



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
ENG07053 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM ENGENHARIA  
QUÍMICA



# Aplicação do método da sonoquímica na avaliação da degradabilidade de polímeros

*Autor: Guilherme Silva Chitarra*

*Orientadores: Prof. Dra. Débora Jung Luvizetto Faccin*

*Prof. Dra. Maria Madalena de Camargo Forte*

Porto Alegre, Janeiro/2013

## Sumário

Agradecimentos	iii
Resumo	iv
Lista de Figuras	v
Lista de Tabelas	vi
Lista de Símbolos	vii
Lista de Abreviaturas e Siglas	viii
1 Introdução	1
2 Revisão Bibliográfica	2
2.1 Degradação de polímeros	2
2.1.1 Reações de degradação	3
2.1.2 Iniciação das reações de degradação	6
2.2 Sonoquímica	8
2.2.1 Ultrassom	9
2.2.2 Transmissão acústica	10
2.2.3 Cavitação acústica	10
2.2.4 Fatores que influenciam na cavitação acústica	11
2.2.5 Aplicação do ultrassom na degradação de soluções poliméricas	13
3 Materiais e Métodos	14
3.1 Polímeros	14
3.2 Soluções Poliméricas	14
3.3 Determinação da potência absorvida pelo solvente	16
3.4 Degradação das soluções poliméricas	17
3.5 Caracterização dos polímeros	17
3.5.1 Viscosimetria	17
3.5.2 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)	18
3.5.3 Análise Termogravimétrica (TGA)	18
4 Resultados e Discussão	19
4.1 Potência absorvida pelo líquido ou solvente	19
4.2 Variação da viscosidade da solução polimérica em função do tempo de irradiação	20
4.3 Estabilidade e comportamento térmico	23
5 Conclusões e Trabalhos Futuros	25
6 Referências	26

## **Agradecimentos**

À professora orientadora, Débora Jung Luvizetto Faccin, pela confiança e apoio durante a orientação deste trabalho.

À professora coorientadora, Maria Madalena de Camargo Forte, por sempre ter acreditado no meu potencial e por ter me concedido mais esta oportunidade.

Ao pessoal da sala 117, pela amizade e a disposição em ajudar.

Aos meus pais, Luiz e Gilma, e à minha irmã, Cris, pelo amor e apoio incondicional durante todas as etapas da minha vida.

À Malu, por me fazer feliz.

## Resumo

O ultrassom de alta intensidade possui diversas aplicações científicas e industriais por gerar condições singulares no meio reacional. Uma das vertentes estudadas é a utilização deste método na modificação estrutural de polímeros. Muitos estudos têm sido dedicados à determinação dos mecanismos de cisão de cadeias poliméricas e ao comportamento destes quando submetidos à energia acústica. Este trabalho teve como objetivo estudar a aplicação do método da sonoquímica na degradação de polímeros, avaliando o efeito do tipo de estrutura química em sua estabilidade, assim como a utilidade do método na avaliação comparativa da resistência à degradação de polímeros. Para tal, os polímeros estudados (poli(fluoreto de vinilideno), polisulfona e poli(indeno)) foram submetidos à sonicação durante um determinado período de tempo a fim de serem avaliados posteriormente quanto às variações estruturais. Técnicas de análise termogravimétrica (TGA), viscosimetria e calorimetria diferencial de varredura (DSC) foram empregadas durante o processo. Concluiu-se que todos os polímeros estudados sofreram degradação, no entanto, o poli(fluoreto de vinilideno) apresentou maior taxa de degradação para todos os sistemas estudados. A polisulfona apresentou maior resistência à degradação em altas concentrações e o poli(indeno) em baixas concentrações.

**Palavras-chave:** degradação de polímeros, ultrassom, sonoquímica, viscosimetria.

## Lista de Figuras

Figura 1 - Cisão de ligação C-C: homolítica (a) e heterolítica (b).....	4
Figura 2 - Mecanismo de degradação sem o rompimento de ligação C-C na cadeia principal.....	4
Figura 3 - Reação de oxigênio com macrorradicais alquila, formando radicais peroxila na extremidade ou no meio da cadeia polimérica.....	5
Figura 4 - Reação do macrorradical peroxila com uma cadeia polimérica, formando um novo macrorradical alquila e um peróxido. R´representa um macromolécula.....	5
Figura 5 – Fotografia e desenho esquemático do aparato montado para a sonicação.....	16
Figura 6 - Viscosímetro de Ostwald.....	18
Figura 7 - Potência absorvida pela água.....	20
Figura 8 - Viscosidade relativa das soluções de PInd/DCE (0,5; 1,0; 1,5 e 2,0 %) em função do tempo de irradiação com ultrassom.....	21
Figura 9 - Viscosidade relativa das soluções PSU/DCE (0,5; 1,0; 1,5 e 2,0 %) em função do tempo de irradiação com ultrassom.....	22
Figura 10 - Viscosidade relativa das soluções PVDF/DMA (0,5; 1,0; 1,5 e 2,0 %) em função do tempo de irradiação com ultrassom.....	22

