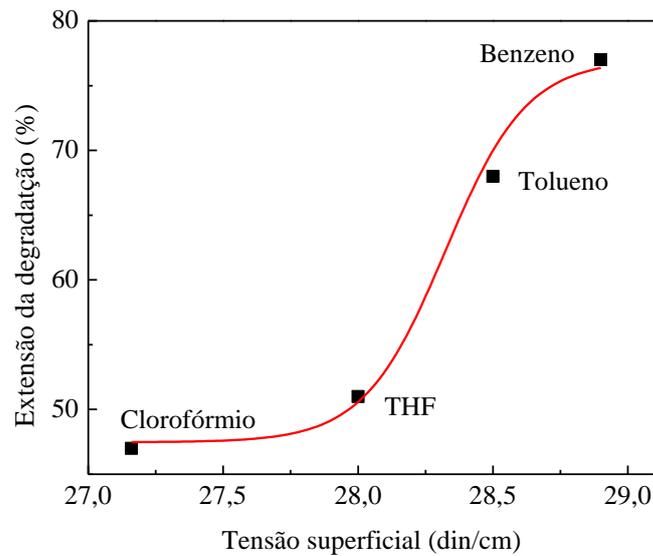


Figura 4.8 – Extensão da degradação de PCP a 510 min como função da tensão superficial para os solventes estudados (os valores das tensões superficiais estão descritos na Tabela 4.1).

4.2.4 Avaliação do efeito solvente na fotodegradação da blenda

PCP/NR por $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Na Figura 4.1 foi possível observar que o solvente tem grande influência no processo de degradação de PCP. Porém, no Capítulo 3 desta Tese foi verificado que a reação de degradação para a blenda (PCP/NR) não é exclusivamente foto-dependente. Isto induz a inferência de que pode haver outros mecanismos atuando no processo de degradação da blenda PCP/NR na presença de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e luz policromática. Portanto, o comportamento de uma blenda PCP/NR frente ao $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ nos solventes benzeno, tolueno, clorofórmio e THF foi analisado de modo singular ao realizado para PCP. Os resultados estão expressos na Figura 4.9.

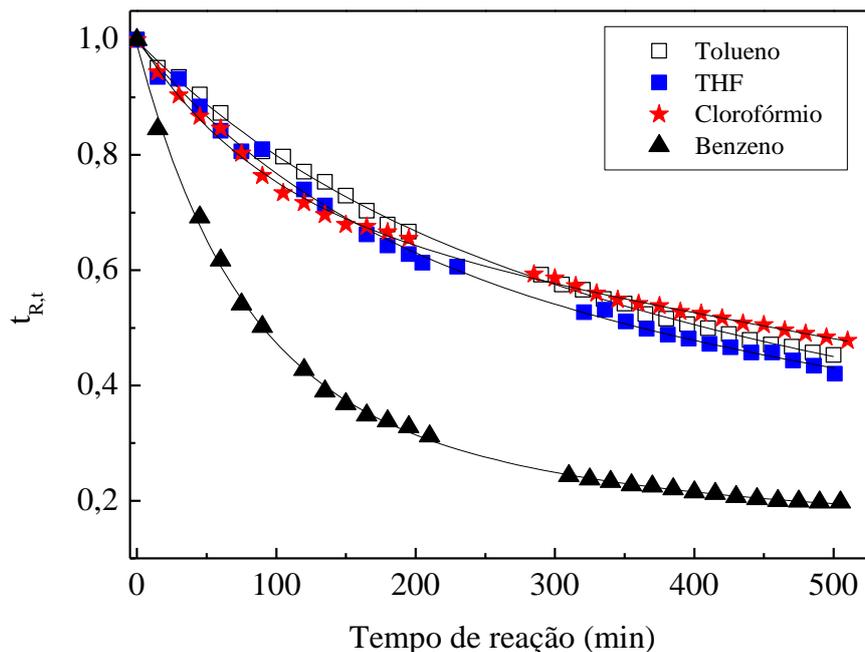


Figura 4.9 – Tempo normalizado de escoamento como função do tempo de reação para os quatro diferentes solventes para a blenda PCP/NR 50/50-FeCl₃.6H₂O.

Há, em princípio, dois caminhos pelos quais o solvente pode afetar a velocidade de uma reação química em um processo homogêneo: por meio do efeito estático ou friccional. A influência estática do solvente na constante de velocidade pode ser compreendida em termos da teoria dos estados de transição [38-48]. De acordo com esta teoria, o solvente pode modificar a energia de ativação de Gibbs (assim como a correspondente entalpia de ativação, entropia de ativação e volume de ativação) por solvatação diferencial dos reagentes e do complexo ativado. As velocidades de reação são muito sensíveis à energia de ativação. Por exemplo, a mudança de somente 8,4 kJ/mol (2 kcal/mol) na energia de ativação pode alterar a velocidade de reação a temperatura ambiente por um fator de 31 [49-57]. Aqui, está, implicitamente, assumido que a relaxação reorientacional necessária das moléculas do solvente durante o processo

