UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

**“FOTODEGRADAÇÃO DE POLÍMEROS SOLÚVEIS EM ÁGUA E
MOLÉCULAS MODELO VIA PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS”**

LAÍS CALIXTO SANTOS

Tese apresentada ao Instituto de Química de
São Carlos, da Universidade de São Paulo para
obtenção do título de Doutor em Ciências
Área de concentração: Físico-Química

ORIENTADOR: PROF. DR. MIGUEL G. NEUMANN

São Carlos
2008

Aos meus pais, Clélia e Antonio
e ao meu irmão Breno.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Miguel G. Neumann, pela orientação séria, amizade, convivência agradável e pelo aprendizado profissional e pessoal proporcionados.

À Dra. Carla C. Schmitt Cavalheiro, pelas significativas contribuições em todos os momentos do meu doutorado além da valiosa amizade e parceria na corrida.

À Dra. Alessandra Lima Poli Leves, pela aquisição de dados nos cromatógrafos, discussão de resultados, mas principalmente pela amizade e risadas proporcionadas.

Ao Prof. Dr. Norman Allen e à Manchester Metropolitan University (MMU), pela oportunidade de realizar estágio no Centre for Materials Science Research.

À Dra. Malvina Papanastasiou, uma amiga que me auxiliou nas medidas no espectrômetro de massas e discussão dos resultados.

Ao Prof. Dr. Éder Tadeu Cavalheiro pelas fotos do fotorreator e pelo apoio.

Ao Ricardo Augusto Escripório, pela parceria no início do doutorado e excelente convivência.

Às amigas da Unicamp, pelo apoio e amizade constantes, mesmo à distância.

Aos colegas da MMU (Aitor, Cathal, Cristina, Ibon, Mark), em especial Ângela e João, que fizeram minha estadia em Manchester muito mais prazerosa.

Aos colegas do grupo de Fotoquímica, pela convivência diária.

Ao Marco, pelo companheirismo nesses anos.

Ao Marcel e Adriana, grandes amigos que tive a felicidade de conhecer no grupo de corrida e na natação.

Ao Guilherme, que tornou o final do meu doutorado mais afável.

À FAPESP (processo 04/02112-1) e CAPES (processo 4491-05) pelo auxílio financeiro.

RESUMO

Neste trabalho foi investigado o mecanismo de fotodegradação de polímeros e também a ação de agentes estabilizantes. Foi investigada a degradação oxidativa de polímeros solúveis em água como poli(vinilpirrolidona), PVP; poli(acrilamida), PAM e poli(etilenoglicol), PEG na presença de peróxido de hidrogênio, reagente de Fenton e sal de ferro. O PVP apresentou a menor fotoestabilidade enquanto a PAM apresentou a maior fotoestabilidade. O sal de ferro não promoveu a degradação. As soluções de PEG foram fotooxidadas com os sistemas UV/H₂O₂, Fenton e foto-Fenton e as amostras foram analisadas por GPC e HPLC. A análise por GPC das soluções de PEG mostrou que em todas as condições oxidativas usadas, a fotooxidação leva a uma queda acentuada da M_w , caracterizando um mecanismo de quebra de cadeia aleatório. Para os três sistemas usados, a polidispersidade aumenta após a degradação, confirmando o mecanismo de quebra aleatória de cadeia. As medidas de GPC também mostraram que a velocidade de degradação é muito maior com o sistema foto-Fenton ($k_d = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$), seguida pelo sistema UV/H₂O₂ ($k_d = 3,6 \times 10^{-5} \text{ mol.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$). O uso do reagente de Fenton apresentou a menor velocidade de degradação ($k_d = 1,1 \times 10^{-6} \text{ mol.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$). Os produtos de degradação do PEG, nos três sistemas analisados, foram analisados por HPLC, sendo identificados produtos de menor peso molecular, entre eles, EG, 2EG, 3EG, 4EG, e os ácidos glicólico e fórmico. O mecanismo envolve um processo consecutivo em que os etilenoglicóis de maior peso molecular dão origem aos de menor peso molecular. Etilenoglicóis de cadeia curta foram usados com sucesso como moléculas modelo para prever o mecanismo de fotodegradação do PEG. Fenóis primários combinados com antioxidantes secundários contendo fósforo são os sistemas estabilizantes mais efetivos, amplamente usados na estabilização do processamento e na aplicação de olefinas a longo prazo. O mecanismo de reação de hidrólise dos antioxidantes fosfito, escolhidos para diferenciar na estrutura química e no conteúdo de fósforo, é investigado através da espectrometria de massas. Substituintes diferentes em torno do átomo de fósforo mostram um efeito significativo na estabilidade dos fosfitos com substituintes fenol, produzindo estruturas hidroliticamente estáveis.

ABSTRACT

The aim of this work was to investigate polymer photodegradation mechanisms and stabilizing agents. The course of photooxidative degradation of some water soluble polymers (poly(vinylpyrrolidone), PVP; poly(acrylamide), PAM and poly(ethylene glycol), PEG) in the presence of hydrogen peroxide, Fenton reagent and iron salt has been investigated. PVP showed the lowest photostability while PAM had the greatest photostability. Iron salt was not efficient promoting degradation. PEG has been photooxidized in Fenton, photo-Fenton and UV/H₂O₂ systems. Samples were analysed using GPC and HPLC. GPC analysis of PEG solutions showed that in all oxidizing conditions used, the photooxidation of PEG aqueous solutions leads to an abrupt decrease of M_w , which means that the degradation of PEG implies a random chain scission mechanism. Polydispersity increases after degradation in all the systems used, confirming a random chain scission mechanism. GPC analysis also showed that the rate of degradation is much higher for the photo-Fenton system ($k_d = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$), followed by UV/H₂O₂ system ($k_d = 3,6 \times 10^{-5} \text{ mol.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$). Fenton reagent has the lowest degradation rate ($k_d = 1,1 \times 10^{-6} \text{ mol.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$). The degradation products of PEG in all oxidizing systems, were analyzed by HPLC and lower molecular weight products were detected, i.e., EG, 2EG, 3EG, 4EG, glycolic and formic acids. The mechanism involved a consecutive process, where the larger ethyleneglycols gave rise, successively, to smaller ones. This suggested that the mechanism involved successive scissions of the polymer chain. Ethyleneglycols were successfully used as model molecules to predict PEG's photodegradation mechanism.

Primary hindered phenols in combination with phosphorous-based secondary antioxidants are one of the most effective stabilizing systems, widely used in the processing stabilization and long-term application of polyolefins. The hydrolysis reaction mechanism of phosphite antioxidants, chosen to differ in chemical structure and phosphorus content, is investigated by mass spectrometric means. The analytes under investigation are exposed to accelerated humid ageing conditions and their hydrolytic pathway and stability is investigated. Different substituents around the phosphorus atom are shown to have a significant effect on the stability of the phosphites with phenol substituent producing very hydrolytically stable structures.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	3
1.1. Polímeros.....	3
1.2. Fotoquímica	4
1.3. Degradação de polímeros.....	8
1.4. Fotodegradação de polímeros	11
1.5. Processos oxidativos avançados (POAs).....	14
1.6. Caracterização da degradação de polímeros.....	16
1.7. Fotoestabilidade.....	17
1.8. Fosfitos orgânicos.....	20
2. PARTE EXPERIMENTAL	23
2.1. Reagentes utilizados.....	23
2.2. Construção do reator fotoquímico	25
2.3. Procedimentos.....	29
2.3.1. Padronização do peróxido de hidrogênio	29
2.3.2. Preparo das soluções de polímeros solúveis em água.....	30
2.3.3. Preparo das soluções de molécula modelo com peróxido de hidrogênio	30
2.3.4. Preparo das soluções de molécula modelo com reagente de Fenton	30
2.3.5. Preparo e hidrólise dos antioxidantes	31
2.4. Técnicas utilizadas.....	31
2.4.1. Viscosidade	32
2.4.2. Cromatografia de permeação em gel (GPC)	33
2.4.3. Cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC).....	34
2.4.4. Cromatografia gasosa (GC)	34
2.4.5. Espectrômetro de massas acoplado a cromatografia líquida (LC-MS)	34
2.4.6. Cromatografia líquida de alta eficiência usada na análise da hidrólise de fosfitos (HPLC)	37
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
3.1. Comparação da degradação de PEG por diferentes agentes oxidantes - Variação da M_w do PEG	38
3.2. Comparação da degradação de PEG por diferentes agentes oxidantes - Variação da concentração de H_2O_2	39
3.3. Fotodegradação de polímeros solúveis em água utilizando reações oxidativas...	40
3.4. Fotodegradação de polímeros solúveis em água contendo complexo de ferro e somente solução de polímero	49
3.5. Fotodegradação de polietilenoglicol usando agentes oxidantes.....	50

3.5.1. Peróxido de hidrogênio (H_2O_2)	50
3.5.2. Fenton e foto-Fenton.....	58
3.6. Degradação de moléculas modelo com sistemas oxidantes	68
3.6.1. Etilenoglicol (1EG)	68
3.6.1.1. Peróxido de hidrogênio (H_2O_2)	68
3.6.1.2. Sistema Fenton.....	73
3.6.1.3. Sistema foto-Fenton.....	75
3.6.2. Dietilenoglicol (2EG)	77
3.6.2.1. Sistema UV/ H_2O_2	77
3.6.2.2. Sistema Fenton.....	80
3.6.2.3. Sistema foto-Fenton.....	82
3.6.3. Trietilenoglicol (3EG).....	84
3.6.3.1. Peróxido de hidrogênio	84
3.6.3.2. Sistema Fenton.....	87
3.6.3.3. Sistema foto-Fenton.....	89
3.6.4. Tetraetilenoglicol (4EG)	90
3.6.4.1. Peróxido de hidrogênio	90
3.6.4.2. Sistema Fenton.....	96
3.6.4.3. Sistema foto-Fenton.....	98
3.6.5. Ácidos glicólico, oxálico e fórmico	101
3.6.5.1. Peróxido de hidrogênio	101
3.7. Fosfitos	104
3.7.1. PEP 36	105
3.7.2. PEP 8	108
3.7.3. HP 10.....	109
3.8. APPI vs. APCI.....	113
3.9. Hidrólise de fosfitos.....	114
3.9.1. PEP 36	114
3.9.2. HP 10.....	119
4. CONCLUSÕES.....	124
5. BIBLIOGRAFIA.....	125

1. INTRODUÇÃO

1.1. Polímeros

Como podemos observar ao nosso redor, os plásticos apresentam uma variedade enorme de aplicações. Essa ampla utilização no cotidiano pode ser atribuída a algumas propriedades particulares desses materiais, tais como a flexibilidade, inércia química, baixo custo e peso, resistência mecânica, além da durabilidade.

O emprego de materiais plásticos aumentou significativamente quando se percebeu que sua produção era mais econômica que a de metais, madeiras e vidros, inclusive levando-se em consideração os custos de energia e água gastos no processamento. Como consequência da maior produção, houve um aumento no descarte de plásticos na natureza, causando um grande inconveniente para o meio ambiente, tanto a curto, como a longo prazo, considerando-se que, em média, um plástico leva mais de 300 anos para se degradar quando exposto às condições da natureza.

Atualmente tenta-se resolver o problema do descarte de plásticos com alguns métodos combinados de degradação, tais como: biodegradação, fotodegradação, incineração e reciclagem. Acredita-se que os métodos de degradação mais adequados para o futuro do nosso planeta são a biodegradação e a fotodegradação. Em 2005, 19,8% dos plásticos foram reciclados no Brasil, o que equivale a 455 mil toneladas por ano. Do montante, 60% provêm de resíduos industriais e 40% do lixo urbano, segundo estimativa da Associação Brasileira de Reciclagem de Materiais Plásticos (Abreplast).^{1,2}

A maioria dos polímeros comerciais pode ter sua estabilidade alterada frente às condições ambientais. Radiação UV, variações de temperatura, presença de oxigênio, umidade e poluição do ar são alguns fatores que podem desencadear uma série de reações químicas que alteram as propriedades físicas dos plásticos, tais como resistência ao impacto e tensão, alongação, elasticidade, propriedades ópticas (descoloração, amarelamento, perda da transparência e brilho) e propriedades de superfície.³

Existem dois aspectos de interesse no estudo da fotodegradação de polímeros: o primeiro é o aumento da fotoestabilidade de materiais poliméricos e prolongamento do seu tempo de vida útil, e o segundo é a aceleração do processo de degradação com o objetivo de reduzir a poluição causada por plásticos descartados no meio ambiente.⁴

1.2. Fotoquímica

Uma reação fotoquímica ocorre através da ativação de uma molécula que absorve um fóton. Os processos fotoquímicos podem ser divididos em três etapas:

1. absorção, que produz um estado excitado eletronicamente;
2. processos fotoquímicos primários, que envolvem estados excitados eletronicamente;
3. reações secundárias ou térmicas de várias espécies químicas produzidas pelos processos primários.

Os processos de absorção e emissão de radiação são descritos através do diagrama de nível de energia de Jablonsky (Figura 1). O diagrama de Jablonsky de um elétron em uma molécula está apresentado na Figura 1. O estado fundamental da molécula (estado eletrônico fundamental singlete) é indicado por S_0 e seus estados eletrônicos excitados sucessivos (singletes (S) ou tripletes (T)) por E_1^* (S_1 ou T_1), E_2^* (S_2 ou T_2).

Figura 1: Diagrama de Jablonski representando os processos fotofísicos mais importantes. Transições radiativas e não radiativas são indicadas com setas retas e

curvas, respectivamente. IC é um processo de conversão interna e ISC é um processo de cruzamento intersistema.

A maioria das moléculas existe no estado eletrônico singlete fundamental (S_0), ou seja, o orbital contém dois elétrons com spins emparelhados. Estados singletes excitados (S_1 , S_2 , S_3 , ...) são formados após absorção de fótons. (Figura 1). Nesse processo, um dos elétrons é deslocado a um orbital de maior energia, porém os spins dos elétrons continuam emparelhados.

Nos estados triplete os spins dos elétrons estão desemparelhados. O estado triplete excitado de menor energia (T_1) é formado principalmente por transição não-radiativa, chamado cruzamento intersistema, a partir do estado singlete excitado de menor energia. A formação de um triplete através da absorção direta de um fóton por uma molécula no seu estado fundamental (S_0) é uma transição proibida por spin. Os estados tripletes de maior energia (T_1 , T_2 , T_3 , ...) podem ser formados quando uma molécula em seu estado triplete de menor energia (T_1) absorve um novo fóton (absorção triplete – triplete, Figura 1).

A energia de excitação de uma molécula no estado excitado pode ser dissipada através dos seguintes processos:

- (i) processos radiativos: luminescência (fluorescência e fosforescência),
- (ii) processos não-radiativos,
- (i) processos de desativação bimolecular,
- (ii) processos de dissociação.

Transições radiativas

Uma molécula excitada eletronicamente pode perder sua energia através da emissão de radiação, conhecida como luminescência. Existem dois tipos principais:

- fluorescência, que é uma transição radiativa permitida por spin entre dois estados de mesma multiplicidade ($S_1 \rightarrow S_0$),
- fosforescência que é uma transição radiativa proibida por spin entre dois estados de multiplicidade diferente ($T_1 \rightarrow S_0$).

Essas transições radiativas ocorrem entre estados eletrônicos de diferente energia.

O comprimento de onda de emissão da fluorescência é sempre maior que o absorvido. Em muitos compostos, pode haver uma sobreposição entre o menor comprimento de onda de emissão de fluorescência e o maior comprimento de onda absorvido pela molécula.

Depois da excitação, as moléculas geralmente estão num estado vibracional excitado do estado eletrônico excitado (S_1 $v=n$), decaindo para o estado vibracional fundamental (S_1 $v=0$), por um processo de relaxação vibracional. Uma mudança no estado eletrônico é atingida sem a emissão de fóton, mantendo-se a separação internuclear constante (chamado de processo de conversão interna). O tempo de vida do processo de conversão interna é da ordem de 10^{-13} s, ou seja, menor que o período de vibração molecular.

A fosforescência ocorre como uma emissão tardia com tempo de vida de cerca de 10^{-13} s a até alguns segundos. A fosforescência ocorre em comprimentos de onda maiores que a fluorescência.

A excitação direta de uma molécula a um estado triplete excitado através da absorção de um fóton é improvável. Processos de conversão interna ocorrem com uma probabilidade razoavelmente alta. O processo de conversão interna entre estados de diferente multiplicidade é denominado cruzamento intersistema.

A conversão interna entre estados de multiplicidade idênticas ocorre na faixa de 10^{-13} s, o cruzamento intersistema, que é um processo proibido, ocorre somente após $10^{-7} - 10^{-8}$ s. A frequência de cruzamento intersistema é da mesma ordem de magnitude do decaimento de fluorescência do estado excitado singlete. Deste modo, as proporções de emissão de fluorescência e fosforescência dependem dos valores específicos das meias-vidas do sistema. Quando a molécula atinge o estado triplete por cruzamento intersistema, ela perde energia por decaimento vibracional, atingindo o menor nível vibracional do estado triplete (T_1). A partir desse ponto, após 10^{-4} s, ela decai por transições radiativas (fosforescência) a um nível vibracional no estado fundamental. Os processos de absorção, cruzamento intersistema e fosforescência

estão apresentados nos diagramas de Jablonski (Figura 1). A emissão de fosforescência ocorre em comprimentos de onda maiores que a fluorescência, pois a energia dos estados triplete, em geral, é menor que a do singlete correspondente.

Transições não – radiativas

Transições não-radiativas ocorrem entre estados eletrônicos diferentes e são induzidas por vibrações moleculares. Existem dois tipos de transições não-radiativas:

- (i) conversão interna (IC) é a transição não-radiativa permitida por spin entre dois estados de mesma multiplicidade: ($S_i \rightarrow S_1$ e $T_i \rightarrow T_1$).
- (ii) cruzamento intersistema (ISC) é a transição não-radiativa proibida por spin entre dois estados de multiplicidade diferente ($S_1 \rightarrow T_1$).

O tempo de vida de processos fotofísicos envolvendo estados excitados eletronicamente estão apresentados na Tabela 1. O tempo de vida do estado singlete excitado (S_1) e do triplete (T_1) dependem da competição entre processos fotofísicos diferentes, que são apresentados na Tabela 1.⁵

Tabela 1: Tempo de vida dos processos fotofísicos que envolvem estados excitados eletronicamente.

Etapa	Processo	Tempo de vida (s)
Excitação	$S_0 + h\nu \rightarrow S_1$	10^{-15}
Conversão interna (IC)	$S_1 \rightarrow S_1 + \Delta$	$10^{-11} - 10^{-14}$
Emissão de fluorescência (F)	$S_1 \rightarrow S_0 + h\nu_F$	$10^{-6} - 10^{-11}$
Cruzamento intersistema (ISC)	$S_1 \rightarrow T + \Delta$	$10^{-8} - 10^{-11}$
Conversão interna (IC)	$T_1 \rightarrow T_1 + \Delta$	$10^{-11} - 10^{-14}$
Emissão de fosforescência (P)	$T_1 \rightarrow S_0 + h\nu_P$	$10^2 - 10^3$

Tabela 2: Processos fotofísicos envolvendo estados excitados eletronicamente (S_1) e (T_1). I_A é a razão de absorção de radiação em Einstein $l^{-1}s^{-1}$, k são as constantes para os processos e $[S_1]$ e $[T_1]$ são as concentrações dos estados singlete e triplete, respectivamente.

Etapa	Processo	Velocidade
Excitação	$S_0 + h\nu \rightarrow S_1$	I_A
Emissão de fluorescência (F)	$S_1 \rightarrow S_0 + h\nu_F$	$k_F[S_1]$
Conversão interna (IC)	$S_1 \rightarrow S_0 + \Delta$	$k_{IC}[S_1]$
Cruzamento intersistema (ISC)	$S_1 \rightarrow T + \Delta$	$k_{ISC(S)}[S_1]$
Emissão de fosforescência (P)	$T_1 \rightarrow S_0 + h\nu_P$	$k_P[T_1]$
Cruzamento intersistema (ISC)	$T_1 \rightarrow S_0 + \Delta$	$k_{ISC(T)}[T_1]$

O termo cromóforo refere-se a um grupo responsável por uma dada banda de absorção. Cromóforos consistem em um conjunto de átomos de uma molécula responsáveis pela absorção de luz visível, contendo elétrons em orbitais π e n . A absorção da radiação causa a transição dos elétrons π e n do estado fundamental (S_0) para os estados excitados singlete (S_1) e triplete (T_3). Esses estados excitados podem desencadear vários tipos de reações, entre elas, transferência de prótons, cicloeliminação e cicloadição, adições nucleofílica e eletrofílica (singlete $\pi-\pi^*$), abstração do átomo de hidrogênio, adição a ligações insaturadas, rearranjo de radicais (tripleto $\pi-\pi^*$) e abstração de átomos, adição radicalar, transferência ou abstração de elétron ($n-\pi^*$).⁶

1.3. Degradação de polímeros

Existem várias formas de abordar a degradação de polímeros. Podem ser classificados pelos tipos de reações químicas que ocorrem no início e durante a degradação (cisão da cadeia principal ou de grupos laterais, reticulação, eliminação ou

substituição de cadeias laterais, reações intramoleculares, auto-oxidação e despolimerização) ou pelo processo de iniciação destas reações (térmica, fotoquímica, mecânica, química).^{7,8} Qualquer que seja a forma de degradação, a primeira etapa da degradação, ou seja, a iniciação, sempre está relacionada ao rompimento de uma ligação química covalente. Este rompimento vai gerar espécies reativas que serão responsáveis pela propagação do processo. A geração dessas espécies pode ser causada por calor, luz, radiação de alta energia, tensão mecânica, ataque químico, biológico, entre outras. Todas estas formas de iniciação implicam em fornecer energia para o rompimento de uma ligação química específica.