## Lista de Tabelas

Tabela 1 - Exemplo de energias de ligações químicas (DE PAOLI, M.A. 2008).....	3
Tabela 2 - Propriedades do PSU, PInd e PVDF.....	15
Tabela 3 - Potência absorvida e capacidade calorífica dos solventes e soluções poliméricas para amplitude de 40%.....	20
Tabela 4 - Temperatura de decomposição do PInd, PVDF e PSU antes e após degradação por ultrassom. ....	24
Tabela 5 - Temperatura de transição vítrea do PInd e da PSU antes e após degradação por ultrassom.....	24

**Lista de Símbolos**

$\alpha$	Coeficiente de absorção (adimensional)
$\gamma$	Razão entre as capacidades caloríficas (adimensional)
$\lambda$	Comprimento de onda (m)
$\rho$	Densidade ( $\text{kg m}^{-3}$ )
$c$	Velocidade da onda no meio ( $\text{m s}^{-1}$ )
$C_p$	Calor específico ( $\text{J K}^{-1}$ )
$f$	Frequência ( $\text{s}^{-1}$ )
$I$	Intensidade ( $\text{W m}^{-2}$ )
$L$	Distância (m)
$m$	Massa (kg)
$P$	Pressão (Pa)
$P_a$	Pressão adicional (Pa)
$P_A$	Pressão de amplitude máxima de onda (Pa)
$P_v$	Pressão de vapor (Pa)
$T$	Temperatura (K)
$t$	Tempo (s)
$v$	Volume ( $\text{m}^3$ )
$W$	Watts ( $\text{J s}^{-1}$ )

## Lista de Abreviaturas e Siglas

DCE	1,2-Dicloroetano
DMA	N,n-Dimetilacetamida
DSC	Calorimetria diferencial de varredura
$M_{lim}$	Massa molar limite
PInd	Poli(indeno)
PSU	Polisulfona
PVDF	Poli(fluoreto de vinilideno)
Tg	Temperatura de transição vítrea
TGA	Análise termogravimétrica
$T_m$	Temperatura de fusão



## **1 Introdução**

Atualmente, polímeros sintéticos possuem aplicações muito abrangentes, sendo que em muitas delas é necessário a apresentação de resistência a diversos tipos de degradação. Para isto, faz-se necessário o desenvolvimento de estruturas poliméricas mais complexas visando estabilidade térmica, química e mecânica.

Existem vários tipos de processos de degradação de polímeros, sendo que em cada um destes ocorrem reações singulares, acarretando em modificações específicas na estrutura do mesmo. No presente trabalho, ir-se-á estudar a degradação de cadeias poliméricas por ondas ultrassônicas.

A sonoquímica é a vertente da química que estuda o efeito de ondas ultrassônicas sobre sistemas químicos. O princípio físico desta técnica é a cavitação acústica que ocorre devido à transmissão de energia acústica do transdutor ultrassônico para o sistema reacional. Atualmente, esta vertente possui diversas aplicações científicas e industriais, como: síntese orgânica, reações de polimerização, preparação de catalisadores, degradação de polímeros, entre outros.

A estrutura polimérica, quando submetida à cavitação acústica, sofre cisão homolítica não aleatória localizada no centro da cadeia devido às intensas forças hidrodinâmicas e tensões de cisalhamento geradas na nucleação, crescimento e rompimento de bolhas. Isso acarreta em uma alteração de várias propriedades do polímero, tais como: comprimento de cadeia, massa molar, temperatura de transição vítrea, temperatura de degradação, entre outros fatores.

O objetivo deste trabalho é o estudo da aplicação do método da sonoquímica na degradação de polímeros, avaliando o efeito do tipo de estrutura química em sua estabilidade, assim como a utilidade do método na avaliação comparativa da resistência à degradação de polímeros. Para tal, os polímeros estudados (poli(fluoreto de vinilideno), polisulfona e poli(indeno)) serão submetidos à sonicação durante um determinado período de tempo a fim de serem avaliados posteriormente quanto às variações estruturais. Técnicas de análise termogravimétrica (TGA), viscosimetria e calorimetria diferencial de varredura (DSC) foram empregadas durante o processo.

## 2 Revisão Bibliográfica

### 2.1 Degradação de polímeros

Este item abordará os fundamentos teóricos da degradação de polímeros baseado nos trabalhos dos autores De Paoli (2008) e Del Carpio (2009).

A degradação de polímeros é definida como qualquer reação química destrutiva causada por agentes físicos e/ou químicos que alteram as propriedades de um composto polimérico. Existem várias formas de abordar a degradação de polímeros. Uma delas, é de acordo com as reações químicas que ocorrem durante a degradação: cisão de ligações na cadeia principal ou em grupos laterais, reticulação, eliminação ou substituição de cadeias laterais, reações intramoleculares, auto-oxidação e despolimerização. Outra possibilidade é de acordo com os tipos de processos de degradação: termólise, fotólise, mecanólise, radiólise, hidrólise e sonólise, entre outros.