de ativação é suficientemente rápida e que o complexo ativado está em equilíbrio térmico com o solvente devido às colisões dos sistemas reagentes com as vizinhanças. As regras dos efeitos do solvente de Hughes-Ingold na velocidade de reação são baseadas no equilíbrio de solvatação do complexo ativado [49-57]. Este equilíbrio hipotético é, porém, não necessariamente válido para reações químicas rápidas. Isto nos leva a uma segunda possibilidade, na qual o solvente pode influenciar a velocidade de reação, o chamado efeito friccional (ou dinâmico). Em casos extremos, a reorientação do solvente torna-se o fator limitante e a teoria do estado de transição é falha [49-57]. Nesta situação, a constante de velocidade dependerá da dinâmica do solvente, e variará com a fricção, ou seja, com algumas medidas de acoplamento do solvente tais como densidade, pressão interna ou viscosidade [49-57]. Ficou bastante evidente na Figura 4.9 que há dois blocos de resultados: um obtido em um solvente de polaridade nula e os demais noutro bloco cuja polaridade vai de baixa a alta. A fim de comparar o comportamento dos quatro solventes, um novo gráfico foi feito tomando a última medida de tempo normalizado de escoamento da blenda PCP/NR 50/50 realizada para cada solvente (ou seja, $t_{R,510}$), como apresentado na Figura 4.10. Foi verificado que o valores de $t_{R,510}$ para a blenda PCP/NR 50/50 dissolvida em clorofórmio, THF e tolueno são muito semelhantes, porém bem diferente do valor obtido quando se usa benzeno como solvente.

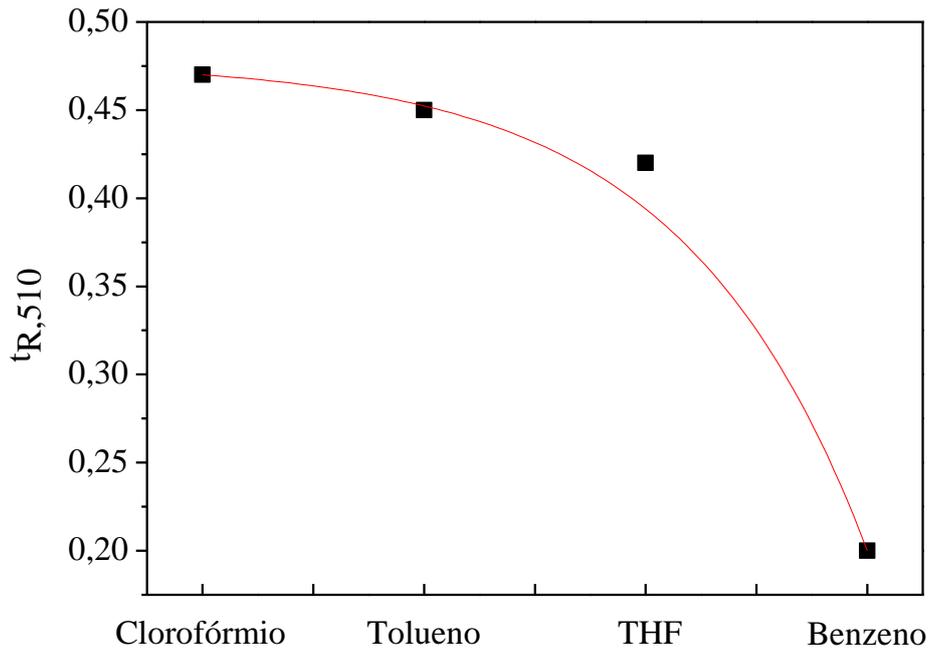


Figura 4.10 – Tempo normalizado de escoamento, para o tempo de reação de 510 minutos ($t_{R,510}$) para os diferentes solventes utilizados.

4.2.5 Avaliação da cinética de degradação para PCP/NR

A cinética de degradação da blenda PCP/NR em presença de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foi avaliada a partir dos dados de tempo normalizado de escoamento. Nesta avaliação foram testados modelos cinéticos de primeira e segunda ordem respectivamente. Os testes para a cinética de primeira ordem foram realizados aplicando a equação 3.8 aos dados de tempo normalizado de escoamento plotados na Figura 4.9 assim como para a segunda ordem foi realizado tratando o mesmo conjunto de dados com a equação 3.12.

Os resultados obtidos da aplicação do modelo cinético de primeira ordem são apresentados na Figura 4.11. De acordo com a literatura [32] numa cinética de primeira ordem é esperada um ajuste linear para os dados plotados na Figura 4.11, o que não foi verificado indicando que o processo não segue tal modelo.

