

INVESTIGAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DE POLÍMEROS POR Py-GC-MS. PIRÓLISE RÁPIDA DO POLICARBONATO DE BISFENOL-A

POLLI, Humberto¹; ARAÚJO, Antônio Souza²

¹ Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química (UFBA), Salvador, Ba, humberto.polli@ufba.br.

² Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Instituto de Química (UFRN), Natal, RN, araujo.ufrn@gmail.com.

RESUMO

Amostras de policarbonato de bisfenol-A (PC-A) foram submetidas à técnica de Py-GC-MS, em um conjunto hifenado Shimadzu Py-GC-MS (*Pyrolysis, Gas Chromatography, Mass Spectrometry*) composto por um pirolisador PYR-4A, acoplado a um cromatógrafo a gás GC-17A, com detector de massa QP-5000 e software de análise CLASS-5000, para estudar o mecanismo da degradação do PC-A através de pirólise direta (*fast pyrolysis*) a 700°C. Foram identificados vários produtos da degradação, exemplo do CO₂, fenol, cresol, bisfenol-A, benzeno, metil e etilbenzeno, xileno e propilbenzeno, além de outros produtos que confirmam os reportados pela literatura. Existem controvérsias sobre o mecanismo de degradação do PC-A: cisão molecular ou cisão iônica. Ficou claro que o grupo carbonato é a parte mais frágil do PC-A, onde se inicia a degradação, dando evidências de uma cisão homolítica devido à hidrólise, com consequente perda de CO₂, indicando que o mecanismo via cisão molecular se sobrepõe ao mecanismo via iniciação iônica.

PALAVRAS-CHAVE: policarbonato de bisfenol-A, pirólise, termodegradação, cinética

1. INTRODUÇÃO

O objetivo deste trabalho foi identificar e caracterizar os produtos da degradação do policarbonato de bisfenol-A (PC-A) através da técnica de pirólise acoplada à cromatografia a gás e espectrometria de massas (Py-GC-MS), usando a pirólise direta (*fast pyrolysis*) a 700°C. Dentre os produtos de degradação identificados, e reportados na literatura ^{1,2,3,4,5,6,7,8}, destacam-se o CO₂, bisfenol-A, metano, fenol e difenil carbonato; a subsequente quebra da molécula do bisfenol-A conduz à formação de *p*-etil fenol, *p*-isopropenil fenol, isopropil fenol e cresol; cinco produtos identificados neste trabalho somente foram reportados pela literatura em estudos específicos ^{12,13}: benzeno, metilbenzeno, *p*-xileno, etilbenzeno e isopropilbenzeno, sendo seus mecanismos de formação propostos neste trabalho. Independente do fato do polímero de policarbonato ter sido estudado nos últimos 50 anos, muitas controvérsias ainda existem sobre as verdadeiras reações químicas que ocorrem durante sua degradação e os produtos de degradação obtidos. McNeill e Rincon ^{4,5} reportaram que o primeiro produto da degradação do polímero de PC-A é o fenol e um dímero cíclico formado pela despolimerização radicalar envolvendo a cisão do grupo isopropilideno; a cisão homolítica da ligação carbonato conduz à formação de bisfenol-A; esses autores reportam a ocorrência de cisões a partir de reações homolíticas envolvendo a migração de grupos metílicos, seguida por reação de homólise no grupo metila, com abstração de H, que conduz à formação de cadeias reticuladas. Por outro lado, Montaudo e Puglisi ^{6,7,8} concordam com a sensibilidade do PC-A à água, bem como que o dímero cíclico é um dos principais produtos da degradação; mas, demonstraram que uma troca intramolecular na ligação éster, um processo iônico, é a etapa inicial da degradação do PC-A; para esses autores, o PC-A é submetido a uma troca intramolecular para formação de um dímero cíclico, seguido por uma cisão hidrolítica do grupo carbonato, ocorre eliminação de CO₂, seguido por desproporcionamento do bisfenol-A e, finalmente, isomerização do grupo carbonato, dando evidência de uma cisão por iniciação iônica.