A degradação de materiais poliméricos ocorre em uma grande variedade de ambientes e condições e limita o tempo de uso do polímero. Ocorre como resultado de um ataque físico ou químico, geralmente causado por uma combinação de agentes degradantes e pode envolver vários mecanismos químicos. A ação do tempo (“weathering”) é bastante severa com materiais orgânicos, pois combina efeitos fotofísicos e fotoquímicos dos fótons da radiação solar com os efeitos oxidativos do oxigênio atmosférico e os efeitos hidrolíticos da água, além dos efeitos da temperatura.⁸

A maioria dos polímeros orgânicos são suscetíveis ao ataque do oxigênio molecular em reações autocatalíticas. O termo autooxidação é usado para descrever as reações de oxidação que se iniciam lentamente, seguindo um aumento na velocidade (associado ao aumento de espécies reativas formadas no meio reacional). O processo de autooxidação de polímeros envolve reações de iniciação iniciadas por radicais e continua em três etapas: propagação, ramificação e terminação (Esquema 1). Muitos fatores como calor, luz, impurezas metálicas contribuem à etapa de iniciação levando à formação dos primeiros macrorradicais alquila (Esquema 1, reação 1).

As reações de propagação envolvem uma reação rápida do oxigênio com os radicais poliméricos alquila, formando macrorradicais alquilperoxila (Esquema 1, reação 2). Em seguida, há a abstração de um átomo de hidrogênio de uma outra macromolécula, resultando na formação de hidroperóxido (Esquema 1, reação 3). Esta reação envolve a quebra de uma ligação C-H.

Os hidroperóxidos formados podem sofrer homólise sob o efeito do calor ou luz, formando macrorradicais hidroxila e alcóxila (Esquema 1, reação 4). Os dois radicais podem abstrair átomos de hidrogênio de outra molécula de polímero formando novos macrorradicais alquila (reações 5 e 6a) que continuam a reação em cadeia. Radicais alcóxila podem sofrer uma cisão β (reação 6b) que leva à quebra da cadeia principal, gerando novos radicais.

O processo de terminação ocorre através de reações de combinação ou desproporcionamento. A reação 3 é a etapa determinante da velocidade total e os radicais alquilperoxila são espécies predominantes, ou seja, $[ROO^*] > [RO^*]$ e a terminação ocorre principalmente através da reação 7. Quando a atmosfera é deficiente em oxigênio, predominam os radicais alquila $[R^*] > [ROO^*]$ e as reações de terminação bimolecular 8 a 10 são mais significativas, levando à formação de ligações intermoleculares e polímeros de maior massa molar (reação 9) e/ou desproporcionamento (reação 10), sem alteração da massa molar.⁹

Esquema 1: Mecanismo de autooxidação.

A fabricação e processamento de poliolefinas deixam resíduos como catalisadores metálicos, hidroperóxidos, insaturações e grupos carbonílicos que, em diferentes proporções, são importantes na oxidação das olefinas. Essas espécies podem catalisar a decomposição dos hidroperóxidos formando radicais alcóxila ou peróxila, que aceleram a oxidação fotoquímica do polímero.

Os compostos com grupos carbonila são as impurezas com maior poder de absorção de luz. Promovem a quebra da cadeia através dos mecanismos Norrish I e II (Figura 2). O segundo envolve um intermediário de seis membros e a abstração de um átomo de hidrogênio intramolecular.¹⁰

Norrish I

Norrish II

Figura 2: Mecanismos de quebra de cadeia, do tipo Norrish I e II.¹⁰

1.4. Fotodegradação de polímeros

A degradação de polímeros utilizando radiação geralmente resulta em dois tipos de reações: quebra de cadeia e cruzamento intercadeias. A quebra de cadeia produz espécies de baixa massa molar, enquanto o cruzamento intercadeias forma espécies insolúveis, devido à sua maior massa molar.

A maioria dos polímeros orgânicos comerciais sofre modificações químicas frente à irradiação UV, pois os polímeros ou suas impurezas, ou seus aditivos possuem grupos cromóforos que absorvem a luz. Compostos saturados com ligações saturadas como **C–C**, **C–H**, **O–H** e **C–Cl** só absorvem luz com $\lambda < 200$ nm. Grupos carbonila e ligações duplas conjugadas absorvem entre 200 e 300 nm. Somente uma pequena quantidade de polímeros é capaz de absorver radiação solar na região visível. No entanto é freqüente que plásticos comerciais contenham impurezas ou aditivos que absorvem a luz nesses comprimentos de onda. Isso explica a instabilidade de polímeros, que, de acordo com sua microestrutura, deveriam ser resistentes à radiação solar.

A luz UV absorvida causa a dissociação de ligações (na maioria **C–C** e **C–H**) dos polímeros por um processo homolítico, produzindo radicais livres como primeiros fotoprodutos. Esse evento, com ou sem a participação de oxigênio, pode levar a uma seqüência de modificações químicas: quebra de cadeia, ligações intermoleculares, formação de ligações duplas na cadeia principal, despolimerização e fotólise.⁸

O poli (óxido de etileno) (PEO) é um polímero biocompatível, biodegradável, não iônico, solúvel em água e de bastante importância industrial. Pode ser usado na indústria de cosméticos, tintas, detergentes, borrachas, adesivos, farmacêutica, médica, entre outros.^{11,12} O PEO possui uma estrutura química simples, é formado a partir de macrocadeias lineares flexíveis formada por elementos de eletronegatividade diferentes, carbono e oxigênio ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$). Em solução aquosa, a conformação do PEO é um novelo aleatório com segmentos residuais helicoidais.

De acordo com estudos teóricos e experimentais realizados com sistemas PEO/água, a ligação de hidrogênio tem um papel importante nas interações entre PEO e água. A influência da água na fotodegradação do PEO foi investigada para diferentes pH.³⁰ A fotooxidação produz uma queda dramática na M_w , que é mais acentuada em condições ácidas. Nas condições usadas, não foi possível chegar à mineralização do PEO.

A degradação térmica de PEG foi analisada por vários autores,^{13,14,15,16,17,18,19,20,21,22,23,24,25} já os estudos sobre a fotodegradação do PEG são mais

escassos.^{12,26,27,28,29,30,31} Morlat²⁹ irradiou soluções aquosas de poli(óxido de etileno) (PEO) comparando os resultados obtidos na fotooxidação de PEO no estado sólido com os de solução.²⁸ No estado sólido, a fotooxidação ocorre através de um mecanismo envolvendo a formação de hidroperóxidos secundários, enquanto que em solução, a oxidação induzida fotoquimicamente resulta na rápida quebra de um número grande de cadeias, liberando ácido fórmico.

A degradação térmica de poliacrilamidas é influenciada por vários fatores incluindo massa molar, composição de copolímero, forma de síntese, quantidade de oxigênio, pré-tratamento térmico e presença de impurezas. O envelhecimento térmico da poliacrilamida pode ser dividido em faixas, dependendo da temperatura, a primeira próxima a 20 °C, a segunda entre 200 e 300 °C e a terceira acima de 300°C. Abaixo de 200°C, as poliacrilamidas são termicamente estáveis e sofrem poucas mudanças físicas, somente uma pequena perda de massa. Acima de 200°C, inicia-se um processo de mudanças químicas irreversíveis resultantes da degradação térmica e acima de 300°C, a região de degradação é caracterizada pela decomposição de imidas, formando nitrilas e liberando CO₂ e H₂O. Em temperaturas mais elevadas, as reações predominantes são quebra de cadeia aleatória formando hidrocarbonetos de cadeia longa.

A fotodegradação da PAM é um processo que ocorre via radical livre e que pode levar à quebra da cadeia principal, ligações intermoleculares, introdução de novos grupos funcionais incluindo saturação e formação de espécies de menor massa molar. Essas mudanças irreversíveis são responsáveis pela perda de propriedades mecânicas e físicas do polímero.⁷⁵ Kurenkov³² atribuiu a degradação de PAM e seus derivados em solução aquosa à ação combinada de luz, calor, efeitos mecânicos e fatores biológicos. Foi proposto um mecanismo de degradação da PAM iniciado nas unidades “fracas” da cadeia, onde há um defeito na estrutura (cabeça - cabeça).

A estabilidade térmica da PAM foi investigada em condições de irradiação e térmica.³³ A PAM é estável frente à luz fluorescente em solução a 95°C. Foi observada a hidrólise de grupos laterais amida durante a degradação térmica. Pequenas quantidades de acrilamida foram detectadas quando as soluções foram irradiadas com

luz UV, indicando que a acrilamida é liberada devido à quebra de cadeia e não à despolimerização da cadeia polimérica.

Kaczmarek³⁴ adicionou peróxido de hidrogênio ou FeCl_3 a soluções de PVP que são irradiadas com luz UV. As variações na viscosidade provam que a degradação do PVP é mais rápida e mais eficiente na presença de H_2O_2 . Os dados foram confirmados por GPC, através de um deslocamento na M_w em direção a espécies com menor massa molar, com um significativo alargamento da distribuição inicial. A formação de novas espécies é evidenciada através de picos novos no cromatograma, provavelmente oligômeros. Em soluções de PVP sem agentes oxidantes, a M_w diminui 70%, enquanto que na presença de FeCl_3 é de cerca de 82% e após 4 h de irradiação na presença de peróxido de hidrogênio é de 96%.

1.5. Processos oxidativos avançados (POAs)

Os processos de oxidação avançada, POA, são processos de degradação geralmente usados para o tratamento de solos, superfícies e águas contendo componentes orgânicos não biodegradáveis. Os POA são geralmente baseados em reações de degradação oxidativa, comumente iniciados por radicais hidroxila gerados por vários métodos (ex.: fotólise do peróxido de hidrogênio, fotocatalise do TiO_2 , fotólise ultravioleta no vácuo da água (VUV), entre outros). Entre os POAs, a reação de Fenton, especialmente a foto-Fenton, é considerada promissora na remediação de águas contaminadas.³⁵

O peróxido de hidrogênio pode ser fotolisado na região de 200-300 nm, gerando radicais $\text{HO}^\bullet$. Em uma reação secundária, formam-se os radicais hidroperóxido ($\text{HO}_2^\bullet$). Esses radicais formados na fotólise podem abstrair um hidrogênio da cadeia polimérica, dando início ao processo de oxidação. O principal mecanismo de reação dos radicais $\text{HO}^\bullet$ é a abstração de hidrogênio (Equação 11), formando radicais orgânicos que reagem com oxigênio molecular, gerando radicais peroxila (Equação 12), que iniciam reações de degradação oxidativa, podendo chegar até a CO_2 e H_2O .³⁶

Os radicais hidroxila são os oxidantes mais fortes em sistemas biológicos, podendo oxidar quase todas as substâncias orgânicas e mineralizá-las a CO_2 e H_2O .^{37,38}

O processo UV/ H_2O_2 usa a radiação UV para romper a ligação **O—O** do peróxido de hidrogênio (Equação 1), para gerar radicais hidroxila que podem iniciar a reação por cadeias de degradação do peróxido de hidrogênio (Equações 2 e 3). As cadeias podem terminar por recombinação de radicais (Equações 4 e 5).^{36,39}

O peróxido de hidrogênio é fotorreativo quando irradiado na faixa de 185 – 400 nm, embora entre 200 e 280 nm a produção de radicais hidroxila seja maior. A absorvidade molar do peróxido de hidrogênio a 253,7 nm é $19,6 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ e o rendimento quântico para a produção do radical hidroxila a partir de H_2O_2 a 253,7, 308 e 351 nm é aproximadamente unitária.³⁹

A utilização de complexos metálicos é comum em reações fotoquímicas. Compostos de metais de transição excitados fotoquimicamente podem produzir radicais livres por um processo de transferência de elétrons, catalisando a decomposição de hidroperóxidos e formando radicais alcóxila e peróxila.⁴⁰

O processo Fenton, descoberto em 1894⁴¹, corresponde à oxidação processada usando uma mistura de peróxido de hidrogênio e sal de ferro (reagente de Fenton),

que é um oxidante efetivo para uma variedade de substratos orgânicos.⁴² A reação dos complexos de ferro com peróxido de hidrogênio é uma fonte efetiva de radicais HO• e HO₂•. Esta reação é rápida e exotérmica e pode ser induzida pela presença de luz (foto-Fenton). A presença do ferro é fundamental para catalisar a decomposição do peróxido de hidrogênio, conferindo características fortemente oxidantes a esse reagente.

Apesar do reagente de Fenton ser conhecido há mais de um século, o mecanismo da reação de Fenton ainda é motivo de intensa e controversa discussão. O Fe²⁺ inicia e catalisa a decomposição do H₂O₂, resultando na formação de radicais hidroxila.^{35,43,44,45}

A aceleração da reação de Fenton pela irradiação com luz UV é resultado da redução fotofísica de Fe(III) a Fe(II). A reação de Fenton é dependente do pH e estudos mostram que a faixa de pH ótima é 3.0 – 3.5. Nessa faixa de pH, predominam as espécies de Fe(III), que absorvem luz na faixa de 300 a 400 nm, como o [Fe(H₂O)₅OH]²⁺. A homólise da ligação **Fe–O** induzida pela luz regenera o Fe(II) e gera um novo radical hidroxila.^{44,46}

1.6. Caracterização da degradação de polímeros

A massa molar ponderal média de polímeros ($\overline{M}_w$), dependente do número e da massa das moléculas presentes na solução polimérica, é a média baseada na fração de massa (w_i) das moléculas de uma determinada massa molar (M_i), e pode ser obtida através da equação:^{47,48}

$$\overline{M}_w = \frac{\sum w_i M_i}{\sum w_i} = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} \quad (18)$$

Outra forma de exprimir a massa molar de solução de polímeros é a massa molar numérica média, $\overline{M}_n$, que relaciona o número de moléculas da espécie i, com massa molar M_i , conforme definido pela equação:

$$\overline{M}_w = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} \quad (19)$$

A distribuição de massas molares, ou polidispersidade, é definida pela razão $\overline{M}_w / \overline{M}_n$, sendo que amostras monodispersas apresentam valores de 1.⁴⁷

A técnica de cromatografia de permeação em gel (GPC) é amplamente utilizada no acompanhamento da degradação de polímeros, pois permite monitorar a variação de M_w , além de determinar M_n e a polidispersidade.^{23,25,26,28,49,50,51,52}

Na Figura 3 estão apresentados diferentes métodos que podem ser empregados na determinação da massa molar de polímeros e também na caracterização da degradação.⁵³

Figura 3: Técnicas de caracterização da degradação polimérica.

1.7. Fotoestabilidade

A fim de reduzir os efeitos de degradação causados pela luz solar em polímeros coloridos, foram desenvolvidas maneiras de protegê-los. Dentre essas maneiras,

podemos citar a modificação de corantes para serem usados como agentes protetores; aditivos a serem usados antes, durante ou após o processo de coloração do polímero. Os estabilizantes podem ser classificados de acordo com seu modo de ação: antioxidantes, seqüestradores de radicais livres (doadores de $H^\bullet$, espécies que decompõe hidroperóxidos), desativadores de metal e estabilizantes da luz, como supressores de oxigênio singlete e também aqueles que absorvem a radiação UV, como indicados no Esquema 2. O mecanismo de proteção dos estabilizantes que absorvem luz UV consiste na absorção e dissipação da radiação UV em forma de calor, evitando a fotodegradação.^{54,55,56}

Esquema 2: Uso de estabilizantes na inibição da auto-oxidação.

A Figura 4 representa um mecanismo de ação dos antioxidantes, em que as linhas tracejadas indicam as etapas individuais em que os processos de oxidação podem ser interrompidos.

Figura 4: Mecanismos de ação e papel dos antioxidantes.⁵⁶

Os aditivos que funcionam como estabilizantes podem ser agrupados de acordo com o seu mecanismo de funcionamento: espalhadores de radiação UV, desativadores de estados excitados (supressores), espécies que decompõem hidroperóxido e seqüestradores de radicais. Os antioxidantes que impedem a quebra de cadeias (CB) atuam como seqüestradores de radicais impedindo a quebra da cadeia, já os antioxidantes preventivos destroem as espécies iniciais, ou seja, eliminam os radicais que desencadeariam a etapa de propagação. Antioxidantes de quebra de cadeia podem agir doando (CB-D) ou aceitando (CB-A) elétrons. Hidroxilaminas são exemplos comuns de antioxidantes do tipo CB-A.

Existem espécies que podem evitar a autooxidação, atuando no mecanismo de ação de fatores que desencadeariam o início do processo de formação de radicais, entre elas, podemos citar espécies que absorvem radiação UV (UVA), desativadores de metais (MD) e supressores de estados ativados (Q).

O mecanismo peroxidolítico (PD) está bem documentado para a oxidação térmica de polímeros, e pode agir através da simples decomposição (PD-S) ou decomposição catalítica (PD-C) de peróxidos. Dos antioxidantes preventivos, os mais importantes são os PD-C, já que removem as principais espécies iniciais que estão

envolvidas no ciclo de autooxidação. Antioxidantes secundários, fosfitos e tiopropionatos são exemplos de antioxidantes do tipo PD-S.^{56,57,58}

1.8. Fosfitos orgânicos

Dentre os estabilizantes usados, fosfitos e fosfonitos desempenham papel principal na estabilização de uma grande variedade de polímeros. Fosfitos e fosfonitos podem atuar através de diferentes mecanismos e essa ação antioxidante depende de sua estrutura, da natureza (estrutura e morfologia) do polímero a ser estabilizado e das condições de envelhecimento. Compostos contendo fósforo podem atuar de formas distintas: através da decomposição de hidroperóxidos evitando a ramificação da reação em cadeia (antioxidantes secundários), como seqüestradores de radicais, capturando radicais alcóxila (antioxidantes primários) e também como agentes formadores de complexos metálicos.

Hidroperóxidos formados nos processos de autooxidação decompõe-se facilmente frente a diferentes fatores (calor, luz, íons metálicos) (Esquema 7) e formam radicais altamente reativos que promovem a quebra de cadeia e a degradação acelerada do polímero.⁵⁷

Esquema 3: Decomposição de hidroperóxidos.

Os antioxidantes do tipo fosfito são de ação preventiva e decompõem os hidroperóxidos por via não-radicalar e não reativa, resultando na supressão da etapa radical de quebra de cadeia. A redução dos hidroperóxidos por fosfitos orgânicos forma álcoois e o fosfato correspondente e é determinada principalmente pela polaridade e efeito estérico do grupo ligado ao fósforo. A eficiência de redução do

hidroperóxido diminui com o aumento na capacidade de aceitar elétrons e com o tamanho dos grupos substituintes.^{57,59}

A incorporação de misturas de antioxidantes, onde um dos componentes atua como seqüestrador de radicais e o outro com a função de decompor hidroperóxidos é essencial para prevenir essas reações e proteger o polímero. Um sistema tradicional deste tipo usa unidades fenólicas estericamente impedidas com compostos de organofósforo trivalente.

Os fenóis são antioxidantes primários bastante conhecidos por serem excelentes doadores de prótons.⁵⁸ O mecanismo de reação é a doação de um H a um radical peroxila, para formar hidroperóxidos e radicais fenóxi relativamente estáveis.

Os hidroperóxidos formados são decompostos pelos fosfitos e fosfonitos, resultando na formação de álcoois e oxidação do aditivo ao éster de fosfato correspondente (Equação 20). Os fosfitos e fosfonitos também podem reagir com radicais peróxi para formar fosfatos e fosfonatos e radicais alcóxila (Equação 21) que podem, posteriormente, reagir com fosfitos e fosfonitos para produzir radicais alquila (Equação 22). Sua eficiência é determinada pela sua capacidade em afetar o mecanismo de autooxidação de radicais livres, através da remoção ou desativação de espécies radicalares que se propagam e/ou pela decomposição não-radicalar ou bloqueio de radicais precursores ou iniciadores. Fosfitos são conhecidos como antioxidantes preventivos pois decompõe hidroperóxidos de forma não-radicalar.⁵⁸

Além de decompor hidropéroxidos, os fosfitos apresentam propriedades adicionais na estabilização de polímeros. Em algumas condições, podem atuar como antioxidantes primários e podem substituir fenóis terminando reações de oxidação em cadeia ao reagir com radicais alcóxila, produzindo derivados de alquil- e arilfosfitos substituídos e radicais arilóxi impedidos estericamente (Equação 12).