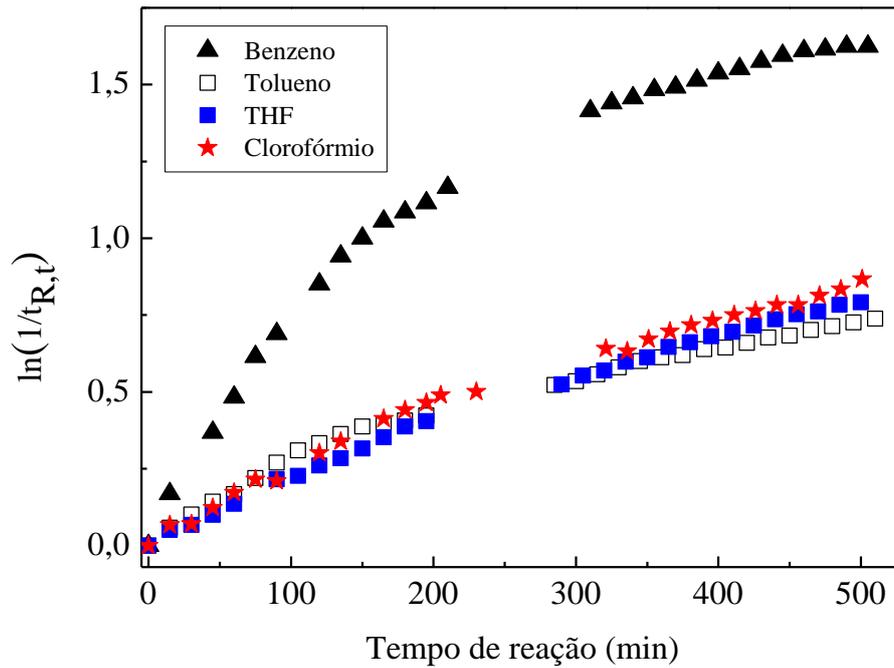


Figura 4.11 – Curvas, em função do tempo de reação, obtidas quando os tempos normalizados de escoamento para a blenda PCP/NR 50/50 obtidos no intervalo 0-510 min são tratados com a Equação 3.8. Dados relativos aos experimentos cujas curvas são descritas na Figura 4.1.

Quando os dados obtidos na Figura 4.9 foram tratados pelo modelo cinético de segunda ordem foi verificado que, das quatro curvas, duas obtiveram ajustes lineares (observe a Figura 4.12). Isto é um forte indicativo que a reação de degradação ocorre segundo uma cinética de segunda ordem para quando a reação se processa nestes solventes. Foi obtido ajuste linear para as curvas obtidas nos solventes tolueno e THF. Todavia, observando as curvas da Figura 4.12 é possível observar que todas as curvas esboçam uma linearidade até o tempo de 215 minutos. A fim de averiguar isto a escala de tempo foi reduzida para o intervalo de reação de 0 - 210 min e uma nova Figura foi obtida (observe a Figura 4.13).

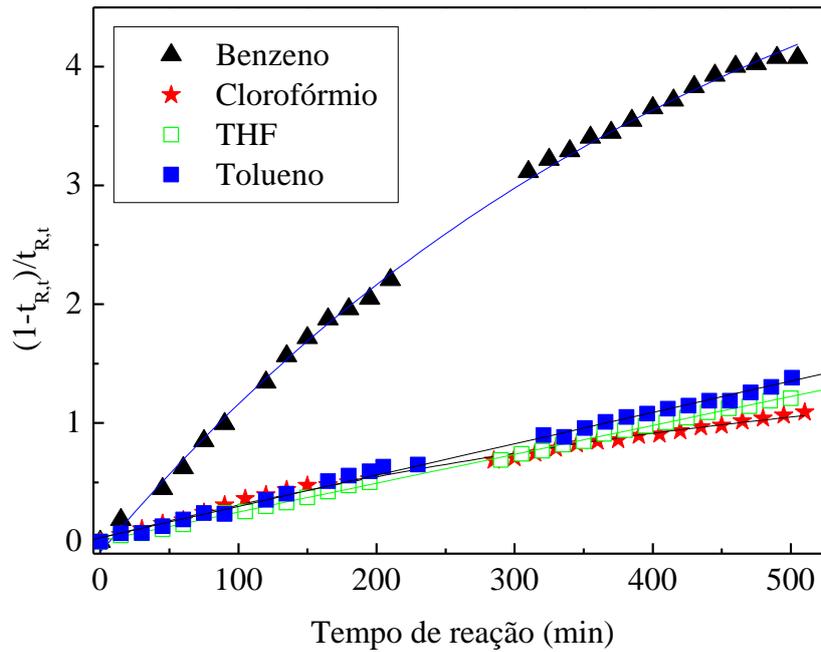


Figura 4.12 – Curvas, em função do tempo de reação, obtidas quando os tempos normalizados de escoamento no intervalo 0 – 510 min são tratados com a Equação 4.2.

Dados relativos aos experimentos cujas curvas são descritas na Figura 4.1.

Foi verificado que quando o intervalo de tempo é reduzido todas as curvas produzem ajustes lineares se tratadas segundo um modelo cinético de segunda ordem (veja Figura 4.13).