De uma forma geral, qualquer que seja o tipo de processo de degradação ou as reações envolvidas, a primeira etapa da degradação sempre está relacionada ao rompimento de ligações químicas covalentes. Este rompimento vai gerar espécies reativas que serão responsáveis pela propagação do processo, que na maioria dos casos são os radicais livres. A Tabela 1 apresenta alguns exemplos das energias de ligações químicas típicas de polímeros.

Tabela 1 - Exemplo de energias de ligações químicas (DE PAOLI, M.A. 2008).

TIPO DE LIGAÇÃO	ENERGIA DE LIGAÇÃO (KJ/MOL)
C-H primário	432
C-H secundário	410
C-H terciário	390
C-H aromático	460
C-F	486
C-Cl	340
C-Br	285
C-I	214
C-CL	348
C=C	612
C≡C	838
C≡N	893
C-O	419
O-CO	461
C=O aldeído	742
C=O cetona	746
C=O éster	750
C=O amida	750
S-S	226
O-O	138
O-H	465
N-CO	360

### 2.1.1 Reações de degradação

Esta seção apresenta alguns mecanismos e reações de degradação de polímeros.

#### Degradação com cisão de cadeias

A cisão de cadeias, ou o rompimento de uma ligação química, ocorrerá quando o fornecimento de energia localizada em uma determinada ligação química superar a energia de ligação. Neste tipo de degradação ocorre a redução da massa molar média do polímero, sendo que ligações com carbonos terciários são mais frágeis e suscetíveis de serem rompidas.

Após a formação dos radicais livres, a reação radicalar pode se propagar ou ocorrer por recombinação intra ou intermolecular dos radicais livres. Nas recombinações intramoleculares haverá a ciclização da cadeia polimérica e na recombinação intermolecular teremos a reticulação da cadeia polimérica, que é a formação de ligações cruzadas covalentes interligando duas cadeias.

A cisão homolítica, que é a mais comumente observada, corresponde à quebra de ligações covalentes, onde um elétron fica ligado a cada fragmento e formam-se dois radicais livres. Na cisão heterolítica, o par de elétrons fica ligado a um dos fragmentos, o ânion, e o outro fragmento fica deficiente de elétrons, o cátion. Ocorre geralmente quando o material é exposto a energias muito superiores à energia de ligação.

A Figura 1 ilustra o mecanismo de reação em cisões homolíticas (a) e heterolíticas (b) (as flechas são apenas ilustrativas e representam a transferência de um elétron).

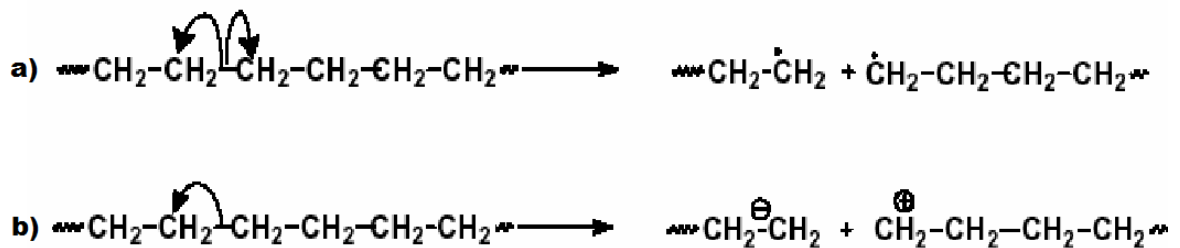


Figura 1 - Cisão de ligação C-C: homolítica (a) e heterolítica (b).

#### Degradação sem cisão de cadeias

Neste tipo de reação de degradação, também denominada reação de eliminação, ocorre o rompimento da ligação do carbono da cadeia principal com um substituinte (-C-R), seguida da quebra de uma ligação C-H e formação de uma ligação dupla C=C, conforme a Figura 2. Neste tipo de degradação ocorrem mudanças acentuadas nas propriedades químicas e físicas do polímero, porém sua massa molar média não apresenta redução.

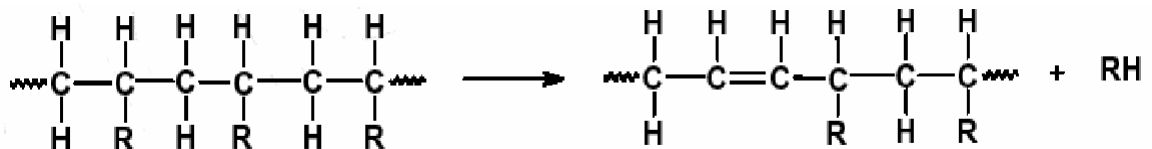


Figura 2 - Mecanismo de degradação sem o rompimento de ligação C-C na cadeia principal.