Os fosfitos também apresentam um efeito positivo na estabilidade da cor de polímeros e podem atuar com agentes complexadores de metais, bloqueando íons de metais polivalentes que poderiam iniciar as reações em cadeia ou a ramificação através da reação com hidropéroxidos, ou outros substratos orgânicos com ligações lábeis. A maioria dos fosfitos é compatível com polímeros, possui baixa volatilidade e apresenta baixa sensibilidade a oxigênio molecular a temperatura ambiente.^{60,61,62}

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Reagentes utilizados

Tabela 3: Reagentes usados, fórmula molecular, massa molar e procedência.

Reagente	Estrutura	Massa molecular (g/mol)	Procedência
Cloreto de ferro (III) hexahidratado	$\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	270	Across Organics
Polietileno glicol (PEG)	$\text{H}[\text{OCH}_2\text{CH}_2]_n\text{OH}$	200, 3350 e 35000	Sigma
Polivinilpirrolidona (PVP)		1300000	Across Organics
Poliacrilamida (PAM)		10000	Aldrich
Tetraetilenoglicol (4EG)		194	Across Organics
Trietilenoglicol (3EG)		150	Across Organics
Dietilenoglicol (2EG)		106	Fenil Química

Etilenoglicol (EG)	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	62	J.T. Baker
Peróxido de hidrogênio	H_2O_2	34	Synth
Ácido Fórmico	HCOOH	46	Mallinckrodt
Ácido Oxálico	HOOCCOOH	90	Mallinckrodt
Permanganato de potássio	KMnO_4	158	J.T. Baker
Ácido sulfúrico	H_2SO_4	98	J.T. Baker
Oxalato de sódio	$\text{NaO}_2\text{CCO}_2\text{Na}$	134	Merck
2,2-metileno-bis(4,6-di-terc-butilfenil)octil fosfito (HP10)		582	Adeka Argus
Bis(2,6-di-terc-butil-4-metilfenil) pentaeritritol difosfito (PEP 36)		632	Adeka Argus
Diestearilpentaeritritol difosfito (PEP 8)		732	Adeka Argus

2.2. Construção do reator fotoquímico

Não existia disponível no mercado nacional um reator fotoquímico, sendo necessário o desenvolvimento de um projeto para a construção de um equipamento no qual fosse possível controlar diferentes faixas de comprimento de onda (UV e visível), intensidades de irradiação, atmosfera e temperatura para irradiação de sólidos e soluções. Esse projeto foi desenvolvido no Laboratório de Fotoquímica e coube a empresa Tecnal Equipamentos para Laboratórios Ltda. construir o protótipo.

A Figura 5 apresenta a vista frontal do fotorreator com as lâmpadas desligadas. Deve-se ressaltar que a intensidade da irradiação pode ser controlada através do número de lâmpadas ligadas (4, 8 ou 16).

Figura 5: Vista frontal do fotorreator com as lâmpadas apagadas.

As Figuras 6 e 7 apresentam a vista lateral do fotorreator mostrando a entrada e saída de gás, respectivamente. A atmosfera dentro do fotorreator pode ser controlada através da passagem de gás, saturando a câmara de irradiação, permitindo a realização de experimentos em atmosfera livre de oxigênio.

Figura 6: Vista lateral direita do fotorreator com a entrada de gás.

Figura 7: Vista lateral esquerda do fotorreator com a saída de gás.

As Figuras 8 e 9 apresentam os suportes para irradiação de sólidos e líquidos, respectivamente. O suporte para irradiação de amostras líquidas comporta até 16 tubos que podem ser irradiados simultaneamente, permitindo a irradiação de cerca de até 200 mL.

Figura 8: Suporte giratório em aço inox para irradiação de amostras sólidas.

Figura 9: Suporte giratório em aço inox para irradiação de amostras líquidas, até 16 tubos.

A Tabela 4 apresenta as características técnicas do fotorreator.

Tabela 4: Características técnicas do fotorreator.

Controlador de temperatura	Digital microprocessado PID
Temporizador	Programável até 99,59 minutos
Temperatura de trabalho	10 °C a 50 °C
Precisão	$\pm 0,5^{\circ}\text{C}$
Uniformidade	$\pm 0,7^{\circ}\text{C}$
Circulação do ar	Forçada por ventilação interna
Câmara interna	Totalmente em aço inoxidável com iluminação
Gabinete	Aço carbono com pintura eletrostática
Voltagem/potência	220 Volts/1300 Watts
Dimensões internas (LxPx A)	L = 310 mm x P = 290 mm x A = 400 mm
Dimensões externas (LxPx A)	L = 800 mm x P = 580 mm x A = 650 mm
Peso	58 Kg
Lâmpadas	4, 8 ou 16
Tipo de lâmpada	6 W
Suporte para irradiação de amostra	giratório em aço inox com ajuste para 16 tubos
Capacidade do suporte de irradiação	até 200 mL úteis
Suporte para irradiação de amostra	giratório em aço inox
Distância lâmpadas – tubo (h_1)	19 cm
Distância lâmpadas – tubo (h_2)	7 cm

Figura 10: Indicações das distâncias das amostras às lâmpadas (h_1 e h_2 , Tabela 4).

As amostras foram irradiadas com 16 lâmpadas (96 W) germicida (253 nm), a temperatura constante de 25 °C e em atmosfera de oxigênio.

2.3. Procedimentos

2.3.1. Padronização do peróxido de hidrogênio

A padronização do KMnO_4 foi feita com uma solução de oxalato de sódio 0,1 N e ácido sulfúrico 6 N. Uma vez conhecida a concentração exata da solução de KMnO_4 , titulou-se a solução de peróxido de hidrogênio, a fim de determinar o teor de peróxido de hidrogênio na solução usada nos experimentos.⁶³ Dessa forma foi possível garantir que a mesma quantidade de peróxido de hidrogênio fosse usada em todos os experimentos, evitando uma menor concentração de peróxido de hidrogênio nas amostras analisadas, devido à sua decomposição.

2.3.2. Preparo das soluções de polímeros solúveis em água

As soluções de polietilenoglicol (PEG), polivinilpirrolidona (PVP) e poliacrilamida (PAM) foram preparadas em água destilada, na concentração 5 g/L. O reagente de Fenton foi preparado na solução polimérica, adicionando-se à solução de polímero, na ordem 2% de Fe^{3+} ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (m:m) e 2% de peróxido de hidrogênio (m:m). A degradação induzida pelo reagente de Fenton foi avaliada a partir de amostras mantidas no escuro, enquanto que a foto-Fenton foi avaliada das amostras irradiadas em tubos de quartzo com luz UV. Também foram feitas avaliações de degradação em amostras às quais se adicionou somente 2% de Fe^{+3} (m:m), ou somente peróxido de hidrogênio, em diferentes concentrações.

Todas as soluções quando irradiadas na presença do reagente de Fenton, tiveram seu pH corrigido com ácido clorídrico. As soluções de PVP e PAM, após irradiação, formavam um precipitado que era removido através de centrifugação, para posteriormente medir a viscosidade das soluções.

2.3.3. Preparo das soluções de molécula modelo com peróxido de hidrogênio

As soluções de moléculas modelo (4EG, 3EG, 2EG e 1EG) foram preparadas em água Milli Q, na concentração 5,0 g/L. Foram adicionados 1,2876 g de H_2O_2 por grama de molécula modelo. As amostras foram irradiadas com luz UV (96 W) em tubos de quartzo, sob temperatura constante de 25°C. Todas as degradações foram realizadas na presença de O_2 . Uma alíquota da solução foi retirada antes de iniciar a irradiação; e mantida no escuro para avaliar eventuais reações térmicas.

2.3.4. Preparo das soluções de molécula modelo com reagente de Fenton

As soluções de moléculas modelo (4EG, 3EG, 2EG e 1EG) foram preparadas em água Milli Q, na concentração 5,0 g/L. Foram adicionados 1,2876 g de H_2O_2 e 0,02 g de FeCl_3 por grama de molécula modelo. As amostras foram irradiadas com luz UV (96 W) em tubos de quartzo, sob temperatura constante de 25 °C. Todas as

degradações foram realizadas na presença de O₂. Todas as degradações foram realizadas na presença de O₂. Uma alíquota da solução foi retirada antes de iniciar a irradiação; e mantida no escuro para avaliar eventuais reações térmicas.

Para a realização de experimentos de degradação oxidativa usando o sistema foto-Fenton (degradação fotoquímica), irradiou-se as amostras logo após o preparo e amostras eram coletadas ao longo do processo de irradiação. Para analisar amostras degradadas usando reagente de Fenton (degradação térmica), preparou-se soluções de molécula modelo com o reagente de Fenton. Essas soluções foram mantidas no escuro, sob temperatura constante e as alíquotas eram retiradas analisadas de acordo com o tempo de reação.

2.3.5. Preparo e hidrólise dos antioxidantes

Várias amostras de fosfitos de 0,02 g foram pesadas e colocadas em recipientes de vidro âmbar. Esses recipientes foram colocados destampados num dessecador com umidade relativa (RH) controlada. Um excesso de sal solúvel em água em contato com sua solução saturada gera uma RH constante em um ambiente fechado. Nesses experimentos, usou-se NaCl fazendo com que a RH fosse de 75±1%, determinada experimentalmente usando um higrômetro termoeletrônico modelo ETHG91 BR (Oregon Scientific). O dessecador foi então fechado hermeticamente e levado ao forno, sendo que a temperatura do forno foi uma das variáveis do experimento. As amostras foram removidas periodicamente do forno, diluídas em isopropanol (IPA)/tolueno (1:1) de forma a obter concentração final de 20 mg.L⁻¹.

As soluções foram analisadas por meio de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) e espectroscopia de massas acoplada a cromatografia líquida (LC – MS).

2.4. Técnicas utilizadas

2.4.1. Viscosidade

As medidas de viscosidade foram feitas em um viscosímetro VISCOBOY 2 Lauda com tomada de tempo automática, à temperatura constante, $25,0 \pm 0,5$ °C. O capilar utilizado era do tipo Ubbelohde, $K = 0,004906$. As medidas foram realizadas em triplicata.

A degradação foi acompanhada por viscosimetria, para obter as variações das massas moleculares a partir das viscosidades limite (LVN), η calculadas com a equação de Solomon-Ciuta (Equação 24):

$$\eta = \frac{\sqrt{2}}{c} (\eta_{sp} - \ln \eta_{rel})^{1/2} \quad (24)$$

em que η_{sp} e η_{rel} são as viscosidades específica e relativa e c é a concentração da solução em g/dL.

O número médio de quebra de cadeia (S_v) (Equação 25) foi obtido a partir do LVN da amostra antes e após a irradiação:

$$S_v = \left(\frac{\eta_o}{\eta_t} \right)^{1/\alpha} - 1 \quad (25)$$

em que η_o e η_t são os valores de LVN do polímero antes e após o tempo t de irradiação e α é a constante na equação de Mark-Houwink.⁶⁴

A constante α está relacionada com a rigidez das cadeias poliméricas. Em solução, se as moléculas de polímero se comportam como bastões rígidos, $\alpha = 2$, por outro lado, se os polímeros podem ser considerados esferas rígidas, $\alpha = 0$. Na Tabela 5 estão listados os valores de α para os polímeros usados:⁶⁵

Tabela 5: Valores de α usados na equação de Mark-Houwink.

Polímero	α
PVP	0,55

PEG	0,5
PAM	0,8

O número médio de quebra de cadeia, S_v , será usado nas comparações de degradação dos polímeros, pois como inclui a constante de Mark-Houwink, leva em consideração as características de cada polímero.

2.4.2. Cromatografia de permeação em gel (GPC)

A Cromatografia de Permeação em Gel (GPC) ou Cromatografia de Exclusão por Tamanho (SEC) é um dos métodos mais populares de separação e análise de materiais poliméricos. É uma técnica de fracionamento das cadeias poliméricas com relação ao volume hidrodinâmico que cada uma delas ocupa em solução. É possível determinar simultaneamente a massa molar

numérica média, a massa molar ponderal média e também a distribuição de a massa molar usando a técnica de GPC. A separação ocorre quando uma solução do polímero é bombeada através de uma coluna recheada com um gel poroso, com dimensões conhecidas, permitindo às cadeias poliméricas entrarem nos poros, excluindo as cadeias maiores que então contornam as partículas. Ao penetrarem nesses poros, as cadeias menores percorrem um caminho maior que as cadeias maiores, atrasando-se em relação a estas (Figura 11). Ao final da coluna de separação, cadeias de massa molar maior serão eluídas primeiro, sendo seguidas pelas cadeias menores. Com a escolha correta do tamanho e da distribuição dos poros do gel consegue-se uma separação contínua das cadeias da amostra polimérica com diferentes massas molares. A GPC é um método relativo e, portanto, precisa de calibração com padrões conhecidos.^{66,67}

Os cromatogramas foram obtidos utilizando um cromatógrafo da Shimadzu modelo LC-10 AD com detector de índice de refração (RI). As amostras foram dissolvidas em água Milli Q. Foram utilizadas três colunas OHPAK KB-806M em série, com pressão típica de 35 kg/cm², e máxima de 80 kg/cm². O fluxo máximo foi de 1,0 mL/min, a temperatura máxima, 30 °C e a fase móvel usada foi uma solução tampão 0,1 M de NaNO₃ em água Milli Q. Como padrões foram utilizadas soluções padrão do polímero, com concentração conhecida, 5×10⁻³ g/mL.

2.4.3. Cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC)

Foi utilizado um cromatógrafo HPLC Shimadzu modelo LC-10 AD com detector de índice de refração (RI) para análise das amostras através da cromatografia líquida. As amostras foram dissolvidas em água Milli Q e filtradas antes de serem injetadas. Utilizou-se uma coluna Rezex 004-138-KO, com pressão máxima de 42 kgf/cm². O fluxo máximo era de 0,6 mL/min, e a temperatura máxima, 85 °C. Usou-se ácido sulfúrico 0,005 N filtrado como fase móvel, estando a faixa de pH entre 1 e 3. As condições de trabalho usadas foram: temperatura do forno de 35 °C, fluxo de 0,5 mL/min e pressão máxima de 40 kgf/cm². A calibração foi feita utilizando-se soluções padrão de amostras com concentrações conhecidas.

2.4.4. Cromatografia gasosa (GC)

O cromatógrafo gasoso utilizado foi um Shimadzu GC-14B com coluna capilar DB-5 [Agilent, não polar, (5%-fenil)–metilpolisiloxano, comprimento = 30 m, diâmetro interno = 0,32 mm]. As condições usadas no GC foram: injetor: 250 °C; temperatura inicial da coluna: 70 °C, taxa de aquecimento: 40 °C min⁻¹ até 280 °C mantida por 15 minutos; gás de arraste: He; gás de makeup: N₂.

2.4.5. Espectrômetro de massas acoplado a cromatografia líquida (LC-MS)

O espectrômetro de massas determina a massa de uma molécula através da medida da razão massa – carga (m/z). Os íons são gerados pela perda ou ganho de

uma carga da espécie neutra. Uma vez formados, os íons são direcionados eletrostaticamente para um analisador de massas onde serão detectados.

As partes principais de um espectrômetro de massas são:

- Injetor de amostra,
- Fonte de íons: onde as moléculas são ionizadas,
- Analisador de massas: responsável pela medição das massas dos íons formados,
- Detector de íons: transforma os íons em sinal elétrico (fluxo de elétrons) para posterior envio ao sistema de dados.

Os diferentes métodos de ionização funcionam por ionização de molécula neutra através da ejeção de um elétron, captura de elétron, protonação, cationização ou desprotonação transferindo uma molécula carregada da fase condensada para a fase gasosa.

As fontes de ionização podem estar baseadas em impacto de elétrons (EI), ionização por spray de elétrons (ESI), ionização química (CI), ionização química por pressão atmosférica (APCI), fotoionização por pressão atmosférica (APPI), entre outras.^{68,69}

A APCI tornou-se uma fonte de ionização importante pois gera íons diretamente da solução e pode ser usado para analisar compostos relativamente apolares. Assim como na ionização por spray de elétrons, o líquido é introduzido diretamente na fonte de ionização, porém as gotículas não são carregadas. A fonte de APCI contém um vaporizador aquecido, que facilita a rápida dessolvatação/vaporização das gotículas. As moléculas da amostra vaporizadas passam por uma região de reação íon-molécula, a pressão atmosférica. A ionização se origina a partir da ionização/excitação do solvente a partir da descarga de radiação. Como os íons do solvente estão sob pressão atmosférica, a ionização química das moléculas de analito é eficiente, pois essas colidem com os íons do reagente com frequência.

A APPI tornou-se recentemente uma fonte de ionização importante pois gera íons diretamente da solução com relativamente poucos íons de fundo e é capaz de

analisar compostos relativamente apolares. Similarmente a APCI, o líquido efluente é introduzido diretamente na fonte de ionização, porém a diferença primária entre APPI e APCI é que no APPI, a amostra vaporizada passa por radiação UV. Geralmente APPI é mais sensível que ESI ou APCI e possui maior razão sinal: ruído devido à pouca ionização de fundo. Esse baixo sinal de fundo é atribuído ao alto potencial de ionização (PI) de solventes padrão, como metanol e água (PI 10,85 e 12,62 eV, respectivamente) que não são ionizados pela lâmpada de criptônio.

As fontes de ionização por pressão atmosférica (API) foram desenvolvidas na década de 80 e são usadas de acordo com o analito de interesse:

- ESI: analitos iônicos e altamente polares
- APCI: analitos com polaridades intermediárias
- APPI: desenvolvida inicialmente para analitos apolares.^{70, 71, 72}

Os experimentos foram realizados em um espectrômetro de massas triplo quadrupolo Applied Biosystems / Sciex API 365 com fontes de íon APPI e APCI (Applied Biosystems / MDS Sciex, Warrington, UK). Uma lâmpada de descarga de criptônio é usada para gerar fótons de aproximadamente 10 eV em APPI (Cathodeon, Cambridge, UK). Tolueno (potencial de ionização = 8,83 eV) foi usado como dopante e foi introduzido diretamente na fonte de íons com uma bomba binária Perkin-Elmer serie 200 LC, com um fluxo de 0,1 mL.min⁻¹.

Nos experimentos MS/MS, nitrogênio líquido foi usado para suprir o nebulizador e os gases de colisão e auxiliar. Os dados foram coletados e processados com o software Analyst 1.4 (Applied Biosystems/MDS Sciex, Warrington, UK). As condições de operação da fonte de íon APPI foram: potencial de desagregação, 19.8 V; potencial de focalização, 89.5 V; potencial de entrada, 3.9 V; nebulizador e gás de cortina, 8 e 101 min⁻¹, respectivamente; temperatura de prova, 475°C; voltagem do spray de íons, 1350V. As condições do APCI são: potencial de desagregação, 24.7 V; potencial de focalização, 101.4 V; potencial de entrada, 4.1 V; nebulizador e gás de cortina, 9 e 101 min⁻¹, respectivamente; corrente do nebulizador, 6 µA e temperatura de prova, 475°C. Nos experimentos MS/MS a energia de colisão foi ajustada em 30 eV. Em ambas as fontes de íons, os espectros foram adquiridos na faixa de m/z de 30-700 (1 scan . s⁻¹).

A separação dos componentes da reação foi feita por um HPLC 1100 Agilent que os introduziu na fonte de íons. A coluna usada foi uma Phenomenex Luna C18 (2), 150×4.6 mm, 3 µm. Foi selecionada uma eluição isocrática de ACN:IPA 50:50, em que os analitos eluíam em menos de 6 min. Os eluentes da LC foram introduzidos na fonte de íons do espectrômetro de massas com um fluxo de 1 mL. min⁻¹, sem o uso de um splitter. O volume de injeção foi de 2 µL.

2.4.6. Cromatografia líquida de alta eficiência usada na análise da hidrólise de fosfitos (HPLC)

A hidrólise de fosfitos também foi acompanhada através de cromatografia líquida; o equipamento utilizado foi um Hewlett–Packard series 1000, coluna HyPURITY Elite C18 (fase reversa) HYPERSIL. O fluxo variou de 0,5 a 1,5 cm³/min, detector UV (230 nm), volume de amostra 20 µl. A fase móvel consistia numa mistura de acetonitrila e IPA em proporção variável. Como padrões foram utilizadas soluções da amostra com concentrações conhecidas. O grau de hidrólise do fosfito foi medido através da variação de seu pico.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Comparação da degradação de PEG por diferentes agentes oxidantes

- Variação da M_w do PEG

Foram realizados experimentos com PEG de várias massas molares entre 200 a 35000 g/mol. Em todos os casos a concentração dos polímeros foi mantida igual em 5 g/L. Foram irradiadas com luz UV soluções sem nenhum agente oxidante, com complexo de ferro, com peróxido de hidrogênio e com reagente de Fenton. A reação térmica de Fenton (sem luz) foi acompanhada em amostras mantidas no escuro durante o período de reação. Foram feitas medidas de viscosidade com 1, 3, 5 e 24 h de irradiação.

Após 24 h de irradiação, o número médio de quebra de cadeia (S_v) para os polímeros de diferentes massas foi calculado para cada um dos reagentes e os resultados estão apresentados na Figura 12.

Usando o processo foto-Fenton o PEG 35000 apresentou S_v superior a 800 e próximo a 750 usando o peróxido de hidrogênio. A eficiência de degradação é bem menor quando usado o reagente de Fenton. Para o PEG 3350, o maior S_v é observado também quando o processo é feito via foto-Fenton, porém a diferença entre a degradação promovida pelo peróxido de hidrogênio e o reagente de Fenton não é significativa. Devido à baixa massa molar do PEG 200 a variação das medidas de viscosidade não foram sensíveis o suficiente para acompanhar sua degradação.