2. METODOLOGIA

Duas amostras de PC-A, fabricadas pela Policarbonatos do Brasil S. A. pelo processo de policondensação interfacial contínuo, foram usadas neste estudo: um PC-A linear (LPC) com \overline{M}_w 27.426 g.mol⁻¹ e polidispersão (PD) 2,40; e um PC-A ramificado (BPC) com \overline{M}_w 27.505 g.mol⁻¹ e polidispersão (PD) 2,18. Por ser higroscópico, essas amostras foram desumidificadas em estufa com circulação forçada de ar por 4 h a 120°C, e posteriormente acondicionadas em placas de Petri mantidas em dessecador.

Foi usada na análise uma massa de amostra entre 17 a 20 mg, acondicionada em um cadinho de platina com volume de 5µL. Os ensaios foram conduzidos em atmosfera de gás He com vazão de 2,2 mL.min⁻¹, temperatura do pirolisador em 700°C, razão de *split* de 100:1 e temperatura da interface Py-GC de 250°C (temperatura do injetor). Os produtos da pirólise foram separados em uma coluna cromatográfica capilar J&W Scientific DB-1, comprimento 30m, diâmetro 0,25 mm e espessura da fase estacionária 0,25 µm, mantida em

121,4 kPa, fluxo de 2,2 mL.min⁻¹, velocidade linear de 53,5 e razão de *split* de 2:1. O forno foi mantido com o seguinte programa: isoterma de 40°C por 5 min, seguida de aquecimento até 200°C com taxa de aquecimento de 5°C.min⁻¹, isoterma de 10 min, aquecimento até 300°C com taxa de 20°C.min⁻¹ e isoterma de 5 min; o tempo total do programa foi de 57 min. A temperatura da interface GC-MS foi mantida em 250°C. O fluxo após o separador a jato, no MS, foi mantido em 9 mL.min⁻¹; a bomba de vácuo operou com pressão de 1.100 Pa. A faixa de detecção no espectrômetro de massa foi mantida entre 40 *m/z* a 600 *m/z*; o intervalo de varredura foi de 0,50 s, e velocidade de varredura de 2000 uma.s⁻¹; o detector foi mantido com potência de 1,50 kV.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As figuras 1 e 2, apresentam os cromatogramas obtidos para as amostras LPC e PBC, respectivamente.

Figura 1: cromatograma da amostra LPC

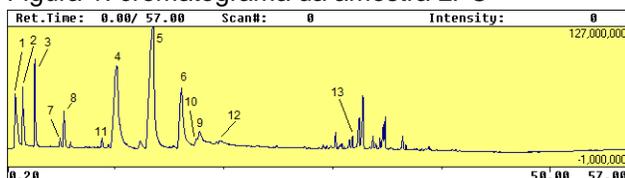
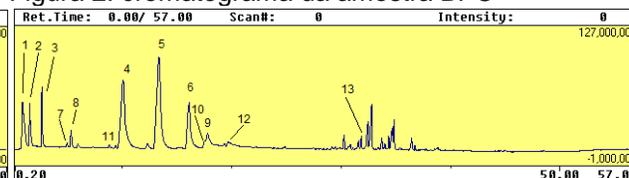


Figura 2: cromatograma da amostra PBC



Após cada corrida, cada pico do cromatograma foi isolado (conforme numeração indicativa nas figuras) e seu espectro de massas obtido e analisado usando-se o *software* CLASS-5000 do conjunto Py-GC-MS.

A tabela 1 apresenta os produtos obtidos na degradação do PC-A via pirólise direta da amostra (os números relacionam os picos nos respectivos cromatogramas (figuras 1 e 2)).

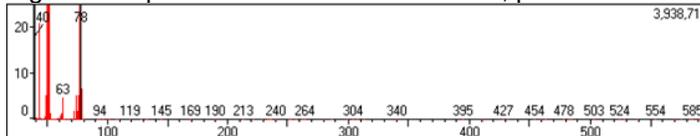
Tabela 1: produtos da degradação do PC-A

Pico	Produto da degradação	<i>m/z</i>
1	Dióxido de carbono	44
2	Benzeno	78
3	Metilbenzeno	92
4	Fenol	94
5	<i>p</i> -metil fenol	108
6	<i>p</i> -etil fenol	122
7	<i>p</i> -xileno	106
8	Etilbenzeno	106
9	Isopropilfenol	136
10	<i>p</i> -vinil fenol	120
11	Isopropilbenzeno	120
12	Bisfenol-A	228