#### Auto-oxidação

A auto-oxidação de polímeros é um processo autocatalítico que ocorre somente na presença de O<sub>2</sub> e em três etapas: iniciação, propagação e terminação. A iniciação pode ocorrer a partir de contaminações geradas no processo de polimerização ou de defeitos

na cadeia polimérica. O processo de degradação se iniciará a partir da reação de um radical alquila, gerada a partir da cisão homolítica de uma ligação química na cadeia polimérica, com o  $O_2$ . Esta reação tem como produto um radical peroxila, que poderá ser formado tanto na extremidade da cadeia, como no meio da macromolécula, conforme a Figura 3.

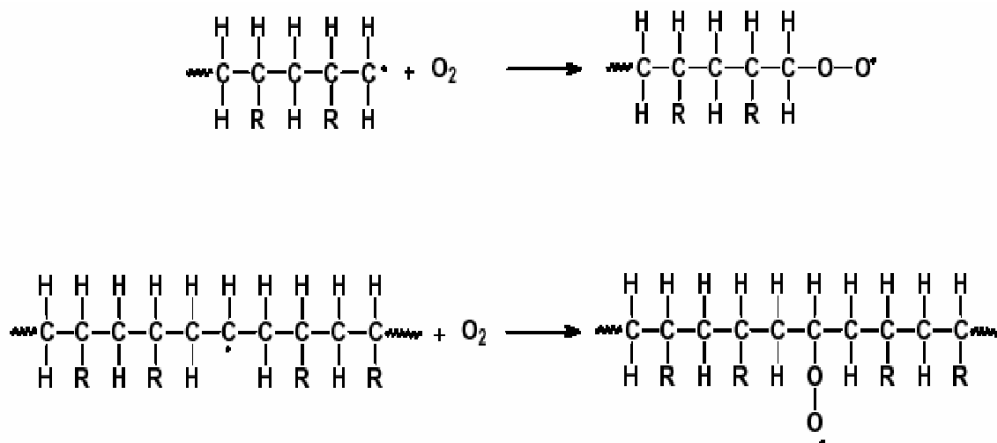


Figura 3 - Reação de oxigênio com macrorradicais alquila, formando radicais peroxila na extremidade ou no meio da cadeia polimérica.

Na propagação, o macrorradical peroxila reagirá com outra cadeia ou outro segmento da mesma cadeia polimérica, retirando uma molécula de hidrogênio para formar um hidroperóxido e um novo macrorradical alquila, como pode ser observado na Figura 4.

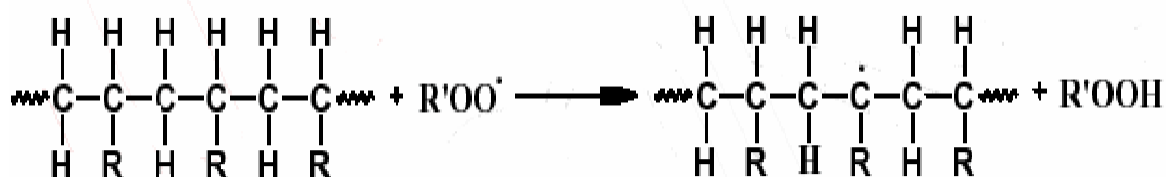


Figura 4 - Reação do macrorradical peroxila com uma cadeia polimérica, formando um novo macrorradical alquila e um peróxido. R' representa um macromolécula.

O término do ciclo autocatalítico ocorre pela recombinação de dois radicais livres ou pela reação de dois radicais peroxila com uma molécula de água formando um grupo álcool terminal e um hidroperóxido.

### Despolimerização

A despolimerização é um processo autocatalítico que ocorre em polímeros com substituintes em um dos carbonos das unidades monoméricas repetitivas. Apresenta como principal produto o monômero que deu origem ao polímero específico que está se degradando, e pode ser classificada como o reverso do processo de polimerização. Ocorre em altas temperaturas e no estado fundido, havendo sempre a auto-oxidação e podendo ser aplicada na reciclagem de polímeros.

#### *2.1.2 Iniciação das reações de degradação*

Esta seção apresenta alguns processos de iniciação das reações de degradação.

### Térmólise

A degradação térmica, sem a ação de outros fatores, ocorre com a exposição de um polímero a altas temperaturas em uma atmosfera inerte. A temperatura de decomposição térmica dependerá de suas interações inter- e intramoleculares, que são influenciadas por fatores como: substituintes ao longo da cadeia, número de ramificações da cadeia principal e presença de comonômeros. A sensibilidade térmica dos polímeros orgânicos provém do fato de que estes são formados por átomos ligados por ligações covalentes, cujas energias de dissociação estão na faixa de 300 – 850 kJ mol<sup>-1</sup>. Estas ligações poderão ser quebradas se uma energia igual ou superior for fornecida ao polímero na forma de aquecimento em um determinado período de tempo.

A condutividade térmica de um polímero também influenciará na degradação térmica. Se esta for eficiente, o polímero sofrerá degradação térmica em toda sua estrutura, mas se for ineficiente, sofrerá somente degradação superficial.