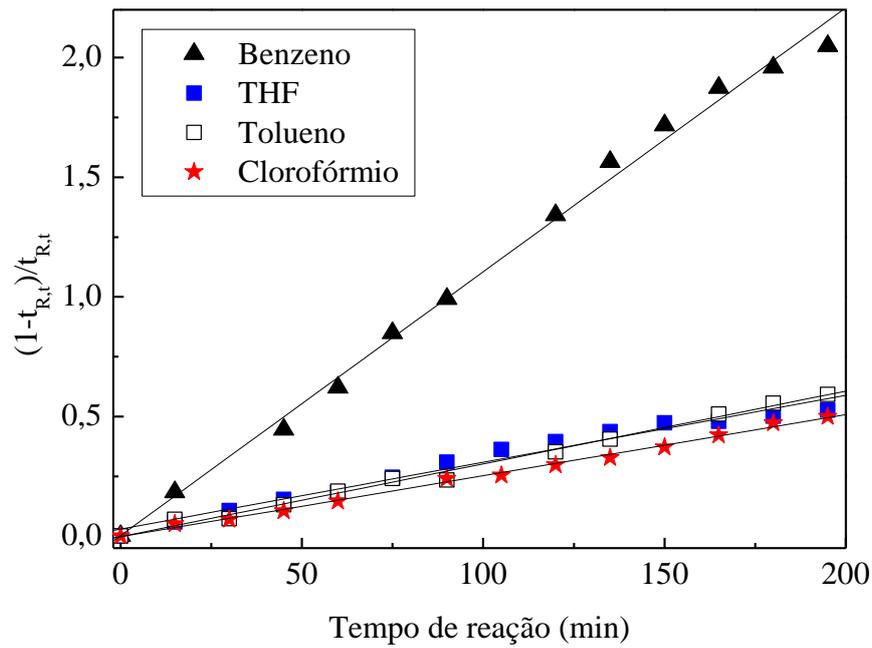


Figura 4.13 – Curvas, em função do tempo de reação, obtidas quando os tempos normalizados de escoamento no intervalo 0 – 210 min são tratados com a Equação 4.2.

Dados relativos aos experimentos cujas curvas são descritas na Figura 4.9.

Isso leva à conclusão de que a reação de degradação para a blenda PCP/NR em presença de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e luz policromática é dependente de dois fatores assim como PCP. O processo é dependente tanto do tempo de reação quanto do meio reacional. Observando as curvas da Figura 4.9, uma dependência com o meio reacional já era aguardada.

4.2.6 A influência das propriedades dos solventes na degradação da blenda PCP/NR por $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Na Figura 4.14 é apresentada a dependência de $t_{R,510}$ com a constante dielétrica do solvente, para a blenda PCP/NR 50:50 (m/m). Foi possível observar que o rendimento é maior quando o meio reacional tem uma constante dielétrica baixa (benzeno, observe a Figura 4.14), similar ao observado para PCP, porém a similaridade

pára por aí. No sistema PCP em presença de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /luz policromática há maior influência das características elétricas do solvente (policloropreno é um elastômero polar). Na blenda de PCP/NR isso não foi verificado e os resultados apontam para um valor quase constante de $t_{R,510}$ quando a constante dielétrica está entre 2,38 (tolueno) e 7,60 (THF). Isto pode estar associado ao mecanismo de degradação da NR, quando observado a Figura 3.1 (Capítulo 3), pois na ausência de luz o processo de degradação da blenda apresenta um decréscimo na velocidade de reação. Assim, fica claro que existem dois mecanismos de degradação e que estes caminham lado a lado, porém não é possível identificá-los ou quantificá-los (ainda). Apesar da blenda PCP/NR ser imiscível (e que outros mecanismos de degradação podem estar envolvidos) os fragmentos, oriundos da degradação de PCP, podem influenciar nano processo da degradação da NR de dois modos: podem tanto auxiliar na degradação da NR, assim como podem retardar tal processo, tal como verificado por Abdel-Bhary [30].