Produtos obtidos neste trabalho foram: CO₂ (pico 1) com pico principal em *m/z* 44 no espectro de massas, originado a partir da cisão randômica na ligação carbonato devido à hidrólise, abaixo de 500°C; fenol (pico 4) cujo íon molecular aparece em *m/z* 94, sendo a cisão confirmada a partir dos picos em *m/z* 65 e *m/z* 66, cisão homolítica entre o C do grupo isopropilideno e o anel aromático; *p*-metil fenol (cresol) (pico 5), com pico em *m/z* 108, com picos em *m/z* 79, *m/z* 80 e *m/z* 90 confirmando sua cisão a partir da cisão do grupo carbonato seguida de liberação de CO₂ e abstração de H; *p*-etil-fenol (pico 6), com pico em *m/z* 122, com picos em *m/z* 94, *m/z* 93, *m/z* 107, *m/z* 108 e *m/z* 77 confirmando o mesmo tipo de cisão do *p*-metil fenol. Outras substâncias reportadas na literatura foram o *p*-vinil fenol (pico 10), *m/z* 120, o isopropilfenol (pico 9), *m/z* 136 e o bisfenol-A (pico 12), *m/z* em 228.

Outro produto identificado foi o benzeno (pico 2), figura 3 (como exemplo), com *m/z* 78, cuja cisão é confirmada pelos picos a *m/z* 78, *m/z* 79, *m/z* 77, *m/z* 63, *m/z* 51 e *m/z* 52, cujo mecanismo de fragmentação é reportado na literatura^{9,10}.

Figura 3: espectro de massas do benzeno, pico 2



O pico 3 indicou a substância metilbenzeno (tolueno), com pico intenso em *m/z* 92, sendo confirmado com base nos picos em *m/z* 91, indicativo de um anel aromático substituído com cadeia alquílica onde, na maioria das vezes, o íon de massa 91 não é o cátion benzila, e sim é o íon tropílio (cicloheptatrieno após a perda de um H), finalmente, um pico a *m/z* 65 resulta da eliminação de uma molécula de etino (CH ≡ CH) a partir do íon tropílio^{9,10}. O pico 7 indicou a substância *p*-xileno, com *m/z* intenso em 106, confirmada a partir dos fragmentos em *m/z* 65, *m/z* 77 e *m/z* 91^{9,10}. Por sua vez, o pico 8 indicou a substância etilbenzeno, *m/z* 106, confirmada com os mesmos fragmentos da substância *p*-xileno acrescido do fragmento em *m/z* 105^{10,11}. O pico 11 indicou ser a substância isopropilbenzeno, com *m/z* intenso em 120^{9,10}.

A técnica usada nesta pesquisa, a pirólise direta em alta temperatura, é, certamente, mais efetiva e seletiva que a pirólise isotérmica usada por alguns autores^{4,5,6,7,8}, que induziram a degradação submetendo o

PC-A por um tempo e temperatura definidos, normalmente não superior a 500°C, ou induzindo a degradação mediante aquecimento até 700-800°C com uma taxa de aquecimento definida. De acordo com a técnica usada neste trabalho, a probabilidade de moléculas de maior massa molecular se fragmentarem em moléculas de menor massa molecular é bastante grande. Assim, prováveis mecanismos podem ser sugeridos.

Uma cadeia com terminação fenil pode dar origem a um difenil carbonato ^{1,2,3}, considerando que a ligação carbonato é susceptível à hidrólise (cisão homolítica e reação com H livre), sua degradação pode dar origem a uma molécula de benzeno, além de fenol e CO₂ (figura 4). Um mecanismo a partir da cisão do grupo isopropilideno, em altas temperaturas ¹¹, com formação de radicais livres, é outra possibilidade; se neste mecanismo for considerada uma cadeia com terminação fenil, o mecanismo apresentado na figura 5 pode ser atribuído. Um mecanismo iônico a partir do produto (A), uma cadeia com terminação fenil isopropilideno pode dar origem ao etilbenzeno (C), *p*-xileno (D) (reação entre o radical metil e o radical toluil) e metano (E), conforme mecanismo proposto na figura 6. Por sua vez, o radical metil também pode reagir com o radical benzil (B), originando a molécula de metilbenzeno (tolueno). A figura 7 apresenta a provável formação do isopropilbenzeno.