Outro fator importante na estabilidade térmica de polímeros é a dissipação de energia, que é influenciada pela mobilidade de suas macromoléculas. Quanto maior for a restrição aos movimentos macromoleculares, menor a dissipação de energia e maior será a probabilidade de quebra e ligações químicas. A restrição aos movimentos das cadeias é diretamente proporcional ao grau de entrelaçamento (enovelamento), ao número de ramificações e à massa molar do polímero; e inversamente proporcional ao grau de cristalinidade do mesmo.

### Fotólise

Na degradação fotoquímica, o rompimento de ligações químicas ocorre devido à absorção de luz (fótons) incidente sobre o polímero. Neste caso, a luz absorvida pelos cromóforos, grupos funcionais responsáveis pela absorção dos fótons, resulta numa transição eletrônica entre dois níveis de energia. Quando a molécula está no seu estado excitado, esta pode decair para o seu estado fundamental, com ou sem emissão de luz visível, ou sofrer reações químicas. Os grupos químicos mais comumente responsáveis pela absorção de luz são: as ligações duplas C=C conjugadas, os anéis aromáticos (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) e a ligação C=O. Este processo de degradação é superficial devido à baixa penetração e alta reflexão da luz na superfície do polímero. De um modo geral, a fotólise gera radicais livres devido à presença de oxigênio no ambiente, que irão desencadear processos autocatalíticos de degradação.

### Radiólise

Define-se radiação de alta energia como sendo todo tipo de radiação eletromagnética com energia apreciavelmente maior que as energias de dissociação de ligações químicas. Os principais tipos de radiação de alta energia são: a radiação- $\gamma$  e os raios-x, que são radiações provocadas por reações nucleares rápidas. Na degradação de polímeros por radiação de alta energia, ocorre a absorção de energia pela interação da radiação com os núcleos dos átomos e as nuvens eletrônicas. Ao contrário dos fótons, a radiação de alta energia é absorvida de forma não específica, pois não existem cromóforos, e esta possui alto poder de penetração no polímero. Deve-se considerar a dose de radiação por unidade de tempo e de área, a temperatura e a presença ou não de oxigênio. A dose vai determinar a taxa de radicais livres formados, a temperatura influenciará na mobilidade dos macrorradicais gerados e a presença de oxigênio levará aos processos oxidativos. Como produtos principais têm-se a formação de voláteis de baixa massa molar; ligações duplas C=C conjugadas e a quebra de cadeias principais.

### Mecanólise

A degradação de polímeros pela ação de esforços puramente mecânicos terá comportamentos que dependerão de sua estrutura química, das interações intermoleculares, do tempo de aplicação da tensão e da temperatura do sistema. Por isso, dividir-se-á esta seção em fraturas que ocorrem como resposta a um esforço

mecânico quando o polímero encontra-se rígido e abaixo da temperatura de fusão ( $T_m$ ) e quando este está fundido e acima da  $T_m$ .

Quando o polímero encontra-se a uma temperatura abaixo da  $T_m$ , este não escoar (flui) com a aplicação de uma tensão de cisalhamento constante. Durante a aplicação de um esforço mecânico, este terá dois comportamentos conjugados. Primeiramente, pelo elástico reversível, em que o polímero se deforma até o ponto onde a deformação é reversível. Depois desse ponto, tem-se o comportamento de escoamento viscoso, quando começam a se romper as interações intermoleculares, provocando o estiramento e desentrelaçamento (escoamento) das cadeias na fase amorfa com o rompimento de ligações químicas na cadeia principal. Já quando o polímero encontra-se acima da temperatura de amolecimento e com a aplicação de um esforço mecânico, tem-se um escoamento viscoso com o alinhamento das cadeias na direção do fluxo, o que provoca a ruptura das ligações químicas. No entanto, neste caso, a quebra de ligações químicas é mais favorecida, pois parte da energia necessária para ruptura das mesmas já foi fornecida na forma de calor. O autor De Paoli (2008) concluiu, então, que o mecanismo de ruptura dependerá da morfologia, do estado físico do material (temperatura do sistema) e do tempo de imposição do esforço mecânico.

### Sonólise

A degradação de soluções poliméricas por ondas ultrassônicas de alta energia ( $>10 \text{ W cm}^{-2}$ ) ocorre devido ao efeito da cavitação acústica e provoca redução da viscosidade da solução e estreita a curva de distribuição de massa molar do polímero. Durante a cavitação, ocorre a nucleação, o crescimento e o colapso de bolhas na solução. Isso gera forças hidrodinâmicas produzidas durante a implosão de bolhas e altas tensões de cisalhamento em sua interface com o fluido. A cisão da cadeia ocorre de forma não aleatória, no centro da macromolécula, e produz radicais livres que sofrem recombinação intermolecular ou intramolecular (MASON e LORIMER, 2002).

## **2.2 Sonoquímica**

A sonoquímica é a área da química que estuda o efeito de ondas ultrassônicas sobre sistemas químicos. O ultrassom é uma forma de energia que pode ser transmitida a qualquer tipo de meio físico, gerando em condições específicas, grande quantidade de



bolhas ou “cavitação acústica”. Durante o colapso das bolhas são geradas altas tensões de cisalhamento e forças hidrodinâmicas que têm a capacidade de modificar estruturas químicas (MASON e LORIMER, 2002).