Comparando os reagentes, o foto-Fenton apresentou maior eficiência de degradação em relação ao peróxido de hidrogênio e ao Fenton. Essa maior eficiência pode ser atribuída ao ferro que catalisa a decomposição do peróxido de hidrogênio gerando o radical hidroxila, fundamental no processo de degradação. A formação do radical hidroxila também é maior na presença de luz.

Figura 12: Número médio de quebra de cadeia (S_v) para soluções de PEG de diferentes massas molares, usando diferentes sistemas iniciadores do processo de degradação após 24h de irradiação.

3.2. Comparação da degradação de PEG por diferentes agentes oxidantes

- Variação da concentração de H_2O_2

Foi feita a variação da concentração de peróxido de hidrogênio usada, uma vez que Kaczmarek⁴ afirma que é possível aumentar a eficiência de degradação ao aumentar a concentração de peróxido de hidrogênio. Foram analisados três polímeros (PEG, PVP e PAM) variando a concentração de H_2O_2 de 1 a 10%, porém não foi observado nenhum aumento na eficiência de degradação.

3.3. Fotodegradação de polímeros solúveis em água utilizando reações oxidativas

Soluções de PEG 3500, PAM e PVP de mesma concentração (5 g/L) foram irradiadas com luz UV por 24 h. Foram feitas medidas usando como sistema oxidante peróxido de hidrogênio e reagente de Fenton. Este último com e sem irradiação (foto-Fenton) e a degradação foi acompanhada por viscosimetria, com medidas feitas após 1, 3, 5 e 24 h de irradiação. Nas reações em que foi usado o reagente de Fenton, as soluções permaneceram no escuro durante todo o tempo.

O número médio de quebra de cadeia (S_v) para esses experimentos, após 5h de irradiação está apresentado na Tabela 6 e os valores estão apresentados na Figura 13.

Tabela 6: Número médio de quebra de cadeia, polímeros e reagentes usados.

Polímero	Reagente	S_v
PVP	Fenton	3
PEG	Fenton	3
PAM	Fenton	3
PVP	foto-Fenton	1421
PEG	foto-Fenton	63
PAM	foto-Fenton	20
PVP	H ₂ O ₂	107
PEG	H ₂ O ₂	48
PAM	H ₂ O ₂	2

Comparando os sistemas de oxidação usados: peróxido de hidrogênio, reagente de Fenton e foto-Fenton, a taxa de degradação é maior para o último sistema. Esse resultado é esperado, uma vez que o ferro catalisa a decomposição do peróxido de hidrogênio.

A espécie reativa responsável pela iniciação da degradação é o radical hidroxila, que pode ser produzido em processos homogêneos ou heterogêneos, como por exemplo, o sistema UV/H₂O₂. A reação de Fenton é um processo que produz radicais hidroxila através da interação do peróxido de hidrogênio com sais de ferro. No escuro, a reação é retardada depois da completa conversão de Fe²⁺ a Fe³⁺. A irradiação também é um fator fundamental no processo de degradação, fazendo com que o processo foto-Fenton seja mais efetivo que o Fenton térmico. A razão para o efeito positivo da radiação na taxa de degradação inclui a fotorredução dos íons Fe³⁺ a Fe²⁺, que produzem novos radicais hidroxila na presença de H₂O₂ (Equação 26) ou na presença de água (Equação 27).⁷³ O peróxido de hidrogênio também tem a fotodegradação aumentada quando a solução é irradiada. Na ausência de luz, não há a fotólise do peróxido de hidrogênio e a fotodegradação das soluções poliméricas não é observada.

Figura 13: Número médio de quebra de cadeia (S_v) para PEG, PVP e PAM em diferentes condições, após 5h de irradiação.

Dos três polímeros avaliados (PVP, PAM e PEG), o PVP apresenta menor fotoestabilidade, com maiores valores de S_v quando comparado aos outros polímeros, independentemente dos agente oxidantes utilizados (Tabela 6). A degradação fotooxidativa do PVP pode ser descrita conforme o Esquema 4.³⁴ Dentre os processos mais importantes que ocorrem na degradação do PVP estão a quebra da cadeia principal (reações 2 e 4), a abstração do átomos de hidrogênio (reação 1), a abstração do anel lateral (reação 3), a despolimerização (reação 5) e a oxidação. A presença de H_2O_2 ou do reagente foto-Fenton acelera a fotodegradação deste polímero pela iniciação efetiva da quebra de cadeia promovida pelos radicais $OH^\bullet$ formados na fotólise.³⁴

Esquema 4: Mecanismo de fotodegradação do PVP.³⁴

Nas condições em que os experimentos foram realizados, não foi observada degradação do PVP quando a radiação UV e o complexo de ferro foram usados, porém o peróxido de hidrogênio foi bastante eficiente no processo de fotodegradação. Kaczmarek³⁴ reporta que a variação na M_w de amostras de PVP irradiadas na presença de FeCl_3 , H_2O_2 e só de luz UV foram de 82, 96 e 70%, respectivamente. Através da análise dos valores de polidispersidade obtidos, o autor propõe que o mecanismo de degradação não é o mesmo para os diferentes agentes que aceleram a degradação.

As soluções de PAM apresentaram a menor variação na viscosidade relativa. A acrilamida é uma espécie quimicamente bastante reativa, devido à deficiência de elétrons da ligação dupla, mas o processo de polimerização para formar poliacrilamida remove a ligação dupla e, conseqüentemente, a poliacrilamida é relativamente inerte quimicamente em condições normais. Diferentemente da acrilamida, poliacrilamidas não são propensas à adição nucleofílica ao longo da cadeia principal, uma vez que só possuem ligações simples entre os átomos de carbono. A fotodegradação de poliacrilamidas é um processo que ocorre via radicais livres, podendo levar à quebra da cadeia principal, ligação intercadeia, introdução de novos grupos funcionais e

$$\begin{array}{c}
 \sim\text{CH}_2-\overset{\text{H}}{\underset{\text{C}=\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\overset{\text{H}}{\underset{\text{C}=\text{O}}{\text{C}}}\sim \\
 \text{NH}_2 \quad \text{NH}_2
 \end{array}
 \xrightarrow{h\nu}
 \begin{array}{c}
 \sim\text{CH}_2-\overset{\text{H}}{\underset{\cdot}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\overset{\text{H}}{\underset{\text{C}=\text{O}}{\text{C}}}\sim \\
 \text{NH}_2 \quad \text{NH}_2
 \end{array}
 \xrightarrow{h\nu}
 \text{e}^- + \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ | \quad | \\ \sim\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}\sim \\ | \quad | \\ \text{C}=\text{O} \quad \text{C}=\text{O} \\ \text{NH}_2 \quad \text{NH}_2 \end{array}$$

$$\begin{array}{c}
 \sim\text{CH}_2-\overset{\cdot}{\underset{\text{C}=\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\overset{\text{H}}{\underset{\text{C}=\text{O}}{\text{C}}}\sim \\
 \text{NH}_2 \quad \text{NH}_2
 \end{array}
 \xrightarrow{h\nu}
 \begin{array}{c} \sim\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}_2 \\ | \\ \text{C}=\text{O} \\ \text{NH}_2 \end{array}
 + \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \cdot\text{C}\sim \\ | \\ \text{C}=\text{O} \\ \text{NH}_2 \end{array}
 \longrightarrow \text{outras reações}$$

$$\begin{array}{c}
 \sim\text{CH}_2-\overset{\cdot}{\underset{\text{C}=\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\overset{\text{H}}{\underset{\text{C}=\text{O}}{\text{C}}}\sim \\
 \text{NH}_2 \quad \text{NH}_2
 \end{array}
 + \cdot\text{NH}_2
 \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}}
 \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ | \quad | \\ \sim\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}\sim \\ | \quad | \\ \text{C}=\text{O} \quad \text{C}=\text{O} \\ \text{OH} \quad \text{NH}_2 \end{array}$$

reações de intercruzamento

Na presença do radical hidroxila, a reação de degradação oxidativa da PAM pode ser representada conforme o Esquema 6. O radical inicia a degradação do polímero através da abstração do hidrogênio da cadeia polimérica. A PAM é suscetível a processos de fotodegradação oxidativa por radicais HO[•], resultando na introdução de novos grupos funcionais como álcoois e ligações duplas na molécula (Esquema 6).²⁶

Esquema 6: Mecanismo de degradação fotooxidativa da poliacrilamida.²⁶

Gröllmann⁷⁶ *et al.* investigaram a degradação oxidativa da cadeia principal da poliacrilamida iniciada por radicais hidroxila em solução aquosa. O autor afirma que a unidade repetitiva da acrilamida possui três pontos suscetíveis ao ataque dos radicais $\text{HO}^\bullet$:

O ataque a esses pontos implica na geração simultânea dos radicais após a abstração de um átomo de hidrogênio, com a razão de reatividade para as três espécies formadas (1): (2): (3) = 1:2:8. Comparando a degradação da PAM com a do PEG frente à radicais hidroxila, o autor conclui que a degradação da poliacrilamida é menos eficiente.⁷⁶ Esse resultado está de acordo com os encontrados nos

experimentos realizados com os agentes oxidantes, em que a PAM apresentou a menor taxa de degradação dentre os três polímeros estudados (Figura 13). O PEG é mais suscetível à fotodegradação e degrada com maior velocidade que a PAM; essa maior velocidade pode ser atribuída à ligação **C–O** na cadeia principal do PEG que pode ser quebrada mais facilmente que a ligação **C–C** na PAM.²⁶

A redução da viscosidade das soluções de PEG indica quebra de cadeia principal, atribuída ao processo de degradação oxidativa. Átomos de carbono adjacentes a átomos de oxigênio são muito suscetíveis ao ataque de radicais, formando hidroperóxidos que são térmica- e fotoquimicamente instáveis, levando à formação de produtos secundários.^{28,64}

Esquema 7: Mecanismo radicalar de degradação do PEG.¹⁷

O interesse no mecanismo de degradação do PEG está focado na estabilidade das ligações **C–O** e **C–C**, que constituem a cadeia principal e em particular onde se inicia o processo de degradação, na ligação **C–C** na posição α à ligação **C–O** ou na ligação **C–O**. É pouco provável que o processo de iniciação radicalar ocorra através da

cisão de uma ligação **C-H**, já que as ligações **C-O** e **C-C** são mais fracas. A cadeia principal quebra aleatoriamente nas ligações **C-O** e **C-C** (Esquema 7).¹⁷

Dois produtos da degradação do PEG que são importantes e não estão mencionados no Esquema 7 são água e etilenoglicol que são formados em reações de cadeia terminais. A água pode ser eliminada a partir de pares de grupos hidroxila terminais e o etilenoglicol através da abstração de hidrogênio após cisão de ligações **C-O** próximas ao final da cadeia.¹⁷

A fotooxidação do PEG é iniciada após a abstração de um átomo de H do carbono α . Na presença de oxigênio, há a formação de um hidroperóxido que decompõe térmica e fotoquimicamente gerando o radical alcoxila. Além do mecanismo que descreve a formação de fotoprodutos de oxidação pela decomposição de hidroperóxidos, alguns autores propõem que a formação de produtos pode resultar na recombinação de radicais alquilperoxila seguindo um mecanismo do tipo Russel.²⁸ Uma reação bimolecular dos radicais alquilperoxila pode ocorrer formando um intermediário tetróxido (P-OOOO-P). Essa espécie intermediária pode se decompor, gerando oxigênio molecular e radicais alcoxila (Esquema 8).

Esquema 8: Mecanismo de degradação oxidativa do polietilenoglicol.^{26,28}

A rota principal seguida pelo radical alcoxila é a cisão β (rota 1, Esquema 9) que leva à formação de grupos formatos e de um macrorradical **A**. Uma possível rota para a decomposição deste radical **A** é a oxidação, formando hidroperóxidos primários. Os hidroperóxidos podem se decompor formando ácidos carboxílicos por oxidação direta ou através de oxidação envolvendo a formação de aldeídos. No caso do PEG, a decomposição desses hidroperóxidos primários pode gerar formatos.

Duas outras rotas são propostas para a reação do radical alcoxila. Uma delas é a recombinação entre os radicais alcoxila e hidroxila dentro da gaiola do solvente (“efeito gaiola”), formando ésteres (rota 2, Esquema 9). A abstração de um átomo de hidrogênio pelo radical alcoxila (rota 2, Esquema 9), leva à formação de um hemiacetal que é termicamente instável e pode se decompor em álcoois e ácidos carboxílicos.²⁸

Esquema 9: Mecanismo de fotodegradação do polietilenoglicol.^{28,30}

3.4. Fotodegradação de polímeros solúveis em água contendo complexo de ferro e somente solução de polímero

A fim de investigar se somente a energia da radiação UV é suficiente para promover a fotodegradação dos polímeros, irradiou-se as amostras de polímeros (PEG, PVP e PAM) sem adição de nenhum reagente. A viscosidade das soluções permaneceu inalterada mesmo após 24 h de irradiação, indicando que a radiação UV não é suficiente para promover a fotodegradação desses polímeros, nessas condições. Nas condições utilizadas, a irradiação com luz UV de solução polimérica contendo o complexo de ferro não promoveu a fotodegradação do polímero.

A utilização de complexos metálicos é comum em reações fotoquímicas.^{4,31,64,77,78} A absorção de luz por compostos de metais de transição pode levar a radicais livres por um processo de transferência de elétrons. Íons de metais de transição podem catalisar a decomposição de hidroperóxidos, formando radicais alcóxila e peróxila. A aceleração da fotodegradação do PVP pelo FeCl_3 é atribuída à

iniciação efetiva da quebra de cadeia promovida pelos átomos de cloro formados durante o processo de fotorredução do sal (Equações 28 e 29).^{78,79} Kaczmarek³⁴ afirma obter uma redução de 70% na M_w de PVP quando a solução é irradiada na presença de $FeCl_3$.

3.5. Fotodegradação de polietilenoglicol usando agentes oxidantes

3.5.1. Peróxido de hidrogênio (H_2O_2)

A fotooxidação de polímeros produz uma mistura complexa de produtos. A identificação precisa dos mesmos é a chave para a elucidação do mecanismo de degradação, no entanto essa identificação não é trivial. Foram realizados experimentos de degradação oxidativa do PEG que foram analisados através de HPLC e GPC. O objetivo foi analisar qualitativamente os produtos formados ao longo da reação de fotodegradação, através da comparação com padrões de tempo de retenção conhecidos e a variação da massa molar ponderal média ao longo do processo de degradação.

Durante a reação de fotodegradação do PEG, foram observadas variações significativas nos cromatogramas, que permitiram o acompanhamento da formação dos produtos de fotooxidação e também do desaparecimento dos reagentes. Na Tabela 7 estão apresentados os tempos de retenção de amostras de padrões no HPLC.

Tabela 7: Tempo de retenção de amostras padrão no HPLC.

Composto	Tempo de retenção (min)
ácido oxálico	8,7
ácido glicólico	15,5
ácido glicólico/ H ₂ O ₂	15,6
H ₂ O ₂	15,6
ácido fórmico	17,3
1EG	19,8
2EG	20,7
3EG	21,6
4EG	22,7

No início do processo de irradiação já é possível caracterizar por HPLC, alguns produtos de degradação como 1EG, 2EG, 3EG, 4EG, ácidos fórmico e oxálico (Figura 14). O cromatograma também apresenta um produto com tempo de retenção de 25,8 min, provavelmente associado à formação de um oligômero de PEG. O consumo total de peróxido de hidrogênio é completado em 60 min, coincidindo com o início da formação de ácido glicólico.

Os EGs formados, assim como os ácidos glicólico, oxálico e fórmico não degradaram completamente, mesmo após 120 h de irradiação, devido à ausência de H₂O₂ disponível na solução para iniciar o processo de oxidação.

Figura 14: Cromatogramas (HPLC) de acompanhamento do processo de degradação do PEG em sistemas UV/ H_2O_2 .

A variação de massa molar ponderal média durante o processo de fotodegradação oxidativa do PEG na presença de H_2O_2 foi acompanhada através da técnica de cromatografia de permeação em gel (GPC).

Modelo teórico - Degradação em solução

Um polímero pode ser considerado uma mistura de um grande número de moléculas de diferentes tamanhos, com massa molar x como variável contínua. Para

um polímero de massa molar x' , $P(x')$, a degradação aleatória da cadeia polimérica pode ser representada como:

em que k representa o coeficiente de degradação. A ausência de produtos específicos no GPC e o aumento da polidispersidade (devido ao alargamento da distribuição da massa molar), com valores próximos a 2,⁸⁰ confirma a quebra de cadeia aleatória de polímero em solventes críticos e supercríticos. O mecanismo de degradação envolve a formação de radicais livres por quebra aleatória, seguida por conversão de radicais livres em produtos por decomposição unimolecular ou desproporcionamento. O coeficiente k_1 , na reação 1 é o coeficiente de velocidade de degradação total, que inclui os coeficientes de velocidade para o mecanismo de degradação detalhado, incluindo iniciação, terminação, propagação e abstração de hidrogênio inter- e intramolecular.⁸¹

A equação de balanço populacional para o polímero que está numa reação em um reator pode ser escrita como:

$$\frac{\partial p(x,t)}{\partial t} = -k(x)p(x,t) + 2 \int_x^{\infty} k(x')p(x',t)\Omega(x,x')dx' \quad (31)$$

O núcleo estequiométrico, $\Omega(x,x')$, na equação 31, determina a distribuição dos produtos de cisão e é igual a $1/x'$ para quebra de cadeia aleatória.⁸¹ Assumindo que o coeficiente de degradação depende linearmente da massa molar x , por exemplo, $(k(x) = k_d x)$

$$\frac{\partial p(x,t)}{\partial t} = -k_d x p(x,t) + 2 \int_x^{\infty} k_d p(x',t)dx' \quad (32)$$

Aplicando a operação de momento à equação 32

$$\frac{dp^{(j)}}{dt} = -\left(\frac{j-1}{j+1}\right)k_d p^{(j+1)}(t) \quad (33)$$

Para $j=0$ e 1 , correspondendo aos momentos zero e um, respectivamente,

$$\frac{dp^{(0)}}{dt} = k_d p^{(1)}(t) \quad (34)$$

$$\frac{dp^{(1)}}{dt} = 0 \quad (35)$$

em que $p^{(0)}$ e $p^{(1)}$ representam a concentração molar e concentração de massa do polímero, respectivamente. De acordo com a equação 6, a concentração de massa do polímero é constante ao longo da reação. Resolvendo a equação 35, com condições iniciais $p^{(0)}(t=0) = p^0(0)$:

$$p^{(0)}(t) - p_0 = k_d M_{n_0} t \quad (36)$$

Definindo massa molar numérica média como $M_n = p^{(1)}/p^{(0)}$, a equação 7 pode ser rearranjada a

$$\frac{M_{n_0}}{M_n} - 1 = k_d M_{n_0} t \quad (37)$$

Assim, a variação de M_n com o tempo é essencialmente a mesma que a variação do inverso da concentração molar com o tempo. A equação 8 indica que a variação $M_{n_0}/M_n - 1$ com o tempo é linear com a inclinação de $k_d M_{n_0}$, em que k_d é o coeficiente de degradação, que é independente da massa molar inicial.

A Figura 15 mostra a variação de M_n do PEG com o tempo. O coeficiente de degradação k_d , que é independente da massa molar inicial, pode ser determinado a partir da inclinação (Equação 37). O valor do coeficiente de velocidade encontrado para a degradação do PEG usando o sistema UV/H₂O₂ é de $3,6 \times 10^{-5} \text{ mol g}^{-1} \text{ min}^{-1}$.

O número médio de quebra de cadeia por macromolécula (S) foi calculado de acordo com

$$S = \left(\frac{M_{n0}}{M_n} \right) - 1 \quad (38)$$

em que M_{n0} e M_n são a massa molar numérica média antes e após a irradiação, respectivamente.⁸²

As reações de quebra da cadeia polimérica após a irradiação UV também podem ser expressas em termos do número de eventos de cisão por grama de material (N_t), segundo

$$N_t = \frac{1}{M_{nt}} - \frac{1}{M_{n0}} \quad (39)$$

em que, novamente, M_{nt} e M_{n0} são a massa molar numérica média no tempo t e antes da exposição à radiação.⁸³ Os resultados de M_w , M_n , polidispersidade, S e N_t obtidos para o PEG estão listados na Tabela 8.

Tabela 8: Massa molar ponderal média (M_w), polidispersidade (M_w/M_n), número médio de quebra de cadeias (S) e número de eventos de cisão por grama de material (N_t) das amostras de PEG durante o processo de irradiação usando o sistema UV/H₂O₂.