Figura 4: provável formação do benzeno

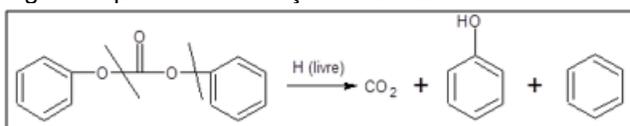


Figura 5: provável cisão do grupo isopropilideno

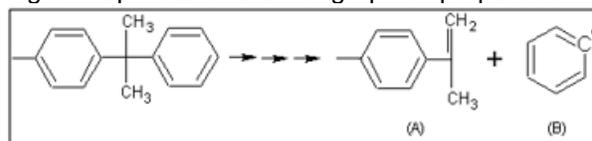


Figura 6: provável formação do *p*-xileno e etilbenzeno

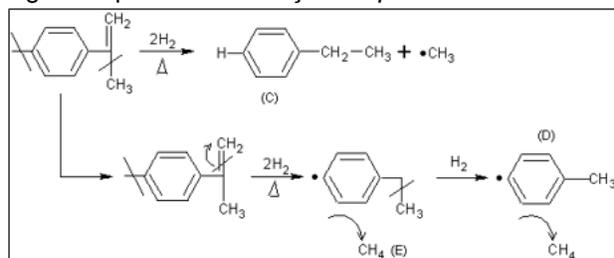
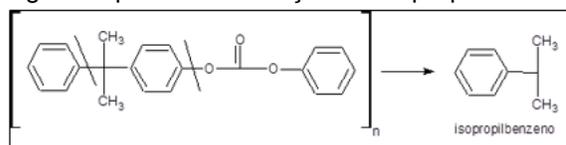


Figura 7: provável formação do isopropilbenzeno



4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Foi comprovado que o grupo carbonato é a parte mais frágil na degradação do PC-A, evidenciando uma cisão homolítica devido à hidrólise, com conseqüente perda de CO₂, indicando que o mecanismo via cisão molecular, previsto por McNeill e Rincon ^{5,6} se sobrepõe ao mecanismo via iniciação iônica, previsto por Montaudo e Puglisi ^{7,8,9}. Os resultados revelaram a existência de produtos de degradação como benzeno, metilbenzeno, etilbenzeno, *p*-xileno e isopropilbenzeno, sendo provavelmente originados devido ao uso da pirólise direta (*fast pyrolysis*) em alta temperatura (700°C). O processo de degradação térmica do PC-A contém uma série de reações complexas, sendo difícil conseguir definir um mecanismo detalhado da pirólise; contudo, neste trabalho foi possível sugerir o mecanismo de formação de alguns produtos.

5. REFERÊNCIAS

1. A. Davis; J. H. Golden; *J. Chem. Soc., Part B, Phys. Org.*; 1968, 1; 45.
2. A. Davis; J. H. Golden; *J. Gas Chrom.*; 1967, 5, 81.
3. A. Davis; J. H. Golden; *J. Macromol. Sci.; Revs. Macromol. Chem.*; 1969, C3, 49.
4. I. C. McNeill; A. R. Rincon; *Polym. Degrad. and Stab.*; 1991, 31, 163.
5. I. C. McNeill; A. R. Rincon; *Polym. Degrad. and Stab.*; 1963, 39, 13.
6. G. Montaudo; S. Carroccio; C. Puglisi; *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*; 2002, 64, 229.
7. C. Puglisi; F. Samperi; S. Carroccio; G. Montaudo; *Macromol.*; 1999, 32, 8821.
8. C. Puglisi; L. Sturiale; G. Montaudo; *Macromol.*; 1999, 32, 2194.
9. F. W. McLafferty; F. Turecek; *Interpretation of Mass Spectra*; 4th ed.; Universal Science Books; USA; 1993.
10. F. G. Kitson; B. S. Larsen; C. N. McEwen; *Gas Chromatography and Mass Spectrometry – A Practical Guide*; Academic Press; USA; 1996.
11. S. Kuroda; K. K. Trauchi; K. Nogami; I. Mita; *Eur. Polym. J.*; 1989, 25, 1.
12. J. Huang; C. He; X. Li; G. Pan; H. Tong; *Waste Management*; 2018, 71, 181.
13. R. González; P. Coll; R. Aliev; *Polym. Bulletin*, 2002, 48, 43.