### 2.2.1 Ultrassom

O som é descrito como energia acústica que pode ser transmitida a qualquer meio físico, porém difere-se da energia eletromagnética por não poder ser transmitido na ausência de um meio físico sólido, líquido ou gasoso. A energia é transferida por vibrações de uma molécula para a outra, que oscilam em torno de sua posição central, criando ciclos com uma fase de compressão e outra de rarefação ou expansão. A frequência ( $f$ ) expressa o número de ciclos que ocorrem durante um segundo e pode ser calculada conforme a Equação 1:

$$f = \frac{c}{\lambda} \quad \text{Equação 1}$$

Onde  $f$  é a frequência da onda,  $c$  a velocidade da onda no meio físico e  $\lambda$  o comprimento de onda, contidos em um ciclo.

A frequência característica do ultrassom está no intervalo de 20 kHz a 10 MHz, sendo que a faixa compreendida entre 20 kHz – 2 MHz corresponde à região de alta intensidade e representa a faixa onde ocorrem reações sonoquímicas. A faixa de 2 MHz – 10 MHz é conhecida como a região de alta frequência e possui aplicações com propósito de diagnóstico por imagem (e.g. ultrassonografia), (MASON e LORIMER, 2002).

As ondas ultrassônicas geram pressão acústica no meio de propagação, dada pela Equação 2 (MARTINES et al., 2000):

$$P_a = P_A \text{sen} 2\pi f t \quad \text{Equação 2}$$

Onde  $P_a$  é a pressão adicional à pressão hidrostática ambiente,  $P_A$  é a pressão de amplitude máxima de onda,  $f$  a frequência da onda e  $t$  o tempo de irradiação.

A intensidade ( $I$ ) das ondas no meio de propagação é dada pela Equação 3 (MARTINES et al., 2000):

$$I = P_A^2 / 2\rho c \quad \text{Equação 3}$$

Com:  $\rho$  = densidade do meio;  $c$  = velocidade do som no meio.

A propagação de ondas ultrassônicas é atenuada devido à vibração das moléculas do meio de propagação, como consequência ocorre a diminuição da energia dessas ondas. A atenuação é dada pela Equação 4 (MARTINES et al., 2000):

$$I = I_0 \exp(-2\alpha l) \quad \text{Equação 4}$$

$I$  representa a intensidade atenuada,  $I_0$  a intensidade da fonte de radiação,  $\alpha$  o coeficiente de absorção e  $L$  a distância da fonte de radiação.

### 2.2.2 Transmissão acústica

A propagação de ondas ultrassônicas em um fluido causa um fluxo conhecido como “transmissão acústica”. Esta pode ser descrita como um fluxo constante de fluido que é produzido pela transferência de quantidade de movimento da onda harmônica para o fluido. Seu efeito é não linear e ocorre devido à presença de barreiras ou pelo amortecimento das ondas. Geralmente, quando a onda entra em contato com uma barreira, esta constrói uma camada limite acústica que é análoga à camada limite em mecânica dos fluidos. O perfil de transmissão acústica produzida pela transferência de quantidade de movimento depende das características da onda, que podem ser longitudinais ou transversais; e também dependem da forma da camada limite acústica e direção do fluxo acústico. Altas amplitudes de onda geram altas velocidades de propagação, gerando regiões turbulentas e cavitação acústica em fluidos como a água (HAYDOCK e YEOMANS, 2001).

### 2.2.3 Cavitação acústica

O som propaga-se através de um meio criando uma série de regiões compressivas e rarefeitas. Durante a compressão, as moléculas são forçadas a aproximarem-se, enquanto que durante a rarefação as moléculas são forçadas a afastarem-se. Se, em um líquido, a pressão de rarefação (pressão negativa) for maior que as forças coesivas entre as moléculas (tensão superficial) geram-se bolhas de cavitação acústica que crescem durante os ciclos de rarefação e colapsam durante os ciclos de compressão. O colapso de bolhas transientes provoca a liberação de grande quantidade de energia, gerando temperaturas locais instantâneas muito elevadas de aproximadamente 5000 °C e pressões acima de 2000 atmosferas. Instantaneamente, após o colapso, forma-se uma onda de choque na interface entre a bolha e o líquido (MASON e LORIMER, 2002).

A cavitação transiente ocorre quando a intensidade de ondas ultrassônicas aplicada sobre o líquido está acima de 10 W/cm<sup>2</sup>. Neste caso, em um sistema isotérmico, as bolhas crescem no ciclo rarefeito e colapsam, adiabaticamente, no próximo ciclo compressivo. As pressões e temperaturas, locais e instantâneas, são da ordem de 10<sup>3</sup>. As temperaturas e pressões máximas que podem ocorrer durante a cavitação acústica são calculadas com as Equações 5 e 6 (MASON e LORIMER, 2002):

$$P_{max} = P \left[ P_m \frac{(\gamma-1)}{P} \right]^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} \quad \text{Equação 5}$$

$$T_{max} = T \left[ P_m \frac{(\gamma-1)}{P} \right]^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} \quad \text{Equação 6}$$

$P_m$  representa a pressão no momento do colapso,  $P$  a pressão na bolha quando esta possui tamanho máximo e geralmente é igual a pressão de vapor  $P_v$  do líquido. A razão entre as capacidade caloríficas ( $C_p/C_v$ ) do gás dissolvido é representada por  $\gamma$  e  $T$  é a temperatura ambiente.