Tempo de irradiação (min)	M_w (mol/g)	M_n (mol/g)	M_w / M_n	S	N_t (g ⁻¹)
0	3500	3310	1,06	0	0
10	2770	1690	1,64	1,0	$2,9 \times 10^{-4}$
30	1550	500	3,08	5,6	$1,7 \times 10^{-3}$
50	600	240	2,48	12,6	$3,8 \times 10^{-3}$
70	300	170	-	18,4	$5,6 \times 10^{-3}$
90	300	170	-	18,6	$5,6 \times 10^{-3}$
110	330	170	-	18,0	$5,5 \times 10^{-3}$
130	340	180	-	17,5	$5,3 \times 10^{-3}$
150	210	140	-	22,8	$6,9 \times 10^{-3}$
170	180	125	-	25,5	$7,7 \times 10^{-3}$
190	190	120	-	25,9	$7,8 \times 10^{-3}$
210	180	120	-	27,6	$8,3 \times 10^{-3}$
320	85	80	-	35,0	$1,1 \times 10^{-2}$
350	110	90	-	40,4	$1,2 \times 10^{-2}$
400	120	90	-	34,6	$1,1 \times 10^{-2}$

para amostras de PEG 3500) e todas as amostras irradiadas apresentaram uma diminuição significativa ao longo do processo de irradiação. A diminuição da massa molar é rápida e ocorre principalmente nos 50 min iniciais, indicando que há uma quebra de cadeia aleatória e não uma perda de monômeros (processo de despolimerização), que levaria a uma diminuição gradual da massa molar. Após o período de maior queda, M_w diminui lentamente até tornar-se praticamente constante (Figura 16). O decaimento inicial acentuado está relacionado a uma reação autocatalítica, resultante de radicais formados durante a fotodegradação.⁸³

Através do cálculo do número médio de quebra de cadeias (S) das amostras de PEG durante o processo de irradiação foi possível acompanhar o processo de degradação. Conforme apresentado na Figura 16, pode-se observar que S aumenta com o aumento do tempo de irradiação, concordando com dados anteriores que propõe quebra de cadeia aleatória.

A variação de N_i por grama de polímero com o tempo de irradiação (Tabela 8) apresenta um crescimento até os primeiros 70 min, confirmando que a degradação da cadeia polimérica ocorre de forma aleatória.

A análise da polidispersidade foi feita até 50 min de irradiação, uma vez que nos minutos seguintes, as massas molares apresentam uma redução significativa, não cabendo mais a análise de polidispersidade. Ao longo do processo de fotodegradação, pode-se dizer que há um aumento da polidispersidade, partindo de uma situação em

que praticamente todas as cadeias têm o mesmo comprimento para uma maior distribuição das massas molares, ou seja, há uma diminuição na uniformidade. O aumento da polidispersidade é esperado no caso da degradação de polímeros, pois a irradiação promove o aumento do número de cadeias, diminuindo o valor de M_n , e conseqüentemente aumenta a polidispersidade. Hoekstra *et al.*⁸⁴ afirma que a oxidação do polímero promove um aumento na polidispersidade, isto está de acordo com os dados de polidispersidade obtidos nestes experimentos.

3.5.2. Fenton e foto-Fenton

No início da reação já é possível caracterizar, usando HPLC, os produtos de degradação do PEG com o reagente de Fenton e foto-Fenton: 1EG, 2EG, 3EG, 4EG e ácido fórmico (Figura 17 e Figura 18, respectivamente). Na reação de Fenton, os EGs formados, assim como o ácido fórmico não degradaram completamente, mesmo após 334 h de reação, porém a concentração de H_2O_2 estava próxima de zero (Figura 19). Para o caso da reação de foto-Fenton, a máxima concentração de 4EG é atingida após 9 min de irradiação, enquanto que para o 3EG e 2EG é atingida após 30 min e no caso do ácido fórmico e 1EG após 70 min de irradiação (Figura 20). Há um aumento de um pico na região do pico do peróxido de hidrogênio, sugerindo a formação de ácido glicólico, que aparece na mesma região (Figura 20).

Figura 17: Cromatogramas (HPLC) do processo de degradação do PEG em sistemas Fenton.

Figura 18: Cromatogramas (HPLC) de acompanhamento do processo de degradação do PEG em sistemas foto-Fenton.

Figura 19: Variação da altura dos picos do 4EG, 3EG, 2EG, 1EG, H₂O₂ e ácido fórmico durante a reação de degradação do PEG usando reagente de Fenton.

Figura 20: Variação da altura dos picos das espécies formadas durante a reação de degradação do PEG usando o sistema foto-Fenton.

A variação de M_w do PEG em sistemas Fenton e foto-Fenton foi determinada por GPC. A Figura 21A apresenta os resultados da degradação do PEG usando reagente de Fenton, em que as amostras foram mantidas no escuro. A Figura 21B mostra a degradação do PEG em sistemas foto-Fenton. Em ambos os casos é observada uma redução progressiva das massas molares médias. A reação de degradação causa a quebra de cadeia e conseqüente queda na M_w . Amostras não degradadas foram caracterizadas com M_w na faixa de 3330 D.

Amostras de PEG que reagiram com o reagente de Fenton reduziram sua M_w em 50% do valor inicial após 490 min de reação (Figura 21A), enquanto a mesma redução foi observada após 10 min de irradiação com luz UV (Figura 21B).

As amostras mantidas no escuro apresentaram uma queda acentuada nos primeiros 360 min de reação; nas amostras irradiadas, há uma queda abrupta em M_w durante os 15 min iniciais e nos próximos minutos, M_w permanece praticamente constante.

Figura 21: Variação da massa molar ponderal média (M_w) de PEG e do número médio de quebra de cadeia por moléculas em sistemas Fenton (A) e foto-Fenton (B).

No caso da degradação do PEG no sistema UV/ H_2O_2 , uma queda acentuada na M_w é observada nos primeiros 70 min de reação. Comparando com os sistemas Fenton e foto-Fenton, nota-se uma similaridade no comportamento no decaimento da M_w obtidos por GPC. Por outro lado, a velocidade de degradação é maior nas amostras irradiadas que usaram o reagente de Fenton do que nas amostras na presença de H_2O_2 . A degradação das amostras de PEG com reagente de Fenton que foram mantidas no escuro apresentaram velocidade bastante inferior quando comparada aos outros agentes oxidantes.

O decaimento exponencial sugere um processo de quebra de cadeia aleatório ao invés de despolimerização, que levaria a uma queda lenta na M_w .^{6,49}

Han²² investigou o mecanismo de degradação térmica do PEG com massa molar ponderal média na faixa de 4000 e constataram que o mecanismo de oxidação a 80 °C na presença de ar, ocorre através de quebra de cadeia aleatória. O mesmo grupo também analisou o mecanismo de degradação oxidativa térmica de PEG com M_w de 6000. A degradação do PEG é maior na presença de ar, mostrando que PEG e oxigênio podem reagir formando peróxido de PEG em excesso de ar, gerando produtos oxigenados de baixo peso molecular através do processo de quebra de cadeia aleatória.²³

Lai verificou que o PEG oxida facilmente em temperaturas moderadas e a degradação oxidativa térmica ocorre após um período de envelhecimento no ar e o mecanismo também ocorreu através de quebra aleatória de cadeia, caracterizado por DSC, GPC e TGA.⁵⁰

A Figura 22 mostra a variação de M_n do PEG com o tempo. O coeficiente de degradação k_d , que é independente da massa molar inicial, é determinado a partir da inclinação da regressão da linha (Equação 37). Os coeficientes obtidos para a degradação de PEG em sistemas Fenton e foto-Fenton foram $1,1 \times 10^{-6}$ e $1,0 \times 10^{-4}$ mol g^{-1} min⁻¹, respectivamente. O coeficiente de degradação do sistema foto-Fenton é 100 vezes maior que o sistema Fenton, confirmando a maior velocidade da reação fotoiniciada. Comparando com o valor do coeficiente encontrado para a degradação usando o sistema UV/H₂O₂, que é de $3,6 \times 10^{-5}$ mol g^{-1} min⁻¹, novamente confirma-se que a reação de foto-Fenton tem maior velocidade, seguida pelo peróxido de hidrogênio irradiado e finalmente o reagente de Fenton.

Figura 22: Variação de $(M_w/M_n)-1$ em função do tempo de reação. Degradação do PEG com o sistema foto-Fenton (■) e com o sistema Fenton (○).

As reações de quebra de cadeia podem ser expressas em função do número médio de quebra de cadeia por molécula (S)^{6,9,49,85} e em termos do número de eventos de cisão por grama de material (N_t)^{49,84}. A variação de N_t para diferentes tempos de reação está apresentada na Tabela 9, para as reações de Fenton e foto-Fenton; conforme esperado, nota-se um aumento nos valores de N_t durante o processo de degradação. O progresso da fotodegradação de PEG também pode ser acompanhado através da variação de S . Na Figura 21 observa-se que S aumenta com o tempo de irradiação enquanto M_w cai exponencialmente, confirmando o mecanismo de quebra de cadeia aleatória.

A variação da polidispersidade (M_w/M_n) durante o processo de degradação está apresentada na Tabela 9. Para a reação com sistema Fenton, há um aumento de 1,09 para 1,79 e no sistema foto-Fenton a variação é de 1,09 para 1,99, confirmando a quebra de cadeia aleatória.

David *et al.*⁸⁶ analisou por GPC a fotodegradação do polietileno na presença de vários agentes fotoiniciadores e descreve que cisões de cadeia principal levam à diminuição de M_n e M_w e a polidispersidade tende a 2.

Tabela 9: Massa molar ponderal média (M_w), polidispersidade (M_w/M_n) e número de eventos de cisão por grama de material (N_t) por grama de PEG.

Fenton				foto-Fenton			
Tempo de reação (min)	M_w (mol/g)	M_w/M_n	N_t (g ⁻¹)	Tempo de irradiação (min)	M_w (mol/g)	M_w/M_n	N_t (g ⁻¹)
0	3330	1,09	0	0	3330	1,09	0
20	3140	1,13	$3,2 \times 10^{-5}$	0,5	3189	1,12	$2,6 \times 10^{-5}$
40	2980	1,16	$6,3 \times 10^{-5}$	1	2193	1,72	$4,6 \times 10^{-4}$
80	2800	1,19	$9,8 \times 10^{-5}$	2	2374	1,70	$3,9 \times 10^{-4}$
120	2660	1,21	$1,3 \times 10^{-4}$	3	1876	1,95	$7,1 \times 10^{-4}$
180	2490	1,58	$3,1 \times 10^{-4}$	4	1728	1,96	$8,1 \times 10^{-4}$
270	2020	1,63	$4,8 \times 10^{-4}$	5	1833	1,82	$6,7 \times 10^{-4}$
360	1840	1,69	$5,9 \times 10^{-4}$	7	1729	1,89	$7,6 \times 10^{-4}$
490	1790	1,72	$6,3 \times 10^{-4}$	10	1598	1,95	$8,9 \times 10^{-4}$
780	1730	1,59	$5,9 \times 10^{-4}$	11	1202	1,99	$1,3 \times 10^{-3}$
990	1460	1,85	$9,4 \times 10^{-4}$	15	715		$1,9 \times 10^{-3}$
1110	1330	1,79	$1,0 \times 10^{-3}$	17	695		$2,0 \times 10^{-3}$
1260	861		$1,6 \times 10^{-3}$	19	648		$2,1 \times 10^{-3}$
1380	770		$1,8 \times 10^{-3}$	25	513		$2,6 \times 10^{-3}$
				30	516		$2,6 \times 10^{-3}$
				40	487		$2,6 \times 10^{-3}$

A amostra inicial de PEG apresentou uma estreita distribuição de massa molar, com $M_w/M_n = 1,09$; por outro lado, as amostras de PEG degradado têm uma distribuição de massa molar mais ampla, com $M_w/M_n = 1,99$. Essa distribuição mais ampla pode ser atribuída à baixa massa molar das espécies geradas a partir da degradação oxidativa, proveniente da cisão da cadeia principal que resulta numa diminuição do comprimento da cadeia de PEG.^{23,50} Antes de iniciar o processo de

degradação, tem-se uma solução em que todas as cadeias têm aproximadamente o mesmo comprimento e após a irradiação essa configuração é alterada para uma condição em que a distribuição de M_w é mais ampla, indicando que o sistema fica menos uniforme. Esse comportamento é esperado para polímeros degradados, pois a irradiação promove um aumento no número de cadeias poliméricas, diminuindo M_w e conseqüentemente aumentando a polidispersidade. Esses resultados são similares aos obtidos por Hoekstra et al.⁸⁴ na oxidação de polietileno de alta densidade (HDPE), em que polímeros oxidados apresentaram maior polidispersidade que as amostras de origem.

A fotooxidação do PEG leva à formação de hidroperóxidos secundários. A decomposição térmica e fotoquímica desses hidroperóxidos forma o radical alcoxila A:

A principal rota para o radical alcoxila A é a cisão β , formando formato e o macrorradical B:

Uma possível rota de decomposição do macrorradical B é a oxidação formando hidroperóxidos primários. A decomposição desses hidroperóxidos primários pode formar ácidos carboxílicos por oxidação direta ou por oxidação envolvendo a formação de aldeídos. No caso do PEO, a decomposição desses hidroperóxidos primários pode gerar formatos. Através da repetição dessa reação, a cadeia pode ser considerada encurtada.²⁸

São reportadas, ainda, duas outras formas de reação dos radicais alcóxila que ocorrem na fotooxidação de poliéteres alifáticos. Uma delas é a reação em gaiola do radical alcóxila A com HO•, produzindo espécies com grupos funcionais éster:

A outra forma de reação dos radicais alcóxila é a abstração de um hidrogênio do radical A formando um hemiacetal, que é termicamente instável e se decompõe formando álcool e ácido carboxílico.

3.6. Degradação de moléculas modelo com sistemas oxidantes

3.6.1. Etilenoglicol (1EG)

3.6.1.1. Peróxido de hidrogênio (H₂O₂)

Sabe-se que o 1EG se decompõe na presença de sistemas UV/H₂O₂, sendo que o radical HO• produzido pela absorção de luz ultravioleta pelo peróxido de hidrogênio é responsável por essa reação. Normalmente, o sistema foto Fenton é escolhido para decompor o 1EG devido ao seu bom potencial de uso e ao baixo custo.⁸⁷ O mecanismo geral para a decomposição oxidativa do 1EG por radicais hidroxila está mostrado no Esquema 10.^{87,88,89,90,91}

Esquema 10: Proposta de mecanismo de degradação do etileno glicol.^{87,91}

Soluções contendo padrões de ácido fórmico, 1EG, 2EG, 3EG e 4EG foram injetadas no cromatógrafo gasoso e o tempo de retenção padrão para essas amostras está apresentado na Tabela 10.

Tabela 10: Tempos de retenção dos padrões injetados no cromatógrafo gasoso.

Padrão	Tempo de retenção (min)
Ácido fórmico	1,75
1EG	1,94
2EG	2,10
3EG	3,20
4EG	4,37

A variação da área dos picos de cada composto foi acompanhada durante a irradiação de uma solução 1EG/H₂O₂ (Figura 23). O pico com tempo de retenção em torno de 1,9 min é característico do 1EG e teve sua área diminuída com tempo

de irradiação, confirmando o consumo dessa espécie.

A variação da concentração de 1EG na solução com o tempo de irradiação pode ser observada na Figura 24. Após cerca de 30 min, a concentração inicial de 1EG cai pela metade e depois de 80 min, nas condições descritas, pode-se considerar que já não existe 1EG na solução, pois seu pico desaparece completamente.

Figura 24: Cinética de degradação oxidativa do etilenoglicol na presença de peróxido de hidrogênio. Inserto: cinética de degradação até 80 min.

A fim de confirmar esse mecanismo, injetou-se no HPLC amostras padrão das espécies presentes no mecanismo de degradação do 1EG: ácidos glicólico, fórmico e oxálico, além do peróxido de hidrogênio usado nas reações e das amostras padrão na presença de peróxido de hidrogênio. Foram feitos experimentos em que se acompanhou a variação da concentração da molécula modelo e a formação de fotoprodutos em reações irradiadas, usando como agente oxidante o peróxido de hidrogênio.

A degradação do 1EG na presença de H_2O_2 foi acompanhada por HPLC através da diminuição de seu pico em 19,8 min (Figura 25) e também do pico do peróxido de hidrogênio. Nos primeiros 60 min, observa-se um decaimento mais acentuado desse pico. A partir dos 70 min, a diminuição torna-se mais lenta, sendo que o completo desaparecimento do pico ocorre entre 240 e 570 min. A Figura 25 apresenta também a formação do ácido fórmico ao longo da reação de degradação. Já é possível detectar a presença de ácido fórmico, com tempo de retenção de 17,3 min, após 10 min de reação de degradação do 1EG, atingindo sua intensidade máxima em 570 min. Nas amostras com tempo de irradiação de 24 e 72 h ainda é possível observar a presença

do ácido fórmico, que permaneceu na solução (Figura 25). O ácido oxálico (8,7 min) pode ser detectado nas amostras irradiadas por pelo menos 570 min. Os ácidos fórmico e oxálico residuais não foram degradados, pois todo o peróxido de hidrogênio da solução já havia sido consumido nesse intervalo e, de acordo com experimentos realizados previamente, a irradiação sem sua presença não é eficiente para iniciar o processo de fotodegradação dessas espécies.

A concentração de 1EG presente na solução é reduzida em 50% do seu valor inicial após cerca de 130 min de reação e pode ser considerada nula após 570 min.

Figura 25: Variação dos picos de 1EG, H₂O₂ e ácido fórmico em função do tempo de irradiação.

O ácido glicólico ($t_r = 15,5$ min) e o peróxido de hidrogênio possuem tempos de retenção praticamente iguais ($t_r = 15,6$ min) e é possível evidenciar a formação do ácido através do aumento do pico do peróxido de hidrogênio, assumindo uma intensidade maior que o observado inicialmente, de forma que o aumento pode ser atribuído à produção de ácido glicólico (Figura 26). Nas Figuras 26 e 27 também é possível acompanhar o consumo do peróxido de hidrogênio através da variação de seu pico em 15,6 min que diminui até 240 min. Após 570 min de irradiação, é possível

observar no cromatograma (Figura 27) um pico com tempo de retenção de 15,5 min, que pode ser atribuído ao ácido glicólico. O ácido glicólico formado permanece estável mesmo após 72 h de irradiação. Após 240 min de reação, não há mais peróxido de hidrogênio na reação, dessa forma, os produtos formados após 240 min de reação não serão oxidados. O H_2O_2 pode ser considerado um fator limitante do sistema de degradação após 240 min. Uma irradiação das amostras por 570 min é suficiente para degradar todo o 1EG presente na amostra, porém devido ao consumo do H_2O_2 após 240 min, não se observa a degradação total das outras espécies formadas.

Figura 26: Formação do ácido glicólico e consumo de H_2O_2 na reação de degradação do EG.

Figura 27: Cromatogramas (HPLC) de acompanhamento do processo de degradação do 1EG em sistemas UV/H₂O₂.

3.6.1.2. Sistema Fenton

A degradação do 1EG pode ser acompanhada através da diminuição de seu pico em 19,8 min (Figura 28) e da diminuição do pico do peróxido de hidrogênio, acompanhado da formação do ácido glicólico.

Figura 28: Cromatogramas (HPLC) de acompanhamento do processo de degradação do 1EG em sistemas Fenton.

Figura 29: Formação do ácido fórmico e consumo de H_2O_2 na reação de degradação do 1EG.

O desaparecimento do pico do 1EG ocorre de forma exponencial (Figura 29), assim como o pico do H_2O_2 , no entanto após 362 h de reação, nota-se ainda a presença de 1EG, porém todo o peróxido inicial presente na reação foi consumido. A redução de 50% da concentração inicial de 1EG ocorreu após cerca de 145 h. As Figuras 28 e 29 apresentam também a formação do ácido fórmico ao longo da reação de degradação. O ácido fórmico, com tempo de retenção de 17,3 min, presente após 21 h de reação de degradação do 1EG, atinge sua intensidade máxima após 362 h de reação. O ácido fórmico residual não foi mineralizado, pois todo o peróxido de hidrogênio da solução já havia sido consumido e, de acordo com experimentos realizados previamente, concluiu-se que somente a irradiação não é eficiente para iniciar o processo de fotodegradação dessas espécies.

3.6.1.3. Sistema foto-Fenton

A degradação do 1EG frente à reação de foto-Fenton foi acompanhada através da variação de seu pico com tempo de retenção em 19,8 min e do consumo do peróxido de hidrogênio, com pico em 15,6 min (Figura 30 e Figura 31). Entre 12 e 16 min de irradiação, observa-se um decaimento acentuado desse pico; a partir dos 45 min, a queda torna-se mais lenta, sendo que o completo desaparecimento do pico ocorre após 120 min de irradiação. A redução em 50% da concentração inicial ocorre após 16 min de irradiação. As Figuras 30 e 31 apresentam também a formação do ácido fórmico ao longo da reação de degradação. O ácido fórmico, com tempo de retenção de 17,3 min, já é detectado após 14 min da reação de degradação do 1EG, atingindo sua intensidade máxima em 80 min. Após 720 h de irradiação, o pico associado ao ácido fórmico ainda permanece na solução, sua degradação não pode ser acompanhada até o final uma vez que o peróxido de hidrogênio foi consumido e a fotodegradação do ácido fórmico não ocorre na ausência de um agente oxidante.