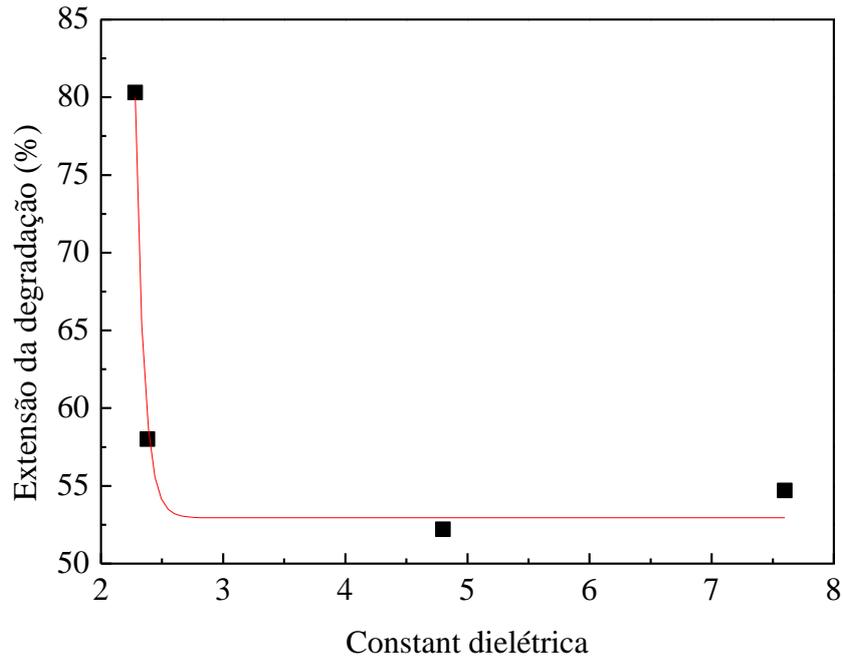


Figura 4.14 – Extensão da degradação de PCP a 510 min como função da constante dielétrica para os solventes estudados (os valores das constantes dielétricas estão descritos na Tabela 4.1).

Um comportamento similar foi verificado à dependência de $t_{R,510}$ para a blenda PCP/NR 50/50 com respeito ao valor do dipolo dos solventes (observe a Figura 4.15) uma vez que os valores de constante dielétrica e de dipolo seguem a mesma ordem considerando os quatro solventes estudados.

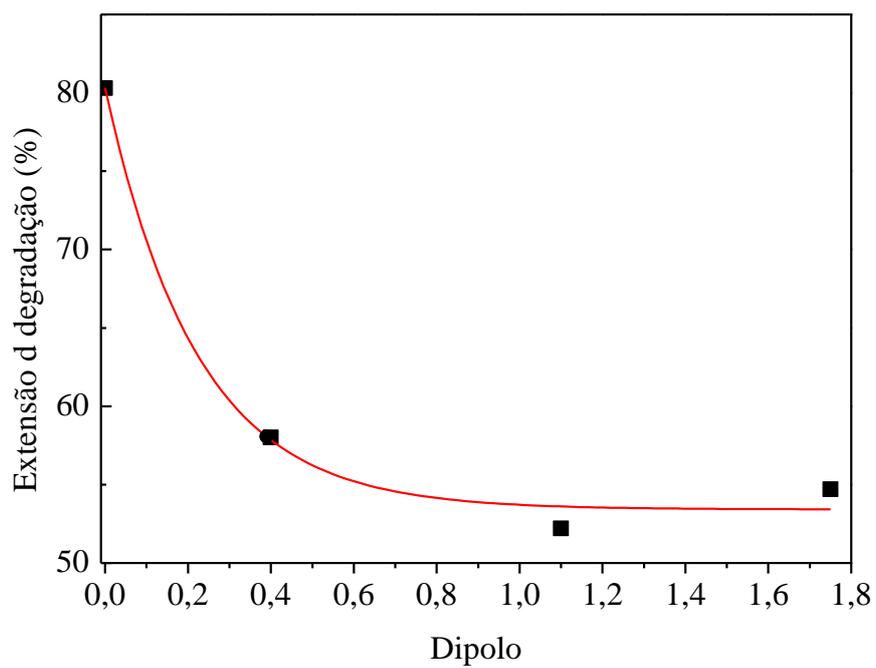


Figura 4.15 – Extensão da degradação de PCP a 510 min como função do dipolo para os solventes estudados (os valores das constantes dielétricas estão descritos na Tabela 4.1).

4.3 Conclusões

Foi verificado que, assim como para a degradação do PCP, o processo de degradação da blenda de PCP/NR tem dependência para com o tipo de solvente.

Do presente estudo foi possível verificar que o solvente e suas propriedades exercem grande influência em uma reação química, especificamente na degradação do PCP ou da blenda PCP/NR, na presença de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ / luz policromática. Por meio deste estudo, foi possível observar que o processo de degradação para PCP isolado e também da blenda PCP/NR 50:50 (m/m) tem dependência com o tipo de solvente, assim como o modelo cinético é afetado pelo tipo de solvente e pelo tempo de reação. Considerando o tipo de solvente, foi verificado que o benzeno é o solvente no qual o processo de degradação (do PCP e da blenda PCP/NR 50:50) ocorre mais rapidamente levando a uma maior extensão da reação. Por outro lado, em THF a degradação tanto do PCP quanto da blenda ocorre mais lentamente e com menor extensão da reação, dentro do intervalo de tempo estudado. Com respeito ao modelo cinético, foi verificado que até 50 % do tempo de reação estudado (0 – 215 min) o modelo cinético de segunda ordem se ajusta bem aos dados experimentais. Porém, quando considerado o todo o intervalo de tempo de reação estudado (0 – 510 min) as curvas obtidas em clorofórmio e THF produziram ajustes lineares quando a eles foi aplicado o modelo cinético de segunda ordem, caracterizando o processo como sendo de segunda ordem se ocorrerem em THF ou tolueno. Ainda, foram verificadas algumas dependências com respeito à constante dielétrica dipolo e tensão superficial do solvente indicando benzeno como melhor solvente para o processo. Foi encontrado que a reação de degradação para a blenda PCP/NR na presença de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ajuste-se bem ao modelo cinético de segunda ordem independente do solvente usado no intervalo 0 – 215 min, quando este intervalo é expandido para 0 – 510 min, duas curvas (curvas obtidas nos solventes tolueno e THF)

ainda mantém o ajuste linear caracterizando o sistema dependente do tempo de reação e do solvente. O benzeno é o solvente no qual o processo de degradação da blenda PCP/NR 50/50 ocorre com maior velocidade levando a maiores extensões de reação.