Na cavitação estável, a intensidade de ondas ultrassônicas é inferior a 10 W/cm<sup>2</sup> e as bolhas não colapsam no ciclo compressivo. Estas simplesmente oscilam na frequência de ressonância até atingirem um tamanho em que emergem até a superfície onde se rompem. Este é o princípio básico para a desgaseificação de líquidos por ultrassom (MASON e LORIMER, 2002).

#### 2.2.4 Fatores que influenciam na cavitação acústica

A eficiência da cavitação acústica pode ser influenciada por diversos parâmetros.

##### Frequência

Com o aumento da frequência, o tempo dos ciclos de compressão e rarefação disponíveis para a nucleação, crescimento e colapso das bolhas decrescem. Tempos mais curtos dificultam os ciclos de cavitação gerando menos energia, e conseqüentemente menor será sua eficiência (MASON e LORIMER, 2002).

##### Solvente

Para a nucleação de bolhas conseqüentes da cavitação acústica, é necessário vencer a tensão superficial do líquido. Quanto mais viscoso for o líquido, maior sua tensão

superficial e maior deverá ser a intensidade das ondas ultrassônicas aplicadas. Ao sofrer cavitação, as bolhas contidas no líquido, conforme as Equações 5 e 6, geram maiores temperaturas e pressões devido a pressão do sistema ( $P_m$ ) no momento do colapso das bolhas. No entanto, se a intensidade das ondas ultrassônicas for mantida a um valor constante, quanto menor a tensão superficial do líquido, maior será a eficiência de cavitação (MASON e LORIMER, 2002).

Outra característica importante do solvente é a pressão de vapor ( $P_v$ ). Quanto maior a pressão de vapor, menores serão os máximos de temperatura e pressão (Equações 5 e 6), e menor será a eficiência de cavitação devido ao amortecimento das bolhas durante o rompimento pela difusão de gás dissolvido para dentro das mesmas (MASON e LORIMER, 2002).

### Temperatura

Um aumento na temperatura do sistema diminui a quantidade de energia necessária para produzir a cavitação acústica e aumenta a pressão de vapor do solvente. Como consequência, os máximos de temperatura e pressão e a eficiência de cavitação serão menores (MASON e LORIMER, 2002).

### Presença de gás dissolvido no líquido

As Equações 5 e 6 mostram que temperaturas e pressões máximas mais elevadas são geradas em sistemas que possuem gases dissolvidos com altos valores de  $\gamma$  (gases monoatômicos). No entanto, existem outros fatores de grande importância neste aspecto, como: a solubilidade do gás no líquido, a difusividade do gás para as bolhas e a fração molar do gás dissolvido no solvente. Quanto maior forem estes fatores, menor será a eficiência de cavitação por agirem similarmente à pressão de vapor do solvente, amortecendo o colapso das bolhas (MASON e LORIMER, 2002).

### Pressão externa

Qualquer aumento da pressão hidrostática externa requer maior potência e intensidade para induzir a cavitação no líquido. Similarmente aos outros casos, isto reflete em maiores temperaturas e pressões máximas. No entanto, se a potência e a intensidade forem mantidas constantes, quanto maior for a pressão hidrostática externa, menor será a eficiência de cavitação acústica do líquido (MASON e LORIMER, 2002).

### 2.2.5 Aplicação do ultrassom na degradação de soluções poliméricas

Price e Smith (1993a, 1993b) estudaram a aplicação da técnica da sonoquímica na degradação do Poliestireno dissolvido em tolueno. Os resultados demonstraram que a massa molar limite e a polidispersividade, que é um indicativo da distribuição da massa molar do polímero, após a degradação podem ser manipulados pelas condições experimentais, como: tipo de gás dissolvido, temperatura do sistema, intensidade do ultrassom, concentração da solução e o solvente utilizado. Segundo os autores, a degradação é mais efetiva para gás inerte, baixas temperaturas, concentrações e viscosidades. Além disso, o aumento da potência do ultrassom também aumenta a taxa de degradação.

Desai et al. (2007), aplicou a cavitação acústica gerada por um transdutor ultrassônico na degradação do polipropileno. Nesta pesquisa, investigou-se a magnitude da degradação do polímero pela variação da concentração (0,5 %; 1,0 %; 1,5 %), do volume da solução (50 ml, 75 ml e 125 ml) e do solvente utilizado (p-xileno e decalin). Constatou-se que a menor massa molar ( $M_{lim}$ ) foi atingida pelo sistema de polipropileno dissolvido em p-xileno com as menores concentrações e volumes.