Nas Figuras 30 e 31 também é possível acompanhar o consumo do peróxido de hidrogênio através da variação de seu pico em 15,6 min que diminui até 80 min.

Figura 30: Mudança de concentração de 1EG, H_2O_2 e ácido fórmico em função do tempo de irradiação.

Figura 31: Cromatogramas de HPLC para o de acompanhamento do processo de degradação do 1EG em sistemas UV/ H_2O_2 .

3.6.2. Dietilenoglicol (2EG)

3.6.2.1. Sistema UV/H₂O₂

O 2EG apresenta um pico característico em 2,1 min (Figura 33) no cromatógrafo gasoso. É possível acompanhar a oxidação do 2EG através da diminuição desse pico. Observa-se também o aparecimento de um pico não identificado em 1,6 e de um outro pico em 2,3 min, que pode ser atribuído à formação do

1EG.

A variação da concentração de 2EG na solução foi acompanhada a cada 30 min e usando a curva de calibração (Figura 34), pode-se acompanhar o desaparecimento do pico do 2EG (Figura 35). Assim como no caso do 1EG, a concentração inicial de 2EG caiu pela metade após 30 min de irradiação e pode ser considerada

nula após 80 min de irradiação.

Figura 35: Cinética de degradação oxidativa do dietilenoglicol na presença de peróxido de hidrogênio. Inserto: cinética de degradação até o tempo de 80 min.

A Figura 36 mostra a diminuição do pico associado ao 2EG e a formação concomitante de um pico com tempo de retenção em 19,8 min característico da formação de 1EG, analisado por HPLC.

Figura 36: Variação dos picos de 2EG, 1EG e H₂O₂ em função do tempo de irradiação.

A Figura 37 mostra a formação dos ácidos glicólico e fórmico a partir da degradação do 2EG. Mais uma vez, a concentração máxima de ácido fórmico e glicólico ocorre nos tempos de irradiação superiores a 20 h, permanecendo constante.

Figura 37: Formação dos ácidos glicólico e fórmico durante a oxidação do 2EG.

Foi possível confirmar a formação de ácido glicólico durante a reação de degradação de 2EG, apesar de sua detecção ser dificultada, pois seu tempo de retenção coincide com o do peróxido de hidrogênio. A Figura 38 mostra que na amostra irradiada por 40 min, a intensidade do pico que seria atribuído ao peróxido de hidrogênio é maior que a intensidade desse mesmo pico após 10 min de irradiação, indicando que a interferência de uma espécie com mesmo tempo de retenção, no caso, o ácido glicólico. O consumo total do peróxido de hidrogênio ocorreu após 160 min de irradiação. A degradação do 2EG leva à formação do 1EG e dos ácidos glicólico, oxálico e fórmico.

Figura 38: Cromatogramas (HPLC) de acompanhamento do processo de degradação do 2EG em sistemas UV/H₂O₂.

3.6.2.2. Sistema Fenton

A Figura 39 mostra a diminuição do pico associado ao 2EG e do peróxido de hidrogênio e a formação concomitante de um pico com tempo de retenção em 19,8 min, característico da formação de 1EG. O ácido fórmico começa a ser formado a partir de 71 h de reação e permanece em solução, mesmo após 456 h de reação. O peróxido de hidrogênio ainda está presente na amostra analisada após 433 h, porém não mais na amostra de 456 h. A ausência de peróxido de hidrogênio na solução é responsável pela não mineralização do ácido fórmico e do 1EG formados.

Figura 39: Cromatogramas (HPLC) de acompanhamento do processo de degradação do 2EG em sistemas Fenton.

A Figura 40 mostra a formação do ácido fórmico e 1EG a partir da degradação do 2EG e consumo do H_2O_2 . A concentração máxima de ácido fórmico ocorre após 411 h de reação, iniciando então o processo de degradação. O 1EG atinge concentração máxima após 335 h de reação. Após 97 h de reação, a concentração de 2EG cai 50%.

Figura 40: Acompanhamento da formação do ácido fórmico e 1EG durante a oxidação do 2EG.

3.6.2.3. Sistema foto-Fenton

A Figura 42 mostra a diminuição do pico associado ao 2EG e a formação concomitante de um pico com tempo de retenção em 19,8 min característico da formação de 1EG. A Figura 41 mostra a formação do ácido fórmico e 1EG a partir da degradação do 2EG. A concentração máxima de ácido fórmico ocorre após 120 min de irradiação.

Figura 41: Variação dos picos de 2EG, 1EG e H₂O₂ em função do tempo de irradiação.

Figura 42: Cromatogramas (HPLC) de acompanhamento do processo de degradação do 2EG em sistemas foto-Fenton.

3.6.3. Trietilenoglicol (3EG)

3.6.3.1. Peróxido de hidrogênio

No cromatograma do 3EG (Figura 43), após 10 min de irradiação, observa-se o pico do 3EG em aproximadamente 3,5 min. Também nota-se o início da formação do 2EG e 1EG, com picos em 2,6 e 2,2 min, respectivamente.

A concentração de 3EG na solução irradiada foi calculada a partir da curva de calibração (Figura 44) e pode ser considerada nula após 70 min de irradiação (Figura 45). Assim como no caso dos dois EGs analisados anteriormente, a massa inicial de 3EG atinge metade da concentração após

cerca de 30 min.

Figura 45: Cinética de degradação oxidativa do trietilenoglicol na presença de peróxido de hidrogênio. Inserto: cinética de degradação até o tempo de 70 min.

As figuras 46 e 47 mostram a formação dos produtos 2EG e 1EG, ácidos glicólico e fórmico, a partir da degradação do 3EG e consumo do peróxido de hidrogênio (Figura 46), analisados por HPLC. Nas amostras analisadas, o ácido fórmico é produzido a partir de 10 min de irradiação e atinge o máximo após 335 min (Figura 47). A presença de ácido glicólico pode ser notada após 335 min de irradiação, em que aparece o pico com $t_r = 15,5$ min (ácido glicólico na ausência de H_2O_2) (Figura 48). Portanto, o consumo total do peróxido de hidrogênio ocorreu após 335 min de irradiação. A Figura 48 mostra que a degradação do 3EG forma 2EG, 1EG, além dos ácidos glicólico, oxálico e fórmico. A concentração inicial de 3EG cai para 50% de seu valor após cerca de 25 min, concordando com os dados obtidos por cromatografia gasosa, em que a esse valor foi atingido após 30 min.

Figura 46: Consumo do 3EG e H₂O₂ e formação de 2EG e 1EG, em função do tempo.

Figura 47: Formação dos ácidos glicólico e fórmico durante a reação de degradação do 3EG.

Figura 48: Cromatogramas (HPLC) de acompanhamento do processo de degradação do 3EG em sistemas UV/H₂O₂.

3.6.3.2. Sistema Fenton

A Figura 49 mostra a formação dos produtos 2EG, 1EG e fórmico, a partir da degradação do 3EG e consumo do peróxido de hidrogênio. O 3EG reduz sua concentração à metade após 30 h de reação. Nas amostras analisadas, o ácido fórmico é produzido a partir de 30 h de reação e atinge o máximo após 438 h (Figura 50). Após 175 h de reação o 1EG e o 2EG formados atingem sua concentração máxima. O consumo total do peróxido de hidrogênio ocorreu após 464 h de reação.

Figura 49: Cromatogramas (HPLC) de acompanhamento do processo de degradação do 3EG em sistemas Fenton.

Figura 50: Formação do ácido fórmico, 1EG e 2EG durante a reação de degradação do 3EG e consumo do H_2O_2 .

3.6.3.3. Sistema foto-Fenton

As Figuras 51 e 52 mostram a formação dos produtos 2EG, 1EG e ácido fórmico, a partir da degradação do 3EG e consumo do peróxido de hidrogênio (Figura 51). Nas amostras analisadas, o ácido fórmico é produzido logo no início da irradiação e atinge o máximo após 45 min (Figura 52). O consumo total do peróxido de hidrogênio ocorreu após 60 min de irradiação e a concentração inicial de 3EG caiu em 50% após cerca de 20 min de irradiação.

Figura 51: Acompanhamento do consumo do 3EG e H₂O₂ e formação de 2EG e 1EG, em função do tempo.

Figura 52: Cromatograma (HPLC) de acompanhamento do processo de degradação do 3EG em sistemas UV/H₂O₂.

3.6.4. Tetraetilenoglicol (4EG)

3.6.4.1. Peróxido de hidrogênio

O 4EG é comumente usado como molécula modelo do PEG. Além dos dois grupos hidroxilas finais, contém dois grupos éteres vicinais, que podem sofrer influência das hidroxilas. Contém também um grupo éter central que deve sofrer influência somente dos outros éteres. Essas características conferem a essa molécula susceptibilidade a todos os tipos de reações encontradas em PEGs de maior massa molar.⁹

O cromatograma de degradação do 4EG após 30 min de irradiação mostra seu pico característico em 4,7 min, assim como a formação de novos picos associados à formação de novas espécies (Figura 53). Os picos em 3,6, 2,6 e 2,2 min estão associados à formação de 3EG, 2EG e 1EG, respectivamente. A Figura 54 mostra a diminuição do pico em 4,7 min, associado ao consumo de 4EG com o tempo de

irradiação.

Figura 54: Redução da concentração do 4EG com o tempo de irradiação.

Após 80 min de irradiação, a concentração de 4EG é nula. Através da curva de calibração (Figura 55), foi possível calcular que a redução em 50% da massa inicial de 4EG ocorre após 15 min. (Figura 56).

Figura 56: Cinética de degradação oxidativa do tetraetilenoglicol na presença de peróxido de hidrogênio. Inseto: cinética de degradação até 80 min.

Nas Figuras 57 e 61, observa-se que a diminuição do pico do 4EG é acompanhada pela formação simultânea do pico do 3EG. Esse mesmo comportamento também é observado para os outros dois EGs. A formação de 3EG pode ser acompanhada até cerca de 80 min, depois sua concentração começa a diminuir, indicando que esta espécie também se decompõe, formando os EGs menores.

Figura 57: Cinética de degradação de 4EG simultaneamente com a formação de 3EG.

Figura 58: Variação das alturas dos picos de 4EG, 3EG e do peróxido de hidrogênio na reação de degradação.

Nos 10 min iniciais da reação de fotodegradação oxidativa do 4EG (Figura 58), já se nota a formação do 3EG, 2EG, 1EG (Figura 59) e ácidos oxálico e fórmico (Figura 60) na análise usando o HPLC. Com exceção do 3EG que atinge sua intensidade máxima entre 40 e 50 min de irradiação, todos os outros produtos da degradação atingem seu máximo após 70 min de irradiação. A concentração inicial de 4EG é reduzida em 50% após 10 min; o tempo necessário para a redução é próximo do encontrado pela técnica de cromatografia gasosa, que foi de 15 min.

Figura 59: Variação da altura dos picos do 2EG e 1EG na reação de degradação do 4EG.

Figura 60: Variação da altura dos picos dos ácidos glicólico e fórmico durante reação de degradação do 4EG.

A Figura 60 mostra que a concentração máxima de ácido fórmico é atingida após 115 min de irradiação e permanece constante mesmo após 72 h de irradiação. Acompanhando o decaimento do pico do peróxido de hidrogênio, pode-se confirmar a hipótese de que não ocorre a degradação do ácido fórmico devido ao total consumo do agente oxidante, uma vez que após 115 min de irradiação, o pico do peróxido de hidrogênio não aparece mais, indicando consumo total do reagente. A formação do ácido glicólico inicia-se após 115 min de irradiação e permanece mesmo após 72 h de irradiação.

Figura 61: Cromatogramas (HPLC) do processo de degradação do 4EG em sistemas UV/H₂O₂.

3.6.4.2. Sistema Fenton

Logo na primeira hora de reação, já se nota a formação de todos os EGs menores. O ácido fórmico pode ser notado a partir de 23 h de reação (Figuras 62 e 63). Com exceção do 3EG, que atinge sua intensidade máxima entre 40 e 50 min de

irradiação, todos os outros produtos da degradação atingem seu máximo após 70 min de irradiação.

A Figura 63 mostra que a concentração máxima de ácido fórmico é atingida após 463 h de reação. Os EGs formados a partir da reação de degradação do 4EG atingem concentração máxima após 363 h de reação.

Figura 62: Cromatogramas (HPLC) de acompanhamento do processo de degradação do 4EG em sistemas Fenton.

Figura 63: Variação da altura dos picos do 4EG, 3EG, 2EG, 1EG, H₂O₂ e ácido fórmico durante a reação de degradação do 4EG usando reagente de Fenton.

3.6.4.3. Sistema foto-Fenton

Logo no início da irradiação do 4EG (Figuras 64 e 65), já se nota a formação do 3EG, 2EG, 1EG e ácido fórmico. Com exceção do 3EG que atinge sua intensidade máxima após 14 min de irradiação, todos os outros EGs atingem o máximo após 27 min de irradiação.

Figura 64: Variação da altura do pico do 4EG e do peróxido de hidrogênio na reação de degradação.

A Figura 64 mostra que a concentração máxima de ácido fórmico é atingida após 100 min de irradiação e permanece constante mesmo após 72 h de irradiação. Acompanhando o decaimento do pico do peróxido de hidrogênio, pode-se confirmar a hipótese de que não ocorre a degradação do ácido fórmico devido ao total consumo do agente oxidante, uma vez que após 100 min de irradiação, o pico do peróxido de hidrogênio praticamente não aparece mais (Figura 65), indicando consumo do reagente. Após 14 min de irradiação, há um aumento no pico atribuído ao peróxido de hidrogênio, sugerindo a formação de ácido glicólico que possui tempo de retenção próximo ao do peróxido de hidrogênio, uma vez que durante o processo o peróxido é consumindo e seu pico deve diminuir.

Figura 65: Cromatogramas (HPLC) de acompanhamento do processo de degradação do 4EG em sistemas foto-Fenton.

A Tabela 11 apresenta o tempo de reação necessário para reduzir em 50% a concentração inicial do EG. Pode-se notar que o tempo é inversamente proporcional ao tamanho do EG. Assim como no caso da degradação do PEG, a maior velocidade de degradação foi obtida quando foi usado o sistema foto-Fenton, seguida pelo sistema H_2O_2/UV .

Tabela 11: Tempo necessário para redução em 50% da concentração inicial dos EGs usando os sistemas H_2O_2/UV , Fenton e foto-Fenton, analisados por HPLC.

Etilenoglicol analisado	H_2O_2	Fenton	Foto-Fenton
	Tempo (min)	Tempo (h)	Tempo (min)
1EG	133	145	16
2EG	40	97	6
3EG	22	30	20
4EG	10	14	4

3.6.5. Ácidos glicólico, oxálico e fórmico

3.6.5.1. Peróxido de hidrogênio

Com o objetivo de elucidar as espécies formadas e sua sequência para auxiliar a proposição de um mecanismo de degradação, foi feita também a irradiação dos subprodutos ácidos glicólico, oxálico e fórmico, usando as mesmas condições dos experimentos de degradação dos EGs e do PEG. As análises foram feitas por HPLC.

Durante a degradação do ácido glicólico (Figura 66), observa-se a formação do ácido oxálico a partir de 80 min de irradiação, porém este desaparece no intervalo entre 560 min e 72 h. Apesar da concentração de H_2O_2 usada ser a mesma dos experimentos anteriores, devido ao menor número de espécies presentes na solução, o H_2O_2 foi suficiente para promover a total degradação do ácido oxálico. O mesmo é válido para o ácido fórmico, que começou a ser produzido após 20 min de irradiação e desapareceu no intervalo entre 360 e 480 min.

Figura 66: Cromatograma (HPLC) do processo de degradação do ácido glicólico em sistemas UV/ H_2O_2 .

De acordo com o mecanismo proposto por Leitner⁸⁹ para a oxidação do ácido glicólico, os radicais hidroxila formados a partir da absorção de luz de 253,7 nm pelo H_2O_2 , abstraem átomos de hidrogênio ligados a carbono. O ácido glioxílico resultante da oxidação de ácido glicólico é transformado em ácido oxálico, seguindo o mesmo processo (Esquema 11).

Esquema 11: Mecanismo proposto por Leitner⁸⁹ para a formação do ácido oxálico a partir da degradação do ácido glicólico.

Nos cromatogramas que acompanham a degradação dos ácidos oxálico e fórmico (Figuras 67 e 68, respectivamente), nota-se a presença de apenas três picos, relativos ao peróxido de hidrogênio ($t_r = 15,6$ min), e aos ácidos oxálico ($t_r = 8,7$ min) e fórmico ($t_r = 17,3$ min).

Diferentemente do mecanismo proposto por McGinnis,^{87,91} a formação de ácido fórmico a partir do ácido oxálico não foi verificada nos experimentos realizados.

Figura 67: Cromatogramas (HPLC) de acompanhamento do processo de degradação do ácido oxálico em sistemas UV/H₂O₂.

Figura 68: Cromatogramas (HPLC) de acompanhamento do processo de degradação do ácido fórmico em sistemas UV/H₂O₂.

Através dos dados obtidos para o PEG, foi possível caracterizar sua degradação fotooxidativa produzindo EGs de menor massa molar. Analisando o comportamento

das moléculas modelo, pode-se sugerir que o mecanismo de degradação oxidativa ocorre através da conversão sucessiva do 4EG em 3EG, 2EG e 1EG. Ao longo do processo de irradiação, o 3EG é consumido, formando 2EG que posteriormente gera 1EG e a partir daí pode seguir o caminho proposto no Esquema 10, em que há a formação de ácidos glicólico, oxálico e fórmico. E numa etapa final, ocorre a mineralização total.

3.7. Fosfitos

Foi feita uma investigação dos mecanismos de ionização dos fosfitos na fonte de íons APPI. Solventes diferentes foram escolhidos de acordo com as limitações de solubilidade dos antioxidantes e foi avaliada a influência na ionização. A eficiência da fonte de íons APPI é comparável a APCI. Foram realizados experimentos de hidrólise dos fosfitos e a APPI foi usada na identificação dos produtos de degradação. O HPLC foi utilizado para que a separação fosse feita com sucesso.

Os fosfitos HP10, PEP 8 e PEP 36 foram analisados individualmente para investigar os mecanismos de ionização em APPI e compará-los aos do APCI. Os fosfitos escolhidos diferem em estrutura química, estabilidade hidrolítica e número de átomos de fósforo. Como o processo de ionização em APPI é altamente dependente da composição do íon reagente, que por sua vez é dependente do solvente, dopante, gases nebulizante e auxiliar foram escolhidos dois sistemas diferentes de solventes (tolueno e 2-propanol), e o efeito na eficiência de ionização dos fosfitos foi avaliado nos modos de íons positivo e negativo. Esses sistemas foram escolhidos de acordo com as limitações de solubilidade dos fosfitos, combinando com as investigações do APPI/MS. O potencial de ionização do tolueno é de 8,83 eV permite a formação de cátions que iniciam os mecanismos de reação e podem levar à ionização dos analitos. O 2-propanol possui baixa afinidade por próton e funciona como um excelente doador de H, permitindo que ocorram reações de transferência.

3.7.1. PEP 36

O bis(2,6-di-*terc*-butil-4-metilfenil)pentaeritritol difosfito (PEP 36) é uma molécula simétrica, de baixa volatilidade e que contém dois grupos fenólicos. É usado na estabilização de olefinas, principalmente polipropileno, evitando descoloração e dando maior resistência à temperatura. PEP 36 é caracterizado por sua alta estabilidade térmica e hidrolítica. O modo de análise positivo está apresentado na Figura 69. Em ambos os sistemas, o pico base correspondente ao íon $[M + H]^+$ foi detectado em m/z 633,5.^{92,93}

O potencial de desagregação usado foi baixo (9,1 eV), no entanto observou-se a fragmentação do fosfito. Muitos fragmentos originam-se da perda de grupos *terc*-butila (massa 56) do fosfito de origem. A perda de 2,6-di-*terc*-butil-4-metilfenol (BHT) do $[M + H]^+$ resultou no íon detectado em m/z 431,6 e nos íons relacionados ao fenol em m/z 220,5 e 205,4 (Figura 70).⁹³ O IP do BHT é 8,62 eV,⁹⁴ permitindo que reações de transferência de carga ocorram com os cátions radicalares do tolueno.

Figura 69: Espectros positivos e do PEP 36 em tolueno (acima) e em IPA/tolueno (abaixo).

Figura 70: Estrutura dos íons detectados relacionados ao fenol.

Não foi detectado íon molecular no espectro de massas de íon negativo e o fosfito apresentou dois fragmentos principais, detectados em m/z 218,9 e 445,6

(Figura 71). O primeiro correspondente ao íon $[M - H]^-$ do BHT, também foi detectado em outras análises de antioxidantes fosfitos similares, no modo negativo, com APCI.^{95,96} A análise do BHT em modo negativo foi mais eficiente, pois a fragmentação do íon (30 eV) gerou um íon abundante com m/z 203,3 atribuída à perda de um grupo CH_4 do íon desprotonado. Aumentando a energia de colisão para 50 eV, outro fragmento surge em m/z 187,1, indicando perda de outro grupo CH_4 do segundo grupo terc-butila.