4.4 Referências

- 1 – REICHARDT, C. Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry. 3th edition. WILEYVCH Verlag GmbH & Co. KGaA Press, Weinheim, 2003.
- 2 – WYPYCH, G. Handbook of solvents. ChemTec Publishing. Toronto, 2001.
- 3 – MARCUS, Y. The Properties of Solvents. John Wiley & Sons Ltd Press, West Sussex, England, 1998.
- 4 – BERTHELOT, M. e SAINT GILLES, L.P. *Ann. Chim. Phys.*, 3. Sér., 65, 385 (1862); *ibid.* 66, 5 (1862); *ibid.* 68, 255 (1863).
- 5 – MENSCHUTKIN, N.Z. *Phys. Chem.*, 5, 589 (1890); *ibid.* 6, 41 (1890); *ibid.* 34, 157(1900).
- 6 – DVORKO, G.F.; PONOMAREVA, E.A.; KULIK, N.I. solvation effects and mechanism of tert-butylhalogenide heterolysis. *Usp. Khim.* 1984; 53: 948-970.
- 7 – ABRAHAM, M.H. Solvent effects on reaction-rates. *Pure Appl. Chem.* 1985; 57: 1055-1064.
- 8 – CLAISEN, L.. Beiträge zur Kenntniss der 1,3 - Diketone und verwandter Verbindungen. *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 1896; 291: 25-137.
- 9 – KNORR, L.. *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 1896; 70: 293
- 10 – WISLICENUS, W.. *Justus Liebigs Ann. Chem.*, (1896)291, 147.11 – HANTZSCH A. e SCHULTZE O.W. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1896;29: 2251.
- 12 – STOBBE, H., I. Studien über Tautomerie, insbesondere an einem semicyklischen 1,3- Diketon der Pentamethylenreihe. *Liebigs Ann. Chem.* 1903;326: 347-370.
- 13 – JONES, H.C. The Modern solution Theory. Harper & Brothers. New York, 1899.
- 14 – FREITAS, A.R.; RUBIRA, A.F.; MUNIZ, E.C. Polychloroprene degradation by a photo-Fenton process. *Polym. Degrad. Stab.*, 2005;87: 425-432.
- 15 – FENG, J.; HU, X.; YUE, P.L. Effect of initial solution pH on the degradation of Orange II using clay-based Fe nanocomposites as heterogeneous photo-Fenton catalyst. *Water Res.* 2006; 40: 641–646.

- 16 – IURASCU, B.; SIMINICEANU, I.; VIONE, D.; *et al.* Phenol degradation in water through a heterogeneous photo-Fenton process catalyzed by Fe-treated laponite. *Water Res.* 2009; 43: 1313-1322.
- 17 – ANDREOZZI, R.; D'APUZZO, A.; MAROTTA, R. A kinetic model for the degradation of benzothiazole by Fe₃C-photo-assisted Fenton process in a completely mixed batch reactor. *J. Hazard. Mat.* 2000; B80: 241–257.
- 18 – YING-SHIHA, M.; CHI-FANGA, S.; JIH-GAW, L. Degradation of carbofuran in Aqueous solution by ultrasound and Fenton processes: Effect of system parameters and kinetic study. *J. Hazard. Mat* 2010; 178: 320–325.
- 19 – TONY, M.A.; ZHAO, Y.Q.; TAYEB, A.M. Exploitation of Fenton and Fenton-like reagents as alternative conditioners for alum sludge conditioning. *J. Environ. Sci.* 2009; 21: 101–105.
- 20 – UTSET, B.; GARCIA, J.; CASADO, J. *et al.* Replacement of H₂O₂ by O₂ in Fenton and photo-Fenton reactions. *Chemosphere* 2000; 41: 1187-1192.
- 21 – HSUEH, C.; HUANG, Y.; WANG, C. *et al.* Photoassisted fenton degradation of nonbiodegradable azo-dye (Reactive Black 5) over a novel supported iron oxide catalysis at neutral pH. *J. Mol. Cat. A: Chem.* 2006; 245: 78-86.
- 22 – GALVÃO, S.A.O.; MOTA, A.L.N.; SILVA, D.N.; *et al.* Application of the photo-Fenton process to the treatment of wastewaters contaminated with diesel. *Sci. Tot. Environ.* 2006; 367: 42-49.
- 23 – SIEDLECKA, E.M.; MROZIK, W.; KACZYŃSKI, Z.; *et al.* Degradation of 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquid in a Fenton-like system. *J. Hazard. Mat.* 2008; 154: 893-900.
- 24 – SCHRANK, S.G.; JOSÉ, H.J.; MOREIRA, R.F.P.M.; *et al.* Applicability of Fenton and H₂O₂/UV reactions in the treatment of tannery wastewaters. *Chemosphere* 2005; 60: 644-655
- 25 – BAPTISTA, E.I.; CAMPESE, G.M.; ZALLOUM, N.L. *et al.* Degradation of polyisoprene induced by chloranil. *Polym. Degrad. Stab.* 1998; 60: 309-315.
- 26 – DRAGUNSKI, D.C.; FREITAS, A.R.; RUBIRA, A.F.; *et al.* Influence of iron(III) chloride on the degradation of the polyisoprene and polybutadiene. *Polym. Degrad. Stab.* 2000; 67: 239-247.
- 27 – CRISPIM, E.G.; RUBIRA, A.F., MUNIZ, E.C. Solvent effects on the miscibility of poly(methyl methacrylate)/poly(vinyl acetate) blends: I: Using differential scanning calorimetry and viscometry techniques. *Polymer* 1999; 40: 5129-5135.