Assim como no modo positivo, a perda de uma molécula BHT do fosfito de origem resulta no íon detectado em m/z 431,6 (Figura 69). No entanto, somente foram detectados os produtos de oxidação ($[M-H + O]^-$ e $[M-H + 2O]^-$) com m/z 445,6 e 461,8 (Figura 71), indicando que o fragmento do fosfito oxidou-se produzindo as formas fosfonadas. A fragmentação desses produtos gera íons característicos com m/z 219,3 e 79. Não foi possível associar nenhuma estrutura ao íon detectado em m/z 277,5. Sua fragmentação produz fenol desprotonado em abundância, confirmando que está relacionado ao analito.

Figura 71: Espectros do PEP 36 em modo negativo em tolueno (acima) e em tolueno/IPA (abaixo).

3.7.2. PEP 8

O distearilpentaeritritol difosfito (PEP 8) é um difosfito de alto peso molecular usado para estabilizar a cor de polímeros durante seu processamento. Difere do PEP 36 por possuir cadeias de hidrocarbonetos longas e saturadas em cada lado do difosfito central, ao invés de grupos fenólicos.

Os espectros positivo e negativo do fosfito em tolueno/IPA estão apresentados na Figura 72. Pode-se entender que a ionização ocorreu no átomo de fósforo ou nas ligações $-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 -$. Foram detectados fragmentos originários da perda de espécies com m/z 56, característica da eliminação de alcenos a partir de íons formados após a remoção de um elétron de uma ligação $-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 -$. Foi detectada uma série de

picos separados por 14 unidades, indicativos da cadeia alifática. A clivagem da cadeia de hidrocarboneto produziu um íon com m/z 227,0, porém esse processo não foi favorecido.

Figura 72: Espectros positivo (acima) e negativo (abaixo) do PEP 8 em tolueno/IPA.

3.7.3. HP 10

O 2,2-metileno bis(4,6-di-*terc*-butilfenil)octil fosfito (HP 10) evita a descoloração e dá maior resistência à temperatura. Sua estrutura difere bastante dos outros fosfitos, pois contém somente um átomo de fósforo, diferente simetria e grupos substituintes. Contém grupos fenólicos e pequenas cadeias de hidrocarbonetos.

Os espectros do íon positivo do HP 10 em tolueno e IPA estão apresentados na Figura 73. O íon molecular (m/z 582,4) foi observado e sua abundância é menor do que os fragmentos de íons detectados em menores massas, indicando fragmentação do fosfito. Também foram detectados íons protonados $[M + H]^+$ (m/z 583,4), mas sua intensidade era cerca de metade dos íons moleculares. A quebra da ligação O–C_{hidrocarboneto} do fosfito de origem levou à perda da cadeia de hidrocarboneto (C₈H₁₇) e gerou íons com m/z 470,5 e 471,4. Experimentos MS/MS desses íons produziram fragmentos de íons intensos com diferença de massa de 56, correspondendo à perda de grupos terc-butila dos fenóis. O íon detectado em m/z 565,7 não pôde ser atribuído, podendo ser originário do M^{•+} ou do $[M + H]^+$ com perda de massas de 17 (OH) e 18 (H₂O), respectivamente. A fragmentação desse íon mostrou três perdas consecutivas de massas 56. Não foi possível detectar a perda de um quarto grupo terc-butila, provavelmente indicando que a quebra inicial ocorre na região fenólica.

Quando foi usado o IPA, o fosfito apresentou grande instabilidade e a fragmentação produziu íons com m/z 471,4, 415,4 e 359,5. Os fragmentos de íons com m/z 471,4 indicam que os íons protonados são formados inicialmente. A intensidade desses íons é menor quando comparada ao tolueno, assim o IPA não foi tão eficiente na ionização como o tolueno. Quando os dois solventes foram usados, formou-se $[M + H]^+$ e M^{•+}, porém com menor abundância. A razão M^{•+}/ $[M + H]^+$ foi de 1:1 e indica que a supressão das reações de transferência de carga ocorreu quando o IPA foi introduzido na fonte de íons.

Figura 73: Espectro positivo do HP 10 em tolueno (acima) e IPA (abaixo).

O espectro negativo do HP 10 apresentou o mesmo comportamento em diferentes solventes e somente um espectro de tolueno está apresentado (Figura 74). Não foi detectado íon molecular. O pico com m/z 597,6 foi atribuído ao produto de oxidação ($[M - H + O]^-$) do íon $[M - H]^-$ do íon do fosfito. Sua fragmentação gerou picos com m/z 484,4, 467,6 e 421,5 que correspondem à quebra das ligações O-C_{hidrocarboneto}, P-OC_{hidrocarboneto} e P-O_{fenol}, respectivamente (Figura 75 (c)).⁹³

Figura 74: Espectro negativo do HP 10 em tolueno.

Figura 75: Espectros MS/MS dos íons HP 10 detectados em modo negativo (energia de colisão 30eV).

O íon com m/z 629,8 mostra uma diferença de massas de 32 com o íon m/z 597,6, indicando reações com moléculas de oxigênio. Como o átomo de fósforo já estava na forma fosfonada, o oxigênio deve oxidar as regiões fenólicas, formando quinonas. O espectro MS/MS está apresentado na Figura 75 (a). Perdas de cadeias de hidrocarboneto e de íon fosfito, assim como moléculas DTBP produzem íons com m/z 437 e 205, respectivamente (Figura 75 (b)). O pico detectado com m/z 421,6 é bastante estável quando comparado aos outros íons.

3.8. APPI vs. APCI

O efeito da composição do eluente na eficiência de ionização dos fosfitos foi investigado em APCI e a formação de íons característica das fontes de íons foi comparada. Quando o IPA foi usado, o tolueno foi introduzido na fonte de íons como dopante. A temperatura, o fluxo de gás nitrogênio e de solvente foram similares aos da fonte APCI.

Os íons formados em APCI foram similares àqueles formados em APPI. No modo positivo, moléculas protonadas $[M + H]^+$ foram observadas em todos os sistemas de solventes, exceto no caso do HP10 que não foi ionizado eficientemente, detectando-se só fragmentos de íons. Foram observados íons moleculares $M^{+\bullet}$ no HP10 e assim como no APPI, que foram formados quando foi usado tolueno como solvente, indicando reações de transferência de carga entre os cátions radiculares do tolueno e as moléculas de analito.

Comparando os íons $[M + H]^+$ e $M^{+\bullet}$ em APPI e APCI, para o HP 10 e PEP 36, em APPI, que usa tolueno como dopante, há um aumento significativo na formação de íons, enquanto no APCI o aumento é menor. Isso indica que nas duas fontes de ionização, são percorridos caminhos diferentes, sendo que o tolueno é uma espécie essencial para ionização do analito em APPI.

A introdução de IPA na fonte suprimiu as reações de troca de carga e não havendo formação de íons moleculares. APCI não promoveu a ionização do HP10, que foi somente detectado em APPI, com tolueno como solvente. A fonte APPI mostrou-se mais eficiente que a APCI na ionização dos fosfitos no modo positivo.

A fonte de íons APPI apresenta maiores vantagens na análise de fosfitos do que a fonte APCI. Não foram observadas diferenças notáveis nos tipo de íons formados, porém a fonte APCI não depende do solvente usado e a APPI apresentou grande dependência. A eficiência das reações é menor quando a fonte APCI é usada; isto pode ser atribuído a espécies presentes na fonte de íons que foram ionizadas pela descarga de radiação na APCI, mas não pela lâmpada de descarga na APPI, suprimindo o sinal dos analitos do APCI.

3.9. Hidrólise de fosfitos

Como os fosfitos comuns hidrolisam quando expostos a pequenas quantidades de água, os experimentos de hidrólise foram realizados com RH controlada e temperatura <100 °C. Isto evita que os fosfitos degradem e oxidem rápido demais. A fonte de íons APPI foi escolhida para a análise da hidrólise por ser o sinal melhor que o obtido com a APCI.

Só uma massa foi selecionada no monitoramento de um íon específico selecionado (SIM), de forma que o cromatograma SIM representa a detecção dessa massa específica, ignorando-se outras massas. O cromatograma de corrente iônica total (TIC), é o oposto do SIM, pois monitora uma ampla faixa de massas. É útil para entender e procurar picos novos.

3.9.1. PEP 36

Os cromatogramas e os espectros respectivos de uma amostra não hidrolisada ($t=0$) estão apresentados na Figura 76. O fosfito de origem elui em 4,2 min. O espectro de massas positivo do pico revela dois íons correspondentes a $[M + H]^+$ (m/z 633) e um fragmento de íon originário da perda de um grupo terc-butila (m/z 577) da molécula original. Na análise negativa, o pico base foi o íon $[M-H]^-$ do BHT (m/z 219), enquanto o íon m/z 445 ($[M-H + O]^-$) apresentou baixa abundância.

Figura 76: Espectros positivo e negativo do Q1 da amostra com $t = 0$ h com o respectivo TIC.

Comparando esses espectros, se nota que a ionização do fosfito é menor quando ACN está presente na fase móvel. Isso pode ser explicado pela afinidade por prótons do ACN (779 kJ.mol^{-1})⁹⁷ e pelo alto fluxo usado ($1,0 \text{ mL.min}^{-1}$). No primeiro caso, foi investigado o papel da ACN no mecanismo de ionização e se descobriu que a ACN reage prontamente com cátions radiculares do tolueno, fazendo com que a maior parte da carga positiva fique com os íons do solvente protonado, ao invés de ir para o analito.⁹⁸ Foi sugerido que a ACN suprimia o sinal do analito. Além disso, o alto fluxo usado induz grandes volumes de solvente a converterem mais dopante a moléculas de solvente protonadas, impedindo as reações com o analito.⁹⁹

O fosfito mostrou-se bastante estável e não foram observados produtos de hidrólise nas primeiras 8 h de reação. Na Figura 77 estão apresentados os cromatogramas positivo e negativo, e seus respectivos espectros, para uma amostra retirada após 10 h de aquecimento. Assim como na amostra a $t = 0$ h, o fosfito original eluiu após 4.2 minutos e gerou íons com m/z 633 ($[M + H]^+$) e m/z 577 (perda de 56 de

uma terc-butila) no positivo e m/z 219 no negativo. Dois novos picos surgiram (2.3 e 2.5 min), indicando o início da hidrólise .

Figura 77: Espectros positivo e negativo do Q1 da amostra com $t=10h$.

O pico em 2,5 min foi detectado nos modos positivo e negativo. O espectro positivo apresentou íons com m/z 669, 613 e 449. O primeiro, m/z 669, corresponde ao fosfito original com duas moléculas de água, dando o íon $[M + 2H_2O + H]^+$. A perda de massa de 56 uma (grupos terc-butila) do íon $[M + 2H_2O + H]^+$ deu lugar ao íon com

m/z 613, e a perda de um BHT (219 uma) gerou o íon m/z 449. O espectro negativo desse pico mostrou dois íons principais, m/z 219 e 227, sendo que o primeiro corresponde ao íon $[M-H]^-$ do BHT. O íon m/z 227 corresponde ao difosfito pentaeritriol desprotonado,¹⁰⁰ após a perda dos dois grupos BHT (Estrutura E, Esquema 12).

A análise MS/MS foi empregada para investigar o padrão de fragmentação desse íon e comparar com os fragmentos de íons produzidos na análise do Alkanox P24, previamente analisado pelo grupo de Allen.¹⁰⁰ Os fragmentos de íons eram exatamente os mesmos, surgindo da perda de HPO_2 e $HCHO$ da molécula, produzindo íons com m/z 163 e 133, respectivamente, assim como os íons do fosfito com m/z 79 (PO_3^-) e 63 (PO_2^-). PO_3^- foi o pico base. Foi verificado que o íon m/z 227 foi produzido a partir da hidrólise de ambos os fosfitos, originados da quebra de ambas as ligações $P-O_{\text{fenol}}$ do fosfito original. BHT foi detectado como produto final da hidrólise e eluiu em 2.3 min, apresentando pico intenso em m/z 219 ($[M-H]^-$).

Outra amostra foi retirada e analisada após 11 h, usando novamente o MS/MS. Nesse ponto, a hidrólise parece ter chegado ao fim, já que o fosfito de origem não estava mais presente e o único pico detectado era o do fenol, com m/z 219. Resultados similares foram obtidos para amostras analisadas após mais de 11 h de aquecimento.

A evidência sugere que após o início da hidrólise, nas condições especificadas, ela ocorre de maneira rápida através da quebra das ligações $P-O_{\text{fenol}}$ para formar o difosfito pentaeritritol (Estrutura E) como intermediário, que por sua vez hidrolisa produzindo, provavelmente, pentaeritritol e ácido fosfórico. BHT foi detectado como produto final de hidrólise. Assumiu-se que o PEP 36 segue um caminho de hidrólise similar ao do Alkanox P24.¹⁰⁰ Um esquema de reação de hidrólise para o PEP 36 está apresentado na Figura 78. As condições usadas (70 °C e 100% RH) não permitiram a identificação dos intermediários com estruturas similares às C, F e G. A rápida finalização da reação de hidrólise sugere que, uma vez iniciada, intermediários (dialquil fosfitos) formados catalisam a reação, como no caso do Alkanox P24.¹⁰⁰

Esquema 12: Mecanismo de hidrólise de PEP 36.⁹³

Figura 78: Mecanismo de fragmentação do PEP 36.

3.9.2. HP 10

Na Figura 79 estão apresentados o cromatograma positivo de uma amostra não hidrolisada e o respectivo espectro. O fosfito eluiu após 9.1 minutos para os parâmetros escolhidos. O espectro mostra dois fragmentos principais com m/z 554 e 471, sendo que o primeiro é originado após a perda de um grupo C_2H_4 , provavelmente da cadeia de hidrocarboneto, enquanto o íon com m/z 471 corresponde à perda da cadeia C_8H_{17} .⁹³ O íon $[M+H]^+$ (m/z 583) não apresentou grande abundância.

Figura 79: Espectro positivo do Q1 da amostra a $t = 0$ h com o respectivo TIC.

Os produtos de hidrólise foram detectados 3 h após a introdução das amostras no forno. O fosfito foi o pico base por um longo período e diminuiu rapidamente após 27 h de aquecimento. Nesse momento houve um aumento rápido dos produtos de hidrólise. Na Figura 80, é mostrada a análise do íon negativo da amostra retirada após 36 h, devido à alta intensidade dos produtos de hidrólise. Esses produtos também foram detectados no modo positivo de análise, mas a eficiência de ionização era baixa.

Figura 80: Análise do íon negativo da amostra removida após 36 horas de aquecimento.

Na amostra com $t = 36$ h, o fosfito original quase já não estava presente no modo positivo, indicando que a hidrólise estava praticamente completa. Três picos adicionais eluíram em 2.7, 3.0 e 5.3 min. O primeiro mostra um íon com m/z 469, proveniente da quebra da ligação $P-O_{\text{hidrocarboneto}}$, produzindo a estrutura B (Esquema 13). Os picos em 3.0 e 5.3 min apresentaram espectros similares, com íon m/z 424. O primeiro deve ter se originado após a cisão das ligações $P-O_{\text{fenol}}$, formando a estrutura E (Esquema 13). Análise MS/MS do íon apresentou somente um pico intenso com m/z 205, correspondente ao $[M-H]^-$ do BHT. O íon em 5.3 min sempre apresentou grande abundância e os experimentos MS/MS não mostraram fragmentos de íons característicos que permitissem montar uma estrutura. As estruturas B e E (Esquema

13) eram bastante estáveis ao longo do tempo, após terem sido formadas e detectadas como produtos finais de hidrólise.

O esquema de hidrólise proposto está mostrado na Esquema 13. Assim como os outros fosfitos, a hidrólise inicia-se após um ataque eletrofílico do H da água ao átomo de fósforo, resultando na quebra das ligações P-O.⁹³

As evidências sugerem que a quebra da ligação P-O_{hidrocarboneto} produz a estrutura B (*m/z* 469) e não a quebra das ligações P-O_{fenol}. Os picos que correspondem aos produtos de degradação aparecem no mesmo tempo, sugerindo algum tipo de equilíbrio entre as estruturas B e E. Ambas apresentaram a mesma tendência ao longo do experimento: baixa abundância no início e um crescimento rápido nas áreas dos picos acompanhado da diminuição da concentração do fosfito. A estrutura B é bastante estável e não foi observada a hidrólise que levaria à formação da estrutura E como produto final. Isso nos leva a assumir que um caminho alternativo de hidrólise pode ser seguido após a cisão de uma das ligações P-O_{fenol}, formando a estrutura F. A hidrólise do tautômero (estrutura G) produz a forma monofosfonada (estrutura D), através da clivagem da ligação P-O_{hidrocarboneto} ou a estrutura E, por quebra da segunda ligação P-O_{fenol}. Não houve evidência dessa rota, uma vez que esses picos não foram detectados.

Esquema 13: Proposta de mecanismo de hidrólise para HP10.⁹³

O grau de hidrólise do fosfito está apresentado na Figura 81. A hidrólise iniciou-se após 3 h de aquecimento, no entanto o processo permaneceu lento por algumas horas. A área do pico do fosfito diminuiu lentamente com o tempo, mas apresentou uma mudança abrupta entre 27 e 29 h. Esse fenômeno pode ser atribuído à formação de dialquilfosfitos. Quando formadas, essas espécies produzem uma fase homogênea entre o fosfito original e moléculas de água, permitindo a reação entre eles. A presença dessas espécies na reação deve causar um efeito de aceleração na velocidade de hidrólise.^{93,100}

Figura 81: Grau de hidrólise do HP10 em função do tempo de aquecimento das amostras.

4. CONCLUSÕES

A fotodegradação de polímeros solúveis em água (polivinilpirrolidona, poliacrilamida e polietilenoglicol) foi acompanhada por viscosimetria. As soluções foram irradiadas com luz UV, na presença de um sal de ferro, peróxido de hidrogênio, reagente de Fenton e foto-Fenton. O sistema mais eficiente na iniciação do processo de degradação foi o foto-Fenton e o polímero com menor fotoestabilidade foi o PVP.

A fotodegradação do PEG usando os sistemas UV/H₂O₂, reagente de Fenton e foto-Fenton foi analisada por GPC e HPLC. As medidas de HPLC caracterizaram os intermediários da reação (etilenoglicóis de menor peso molecular) e ácidos glicólico e fórmico, conforme previsto pelas reações com moléculas modelo. As análises de GPC permitiram acompanhar a variação de M_w ao longo do processo de fotodegradação. Nos três sistemas usados há uma queda acentuada da M_w no início da reação, indicando um mecanismo de quebra de cadeia aleatório. Os valores de polidispersidade confirmaram essa hipótese. Comparando os sistemas oxidantes usados na degradação do PEG, a maior eficiência foi obtida quando foi usada a reação de foto-Fenton, com $k_d = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$, seguida pelo sistema UV/H₂O₂ ($k_d = 3,6 \times 10^{-5} \text{ mol.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$). O reagente de Fenton no escuro apresentou a menor velocidade de degradação ($k_d = 1,1 \times 10^{-6} \text{ mol.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$).

Etilenoglicóis (1EG, 2EG, 3EG e 4EG) foram usados como moléculas modelo para propor um mecanismo de degradação fotooxidativa para o PEG usando os sistemas UV/H₂O₂, reagente de Fenton e foto-Fenton. As análises foram feitas por HPLC e GC para os três sistemas usados; e foram detectadas as espécies intermediárias como etilenoglicóis de menor peso molecular, ácidos glicólico e fórmico.

Nos experimentos realizados usando espectrometria de massas, foram comparadas as fontes de íons e a APPI apresentou maior vantagem na análise de fosfitos do que a fonte APCI. O comportamento do HP10 se diferenciou dos outros fosfitos devido à perda da cadeia de hidrocarboneto. Um efeito autocatalítico foi observado na reação de hidrólise do HP10 e do PEP 36, atribuído a espécies intermediárias formadas (dialquilfosfitos).

5. BIBLIOGRAFIA

- ¹http://www.radiobras.gov.br/ct/1997/materia_060697_4.htm; acessado em 30 de julho de 2008.
- ²http://www.plastivida.org.br/reciclagem/pes_mercado.htm; acessado em 30 de julho de 2008.
- ³Grassie, N.; Scott, G. **Polymer degradation and stabilization**. Cambridge: Cambridge University Press, 1985.
- ⁴Kaczmarek, H.; Rabek, J.F. Photoinitiated degradation of polymers by metal salts- recent developments. **Angew. Makromol. Chem.** 247, 111 - 130, 1997.
- ⁵Hoekstra H.D.; Spoormaker, J.L.; Breen, J.; Audoin, L.; Verdu, J. UV-exposure of stabilized and non-stabilized HDPE films: physico-chemical characterization. **Polym. Degrad. Stab.** 49, 251 – 262, 1995.
- ⁶ Rabek, J.F. **Mechanisms of photophysical processes and photochemical reactions in polymers: Theory and applications**. New York: John Wiley & Sons Ltd., 1987.
- ⁷http://www.chemkeys.com/bra/degpolbook/DEGR_%20ESTAB_%20POL.pdf acessado em 30 de julho de 2008.
- ⁸Moura, J.C.V.P.; Oliveira-Campos, A.M.F.; Griffiths, J. The effect of additives on the photostability of dyed polymers. **Dyes Pigm.** 33, 173-196, 1997.
- ⁹Rabek, J.F. **Photodegradation of polymers – Physical characteristics and applications**. Berlin: Springer, 1996.
- ¹⁰Allen, N.S.; Rabek, J.F. **New trends in the photochemistry of polymers**. New York: Elsevier Applied Science Publishers Ltd, 1985.
- ¹¹<http://www.oxiteno.com.br/aplicacoes/mercados/doc/documento.asp?produtoMarca=441405153474BBBD9JBBD0444J&idioma=PO&r=.pdf> acessado em 30 de julho de 2008.
- ¹²Hassouna, F.; Mailhot, G.; Morlat-Thérias, S.; Gardette, J.L. Photochemical behaviour of poly(ethylene oxide) (PEO) in aqueous solution: influence of iron salts. **J. Photochem. Photobiol. A: Chem.** 195, 167-174, 2008.
- ¹³Vijayalakshmi, S.P.; Madras, G. Thermal degradation of water soluble polymers and their binary blends. **J. Appl. Polym. Sci.** 101, 233 - 240, 2006.
- ¹⁴Madorsky, S.L.; Straus, S. Thermal degradation of polyethylene oxide and polypropylene oxide. **J. Polymer Sci.** 36, 183-194, 1959.

- ¹⁵Bortel, E.; Hodorowicz, S.; Lamot, R. Relation between crystallinity degree and stability in solid state of high molecular weight poly(ethylene oxide)s. **Makromol. Chem.**, 180, 2491-2498, 1979.
- ¹⁶Bortel, E.; Lamot, R. Untersuchung des Abbaus hochmolekularer Polyäthylenoxide im Festzustand. **Makromol. Chem.**, 178, 2617-2628, 1977.
- ¹⁷Grassie, N.; Mendoza, G.A.P. Thermal degradation of polyether – urethanes: Part 1 – Thermal degradation of poly(ethylene glycols) used in the preparation of polyurethanes. **Polym. Degrad. Stab.** 9, 155-165, 1984.
- ¹⁸Bounekhel, M.; McNeill, I.C. Thermal degradation studies of terephthalate polyesters: 2. Poly (ether-esters). **Polym. Degrad. Stab.** 49, 347-352, 1995.
- ¹⁹Voorhees K.J.; Baugh S.F.; Stevenson D.N. An investigation of the thermal degradation of poly(ethyleneglycol). **J. Anal. Appl. Pyrolysis.** 30, 47-57, 1994.
- ²⁰Blanchard L.P.; Hornof V.; Lam H.H.; Malhotra S.L. Thermal decomposition of polystyrene, polyoxyethylene glycol and their mixtures by thermogravimetric techniques **Eur. Polym. J.** 10, 1057-1067, 1974.
- ²¹Kumar V.G.; Bhandary M.V.; Bhat A.N. Effect of poly(ethylene glycol) 4000 and poly(ethylene glycol) 4000 distearate additives on the thermal decomposition of tapioca starch. **Thermochim. Acta.** 146, 201-213, 1989.
- ²²Han, S.; Kim, C.; Kwon, D. Thermal degradation of poly(ethyleneglycol). **Polym. Degrad. Stab.** 47, 203-208, 1995.
- ²³Han, S.; Kim, C.; Kwon, D. Thermal/oxidative degradation and stabilization of polyethylene glycol. **Polymer.** 38, 317-323, 1997.
- ²⁴Cameron, G.G.; Ingram, M.D.; Qureshi, M.Y.; Gearing, H.M.; Costa, L.; Camino, G. The thermal degradation of poly(ethylene oxide) and its complex with NaCNS. **Eur. Polym. J.** 25, 779 – 784, 1989.
- ²⁵Mkhatresh, O.A.; Heatley, F. A ¹³C NMR study of the products and mechanism of the thermal oxidative degradation of poly(ethylene oxide). **Macromol. Chem. Phys.** 203, 2273 – 2280, 2002.
- ²⁶Vijayalakshmi, S.P.; Madras, G. Photocatalytic degradation of poly(ethylene oxide) and polyacrylamide. **J. Appl. Polym. Sci.** 100, 3997 – 4003, 2006.
- ²⁷Kaczmarek, H.; Bajer, K.; Galka, P.; Kotnowska, B. Photodegradation studies of novel biodegradable blends on poly(ethylene oxide) and pectin. **Polym. Degrad. Stab.** 92, 2058 – 2069, 2007.
- ²⁸Morlat, S.; Gardette, J.L. Phototransformation of water-soluble polymers. I: photo- and thermooxidation of poly(ethylene oxide) in solid state. **Polymer.** 42, 6071 – 6079, 2001.

- ²⁹Morlat, S.; Gardette, J.L. Phototransformation of water-soluble polymers. II: photooxidation of poly(ethylene oxide) in aqueous solution. **Polymer**. 44, 7891 – 7897, 2003.
- ³⁰Fraisse, F.; Morlat-Thérias, S.; Gardette, J.L.; Nedelec, J.M.; Baba, M. In situ kinetics study of the accelerated aging of poly(ethylene oxide) using photoDSC. **J. Phys. Chem. B**. 110, 14678 – 14684, 2006.
- ³¹Hassouna, F.; Mailhot, G.; Morlat-Thérias, S.; Gardette, J.L. Photochemical behaviour of poly(ethylene oxide) (PEO) in aqueous solution: influence of iron salts. **J. Photochem. Photobiol. A: Chem.** 195, 167-174, 2008.
- ³²Kurenkov, V.F.; Hartan, H.G.; Lobanov, F.I. Degradation of polyacrylamide and its derivatives in aqueous solutions. **Russ. J. Appl. Chem.** 75, 1039 – 1050, 2002.
- ³³Caulfield, M.J.; Hao, X.; Qiao, G.G.; Solomon, D.H. Degradation on polyacrylamides. Part I. Linear polyacrylamide. **Polymer**. 44, 1331 – 1337, 2003.
- ³⁴Kaczmarek, H.; Kamińska, Świątek, M.; Rabek, J.F. Photo-oxidative degradation of some water-soluble polymers in the presence of accelerating agents. **Angew. Makromol. Chem.** 261/262, 109 – 121, 1998.
- ³⁵Bossmann, S.H.; Oliveros, E.; Göb, S.; Siegwart, S.; Dahlen, E.P.; Payaman Jr, L.; Straub, M.; Wörner, M.; Braun, A.M. New Evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced Fenton reactions. **J. Phys. Chem. A**. 102, 5542 – 5550, 1998.
- ³⁶Legrini, O.; Oliveros, E.; Braun, A.M. Photochemical processes for water treatment. **Chem. Rev.** 93, 671 – 698, 1993.
- ³⁷Wu, K.Q.; Xie, Y.; Zhao, J.; Hidaka, H.; Photo-Fenton degradation of a dye under visible light. **J. Mol. Catal., A** 144, 77 – 84, 1999.
- ³⁸Mai, C.; Majcherczyk, A.; Schormann, W.; Hüttermann, A. Degradation of acrylic copolymers by Fenton's reagent. **Polym. Degrad. Stab.** 75, 107- 112, 2002.
- ³⁹Chang, P.B.L.; Young, T.M. Kinetics of methyl *tert*-butyl ether degradation and by-product formation during UV/hydrogen peroxide water treatment. **Wat. Res.** 34, 2233 – 2240, 2000.
- ⁴⁰Allen, N.S. Recent advances in the photo-oxidation and stabilization of polymers. **Chem. Soc. Rev.** 15, 373 – 404, 1986.
- ⁴¹Fenton, H.J.H. Oxidation of tartaric acid in the presence of iron. **J. Chem. Soc.** 65, 899 – 910, 1894.
- ⁴²Goldstein, S.; Meyerstein, D.; Czapski, G. The Fenton reagents. **Free Radical Biol. Med.** 15, 435 – 445, 1993.

- ⁴³Bossmann, S.H.; Oliveros, E.; Kantor, M.; Niebler, S.; Bonfill, A. Shahin, N.; Wörner, M.; Braun, A.M. New insights into the mechanisms of the thermal Fenton reactions occurring using different iron (II)-complexes. **Water Sci. Technol.** 49, 75 – 80, 2004.
- ⁴⁴Machulek Jr, A.; Vautier-Giongo, C.; Moraes, J.E.F.; Nascimento, C.A.O.; Quinha, F.H. Laser Flash photolysis study of the photocatalytic step of the photo-Fenton reaction in saline solution. **Photochem. Photobiol.** 82, 208 – 212, 2006.
- ⁴⁵Neyens, E.; Baeyens, J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. **J. Hazard. Mater.** 98, 33 – 50, 2003.
- ⁴⁶Pozdnyakov I.P.; Glebov E.M.; Plyusnin V.F.; Grivin V.P.; Ivanov Y.V.; Vorobyev D.Y.; Bazhin N.M. Mechanism of Fe(OH)(2+)(aq) photolysis in aqueous solution. **Pure Appl. Chem.** 72, 2187 – 2197, 2000.
- ⁴⁷Lucas, E.F.; Soares, B.G.; Monteiro, E. **Caracterização de Polímeros – Determinação de peso molecular e análise térmica.** Rio de Janeiro: e-papers. 2001.
- ⁴⁸Mano, E.B. **Introdução a Polímeros.** São Paulo: Editora Edgar Blücher LTDA. 1988.
- ⁴⁹Soto-Oviedo, M.A.; De Paoli, M.A. Photo-oxidative degradation of poly(epichlorohydrin-co-ethylen oxide) elastomer at 254 nm. **Polym. Degrad. Stab.** 76, 219-225, 2002.
- ⁵⁰Lai, W.C.; Liao, W.B. Thermo-oxidative degradation of poly(ethylene glycol)/poly(L-lactic acid) blends. **Polymer.** 44, 8103 – 8109, 2003.
- ⁵¹Mai, C.; Majcherczyk, A.; Schormann, W.; Hüttermann, A. Degradation of acrylic copolymers by Fenton's reagent. **Polym. Degrad. Stab.** 75, 107 – 112, 2002.
- ⁵²Appajaiah, A.; Kretzschmar, H.J.; Daum, W. Aging behavior of polymer optical fibers: Degradation characterization by FTIR. **J. Appl. Polym. Sci.** 103, 860 – 870, 2007.
- ⁵³Scott, G., Gilead, D. **Degradable Polymers – Principles and applications.** London: Chapman & Hall. 1995.
- ⁵⁴Moura, J.C.V.P.; Oliveira-Campos, A.M.F.; Griffiths, J. The effect of additives on the photostability of dyed polymers. **Dyes Pigm.** 33, 173-196, 1997.
- ⁵⁵[http://academic.sun.ac.za/unesco/PolymerED2000/Conf2000/ZweifelC\(s\).pdf](http://academic.sun.ac.za/unesco/PolymerED2000/Conf2000/ZweifelC(s).pdf), acessado em 28 de abril de 2005.
- ⁵⁶Allen, N.S.; Rabek, J.F. **New trends in the photochemistry of polymers.** Essex: Elsevier Applied Science Publishers Ltd. 1985.
- ⁵⁷Feldman, D. Polymer Weathering: Photo-Oxidation. **J. Polym. Environ.** 10, 163 – 173, 2002.
- ⁵⁸Habicher, W.D.; Bauer, I.; Pospisil, J. Organic phosphites as polymer stabilizers. **Macromol. Symp.** 225, 147 – 164, 2005.

- ⁵⁹[http://academic.sun.ac.za/unesco/PolymerED2000/Conf2000/ZweifelC\(s\).pdf](http://academic.sun.ac.za/unesco/PolymerED2000/Conf2000/ZweifelC(s).pdf), acessado em 19 de outubro de 2005.
- ⁶⁰Malik, J.; Stoll K.H.; Cabaton, D.; Thurmer, A. Processing stabilization of HDPE: a complex study of an additive package. **Polym. Degrad. Stab.** 50, 329 – 336, 1995.
- ⁶¹Moss, S.; Zweifel, H. Degradation and Stabilization of High-Density Polyethylene During Multiple Extrusions **Polym. Degrad. Stab.** 25, 217 – 245, 1989.
- ⁶²Drake, W.O.; Pauquet, J.R.; Todesco, R.V.; Zweifel, H. Processing Stabilization of Polyolefins. **Angew. Makromol. Chem.** 176, 215 – 230, 1990.
- ⁶³Borsato, D.; Moreira, I.; Galão, O.F. Capítulo IX – Determinação do teor de peróxido de hidrogênio. In: Detergentes naturais e sintéticos – um guia teórico. Londrina: Edue, 2004. p. 154-156.
- ⁶⁴Kaczmarek, H.; Kaminska, A.; Kowalonek, J.; Szalla, A. Changes of poly(ethylene oxide) photostability by doping with nickel (II) chloride. **J. Photochem. Photobiol. A: Chem.** 128, 121 - 127, 1999.
- ⁶⁵Brandrup, J.; Immergut, E.H. **Polymer Handbook**. NY: John Wiley Sons Inc., 1975.
- ⁶⁶Lucas, E.F.; Soares, B.G.; Monteiro, E. **Caracterização de polímeros – Determinação de peso molecular e análise térmica**. Rio de Janeiro: e-papers, 2001. 191p.
- ⁶⁷Canevarolo Junior, S.V. Cromatografia de exclusão por tamanho. In: Técnicas de Caracterização de Polímeros. São Paulo: Artliber, 2003. p. 117-146.
- ⁶⁸Cienfuegos, F.; Vaitsman, D. **Análise Instrumental**. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2000.
- ⁶⁹Barker, J. **Mass Spectrometry**. Chichester: John Wiley & Sons, 1999. 27p.
- ⁷⁰<http://masspec.scripps.edu/MSHistory/whatisms.php> acessado em 03 de janeiro de 2007.
- ⁷¹Kauppila, T.J.; Kotiaho, T.; Kostianen, R. Negative Ion-Atmospheric Pressure Photoionization-Mass Spectrometry. **J. Am. Soc. Mass Spectrom**, 15, 203-211, 2004.
- ⁷²Syage, J.A.; Evans, M.D.; Hanold, K.A. Photoionization mass spectrometry. **Am. Lab**, 32, 24-29, 2000.
- ⁷³Ruppert, G.; Bauer, R.; Heisler, G. The photo-Fenton reaction – an effective photochemical wastewater treatment process. **J. Photochem. Photobiol. A: Chem.** 73, 75 – 78, 1993.
- ⁷⁴Smith, E.A.; Prues, S.L.; Oehme, F.W. Environmental degradation of polyacrilamides – II. Effects of environmental (outdoor) exposure. **Ecotoxicol. Environ. Saf.** 37, 76 – 91, 1997.

- ⁷⁵Caulfield, M.J.; Qiao, G.G.; Solomon, D.H. Some aspects of the properties and degradation of polyacrilamides. **Chem. Rev.** 102, 3067 – 3083, 2002.
- ⁷⁶Gröllmann, U.; Schnabel, W. Free radical-induced oxidative degradation of polyacrylamide in aqueous solution. **Polym. Degrad. Stab.** 4, 203 – 212, 1982.
- ⁷⁷Allen, N.S. Recent advances in the photo-oxidation and stabilization of polymers. **Chem. Soc. Rev.** 15, 373 – 404, 1986.
- ⁷⁸Rabek, J.F.; Lindén, L.Å.; Kaczmarek, H.; Qu, B.J.; Shi, W.F. Photodegradation of poly(ethylene oxide) and its coordination complexes with iron(III) chloride. **Polym. Degrad. Stab.** 37, 33 – 40, 1992.
- ⁷⁹Kaczmarek, H.; Kamińska, A.; Lindén, L.Å.; Rabek, J.F. Photo-oxidative degradation of poly(ethylene oxide) - copper chloride complexes. **Polymer.** 37, 4061 – 4068, 1996.
- ⁸⁰Madras, G.; McCoy, B.J. Oxidative degradation kinetics of polystyrene in solution. **Chem. Eng. Sci.** 52, 2707 – 2713, 1997.
- ⁸¹Marimuthu, A.; Madras, G. Effect of alkyl-group substituents on the degradation of poly(alkyl methacrylates) in supercritical fluids. **Ind. Eng. Chem. Res.** 46, 15 – 21, 2007.
- ⁸²Dan, E.; Somersall, A.C.; Guillet, J.E. Photochemistry of ketone polymers. IX. Triplet energy transfer in poly(vinyl ketones). **Macromolecules.** 6, 228 – 230, 1973.
- ⁸³Soto-Oviedo, M.A.; De Paoli, M.A. Photo-oxidative degradation of poly(epichlorohydrin-co-ethylene oxide) elastomer at 254 nm. **Polym. Degrad. Stab.** 76, 219 – 225, 2002.
- ⁸⁴Hoekstra H.D.; Spoormaker, J.L.; Breen, J.; Audoin, L.; Verdu, J. UV-exposure of stabilized and non-stabilized HDPE films: physico-chemical characterization. **Polym. Degrad. Stab.** 49, 251 – 262, 1995.
- ⁸⁵Sikkema, K.; Hanner, M.J.; Brennan, D.J.; Smith, P.B.; Priddy, D.B. Photodegradable polystyrene. 2. styrene-co-vinyl ketones. **Polym. Degrad. Stab.** 38, 119 - 124, 1992.
- ⁸⁶David, C.; Trojan, M.; Daro, A.; Demarteau, W. Photodegradation of polyethylene – comparison of various photoinitiators in natural weathering conditions. **Polym. Degrad. Stab.** 37, 233 – 245, 1992.
- ⁸⁷McGinnis, B.D.; Adams, V.D.; Middlebrooks, E.J. Degradation of ethylene glycol in photo Fenton systems. **Wat. Res.** 34, 2346 – 2354, 2000.
- ⁸⁸Glastrup, J. Degradation of polyethylene glycol. A study of the reaction mechanism in a model molecule: tetraethylene glycol. **Polym. Degrad. Stab.** 52, 217 – 222, 1996.
- ⁸⁹Leitner, N.K.V.; Doré, M. Mechanism of the reaction between hydroxyl radicals and glycolic, glyoxylic, acetic and oxalic acids in aqueous solution: consequence on

hydrogen peroxide consumption in the $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ and $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ systems. **Wat. Res.** 31, 1383 – 1397, 1997.

⁹⁰Dwyer, D.; Tiedje, J.M. Degradation of ethylene glycol and polyethylene glycols by methanogenic consortia. **Appl. Environ. Microbiol.** 46, 185 – 190, 1983.

⁹¹McGinnis, B.D.; Adams, V.D.; Middlebrooks, E.J. Degradation of ethylene glycol using Fenton's reagent and UV. **Chemosphere.** 45, 101 – 108, 2001.

⁹²Hodges, R.V.; Houle, F.A.; Beauchamp, J.L.; Montag, R.A.; Verkade, J.G. Effects of molecular structure on basicity. Gas-phase proton affinities of cyclic phosphates. **J. Am. Chem. Soc.** 102, 932 – 935, 1980.

⁹³Papanastasiou, M.; McMahon, A.W.; Allen, N.S.; Johnson, B.W.; Keck-Antoine, K.; Santos, L.; Neumann, M.G. Atmospheric pressure photoionization mass spectrometry as a tool for the investigation of the hydrolysis reaction mechanisms of phosphite antioxidants. **Int. J. Mass Spectrom.** 275, 45 – 54, 2008.

⁹⁴Vedernikova, I.; Tollenaere, J.P.; Haemers, A. Quantum mechanical evaluation of the anodic oxidation of phenolic compounds. **J. Phys. Org. Chem.** 12, 144 – 150, 1999.

⁹⁵Carrott, M.J.; Davidson, G.; Jones, D.C. Identification and analysis of polymer additives using packed-column supercritical fluid chromatography with APCI mass spectrometric detection. **Analyst**, 123, 1827 - 1833, 1998.

⁹⁶Bajpai, L.; Varshney, M.; Seubert, C.N.; Stevens, S.M.; Johnson, J.V.; Yost, R.A.; Dennis, D.M. Mass Spectral Fragmentation of the Intravenous Anesthetic Propofol and Structurally Related Phenols. **J. Am. Soc. Mass Spectrom.** 16, 814 - 824, 2005.

⁹⁷<http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Name=acetonitrile&Units=SI&clE=on> acessado em 30 de agosto de 2006.

⁹⁸Kauppila, T.J.; Kuuranne, T.; Meurer, E.C.; Eberlin, M.N.; Kotiaho, T.; Kostianen, R. Atmospheric pressure photoionization mass spectrometry. Ionization mechanism and the effect of solvent on the ionization of naphthalenes. **Anal. Chem.** 74, 5470 - 5479, 2002.

⁹⁹Robb, D.B.; Blades, M.W. Effects of solvent flow, dopant flow, and lamp current on dopant-assisted atmospheric pressure photoionization (DA-APPI) for LC-MS. Ionization via proton transfer. **J. Am. Soc. Mass. Spectrom.** 16, 1275 - 1290, 2005.

¹⁰⁰Papanastasiou, M.; McMahon, A.W.; Allen, N.S.; Doyle, A.M.; Johnson, B.J.; Keck-Antoine, K. The hydrolysis mechanism of bis(2,4-di-tert-butyl)pentaerythritol diphosphite (Alkanox P24): An atmospheric pressure photoionisation mass spectrometric study. **Polym. Degrad. Stab.** 91, 2675 – 2682, 2006.