- 28 – CURTI, P.S.; VIDOTTI, G.J.; RUBIRA, A.F., *et al.* Some kinetic parameters of the degradation of natural rubber induced by chloranil and iron(III) chloride, in solution. *Polym. Degrad. Stab.*, 2003; 79: 325-331.
- 29 – FREITAS, A.R.; RUBIRA, A.F.; MUNIZ, E.C. Degradation of Polychloroprene /natural rubber (PCP/NR) blends by photo-Fenton process. *Polym. Deg. Stab.*, 2008; 93: 601-60.
- 30 – SARHAN, A.A.; ABDEL-RAZIK, E.A.; ABDEL-BARY, E.M. The Photodegradation of *cis*-1,4-Polybutadiene, polystyrenebutadiene and polyisoprene. *J. Photchem. Photobio. A: Chem.* 1987; 4: 127-139.
- 31 – MARCONI, F.M.; BIANCHI, R.F.; FARIA, R.M.; *et al.* Solvent effects on the photodegradation of a PPV derivative. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2002; 374: 475-480.
- 32 – ATKINS, P.W. *Physical Chemistry*. 4th edition. Oxford University Press, Oxford 1990.
- 33 – FUJITA, K.; MA, S.; LI R.; *et al.* Effect of Solvent Type on the Degradation of 4-MET. *Dent. Mat. J.*, 2007; 26: 792-799.
- 34 – EL-DALY, S.A.; ABDEL-KADER, M.H.; ISSA, R.M.; *et al.* Influence of solvent polarity and medium acidity on the UV-Vis spectral behavior of 1-methyl-4-[4-amino-styryl] pyridinium iodide. *Spectroch. Acta, Part A*, 2003; 59: 405-411.
- 35 – ANI, A.; BARGHOUTH, K.E.; BUZOUR, M.A. Solvent effect on thermal degradation of plasticized *p*-substituted polystyrenes. *Polym. Deg. Stab.* 2006; 91: 3252-3258.
- 36 – QUIAN, J.; ZHOU, G.; ZHENG, Q.; *et al.* Influence of solvent and polymer sort on anomalous rheology behavior of polymer solution at high dilution. *J. Zhejiang Univ.*, 2005;2:265-270.
- 37 – SMALLWOOD, I.M. *Handbook of organic solvent properties*. Halsted Press, New York, 1996.
- 38 – DAVID L.R. *Handbook of chemistry and Physics*. 88th edition. CRC Press, New York, 2008.
- 39 – AHMAD, T.; AHMAD, I.; MAJEED, A. A study of the photostability of ergocalciferol (vitamin D₂) in organic solvents. *Pakistan J. Pharmac. Sci.*, 1993;6:1-7.

- 40 – SCHELLYLB, Z.A. Effect of the Solvent on the Kinetics of Diazotization. *J. Phys. Chem.*, 1970; 74: 4062-4067.
- 41 – HUGHES, E.D. e INGOLD, C.K. Mechanism of substitution at a saturated carbon atom. Part IV. A discussion of constitutional and solvent effects on the mechanism, kinetics, velocity, and orientation of substitution. *J. Chem. Soc.*, 1935; 244-258.
- 42 – HAYNES, J.R. e MURAD, F. *The Pharmacological Basis of Therapeutics*. 7th Edition. Macmillan Publishing Co, New York, 1985.
- 43 – CONNORS, K.A. *Chemical Stability of Pharmaceuticals*. 2nd Edition. John Wiley, New York, 1986.
- 44 – KAUFFMAN, G.W. e JURIS, P.C. Prediction of Surface Tension, Viscosity, and Thermal Conductivity for Common Organic Solvents Using Quantitative Structure-Property Relationships. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 2001; 41: 408-418.
- 45 – LAIDER, K.J. *Chemical Kinetics*. 3rd Edition. Harper and Row, New York, 1987.
- 46 – WALLWORK, S.C., e GRANT, D.J.W. *Physical Chemistry for Students of Pharmacy and Biology*, 3rd Edition, Longman, New York, 1977.
- 47 – EFFENBERGER, F.; WURTHNER, F.; STEYBE F. Synthesis and solvatochromic properties of donor-acceptor-substituted oligothiophenes. *J. Org. Chem.* 1995; 60: 2082.
- 48 – HARTMANN, H.; ECKERT, K. e SCHRÖDER, A. New solvatochromic dyes of the 5-dimethylamino-5-nitro-2,2'-bithiophene type. *Angewandte Chemie – Int. Ed.* 2000; 39: 556-558
- 49 – AGREN H. e MIKKELSEN K.V. Theory of Solvent Effects on Electronic Spectra, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* 1991; 234(C): 425-467.
- 49 – HYNES, J. T. Chemical reaction dynamics in solution. *Annu. Rev. Phys. Chem.* 1985; 36: 573-597.
- 50 – SIMON, J. D. Time-resolved studies of solvation in polar media. *Acc. Chem. Res.* 1988; 21: 128-134.
- 51 – BAGCHI, B. Dynamics of solvation and charge-transfer reactions in dipolar liquids. *Annu. Rev. Phys. Chem.* 1989; 40: 115-141.

- 52 – MATHIS, J. R.; KIM, H. J.; HYNES, J. T. A theoretical model for S_N1 ionic dissociation in solution. III. Analysis of tert-butyl halides. *J. Am. Chem. Soc.* 1993; 115: 8248–8262.
- 53 – KIM, H. J. e HYNES, J. T., A theoretical model for S_N1 Ionic dissociation in solution. I. Activation free energetics and transition state structure, *J. Am. Chem. Soc.* 1992; 114: 10508–10528 .
- 54 – MATHIS, J.R. e HYNES, J.T. Solvent barriers in unimolecular ionizations. 1. Reaction path analysis for alkyl iodides. *J. Phys. Chem.*, 1994; 98: 5445–5459.
- 55 – MATHIS, J.R. e HYNES, J.T. Solvent barriers in unimolecular ionizations. 2. Electron transfer perspective for alkyl iodide ionizations. *J. Phys. Chem.*, 1994; 98: 5460–5470.
- 56 – CARPENTER, B. K. Dynamisches Verhalten von organischen reaktiven Intermediaten *Angew. Chem.* 1998; 110: 3532-3543.
- 57 – CARPENTER, B. K. Dynamic behavior of organic reactive intermediates. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1998; 37: 3340-3350.

5. Considerações Finais

Os resultados deste estudo apontam que a adição de pequena quantidade de policloropreno pode induzir a degradação na borracha natural quando estes componentes estão dissolvidos em solvente adequado na presença de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Dentre os fatores que podem acelerar o processo, foi verificado que a escolha do solvente é de extrema importância. Também foi verificado que este processo é intensificado na presença de luz policromática e dispensa intervenção térmica. Este trabalho abre novas perspectivas no estudo da degradação de polímeros especialmente materiais elastoméricos tal como policloropreno (PCP) e borracha natural (NR). No caso da blenda PCP/NR ainda há alguns pontos obscuros que necessitam ser esclarecidos, tal como o mecanismo de reação que governa o fenômeno e a qual(is) comprimento(s) de onda o sistema responde melhor e qual a eficiência. Neste estudo também foi observado que o $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ atua primeiro como um catalisador (degradação de PCP) e num segundo momento da reação este é consumido pelo processo. Ainda, não foi estabelecida a fronteira de ação do sal de ferro (ou seja, até a onde vai a ação catalítica). A partir do conhecimento do mecanismo (ou mecanismos) que governa(m) esta reação, poderão ser sintetizados materiais com pequenas quantidades de um elastômero suscetível à fotodegradação e quem sabe não mais precisaremos dos chamados “oxi-biodegradáveis” evitando a contaminação residual gerada pelos metais presente nestes. Este trabalho também abre uma nova perspectiva de pesquisa, pois foi verificado que a adição de uma pequena quantidade de PCP melhora a degradação de NR. Assim, podemos experimentar esta estratégia em outros materiais. Neste estudo, há algumas lacunas que precisam ser fechadas, porém ainda não dispomos de uma metodologia para avaliar a eficiência quântica para uma reação de

Fenton em meio orgânico. Tudo que se conhece nesse sentido é feito em meio aquoso. Com esse conhecimento poder-se-ia estudar como melhor aproveitar a luz solar para acelerar o processo de degradação o que, aos olhos da indústria, é de extremo interesse. Hoje tem-se as ETEs (estações de tratamento de esgoto) e ETAs (estações de tratamento de água) quem sabe possamos também ter, no futuro, as ETPRs (estação de tratamento de polímeros residuais).