Magalhães e Feitosa (1999) determinaram os efeitos da temperatura e do tempo de irradiação ultrassônica de soluções toluênicas de borracha natural da seringueira (*Havea brasiliensis*) sobre a polidispersividade e a massa molar do polímero. Observou-se que as curvas de distribuição se deslocaram para regiões de massas molares menores à medida que se aumentou o tempo de irradiação para todas as temperaturas analisadas (15 °C, 35 °C, 45 °C e 55 °C). No entanto, para a temperatura de 15 °C, observou-se a formação de uma ondulação a partir de 60 minutos de sônicação em torno de  $M = 10^3$  g/mol. Esse fato foi atribuído, pelo autor, à distribuição bimodal do polímero, indício de uma cisão não aleatória das cadeias poliméricas.

Koda et al. (1994) estudaram a degradação por ultrassom de polímeros solúveis em água, tais como: pullulan, poli(óxido de etileno) e polivinilpirrolidona; em que se analisou o mecanismo de degradação por meio do modelo de Glynn e determinou-se a taxa de degradação para cada polímero. O poli(óxido de etileno) apresentou a maior taxa de degradação ( $0,076 \text{ min}^{-1}$ ), o que indica que suas cadeias poliméricas se rompem mais facilmente. Os outros dois polímeros (pullulan e polivinilpirrolidona) apresentaram taxa de degradação semelhantes, em torno de  $0,030 \text{ min}^{-1}$ . Conclui-se que a taxa de

degradação de polímeros solúveis em água depende da estrutura molecular e da flexibilidade do polímero.

### **3 Materiais e Métodos**

Neste capítulo será abordada a metodologia utilizada no preparo, na degradação e na caracterização das amostras analisadas, assim como as matérias primas, reagentes, equipamentos e análises empregadas para tal.

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Materiais Poliméricos (LAPOL) do Departamento de Engenharia de Materiais da UFRGS.

#### **3.1 Polímeros**

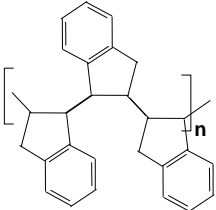
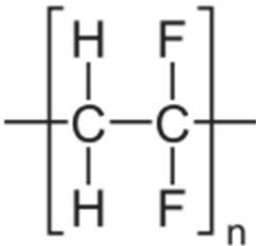
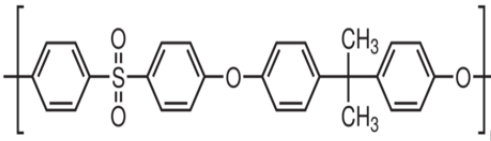
Para a realização deste estudo escolheu-se três polímeros que apresentam alta estabilidade térmica por possuírem estruturas estáveis e de difícil ruptura, tais como: estrutura semi-escada (PInd), altas forças intermoleculares (PVDF), presença de anéis aromáticos (PSU). Para efeito comparativo, quer-se avaliar qual das três estruturas gera maior resistência à degradação por ultrassom. A Tabela 2 apresenta as propriedades dos polímeros estudados.

#### **3.2 Soluções Poliméricas**

As soluções poliméricas empregadas neste trabalho diferiram quanto à sua composição. Tanto para soluções de Poli(indeno) (LAPOL) como para Polissulfona (SIGMA-ALDRICH), usou-se como solvente dicloroetano P.A. (MERCK), já para soluções de PVDF (SOLVAY), utilizou-se dimetilacetamida P.A. (MERCK).

A solubilização dos polímeros foi realizada em um Becker de 500 ml, a uma temperatura de 60 °C, sob agitação magnética e durante 3 horas.

Tabela 2 - Propriedades do PSU, Plnd e PVDF.

Polímero	Poli(indeno)	Poli(flúoreto de vinilideno)	Polisulfona
<b>Sigla</b>	Plnd	PVDF	PSU
<b>Monômero</b>			
<b>Fórmula</b>	$C_9H_8$	$C_2H_2F_2$	$C_{26}H_{22}O_4S$
<b>Morfologia</b>	Amorfo	Semi-cristalino(45-60%)	Amorfo
<b>Tm (°C)</b>	440 - 460	165 - 179	190
<b>Tg (°C)</b>	180 - 200	-34	160 - 190
<b>Massa molar (g/mol)</b>	$3,3 \times 10^4$	$1,0 \times 10^5$	$3,5 \times 10^4$
<b>Aplicações e propriedades</b>	-Suscetível a reações de sulfonação -Aplicações como polieletrólito em membranas para células a combustível	- Fácil processamento - Excelentes propriedades mecânicas - Estabilidade térmica e química -Aplicação em tanques para transporte de reagentes corrosivos	- Estabilidade térmica e química - Aplicações em disjuntores, conectores, capacitores e tubulações resistentes à corrosão

### 3.3 Determinação da potência absorvida pelo solvente

Este experimento visou quantificar a potência absorvida pelo líquido devido aos efeitos da sonicação no meio. O procedimento foi realizado no equipamento esquematizado na Figura 5.

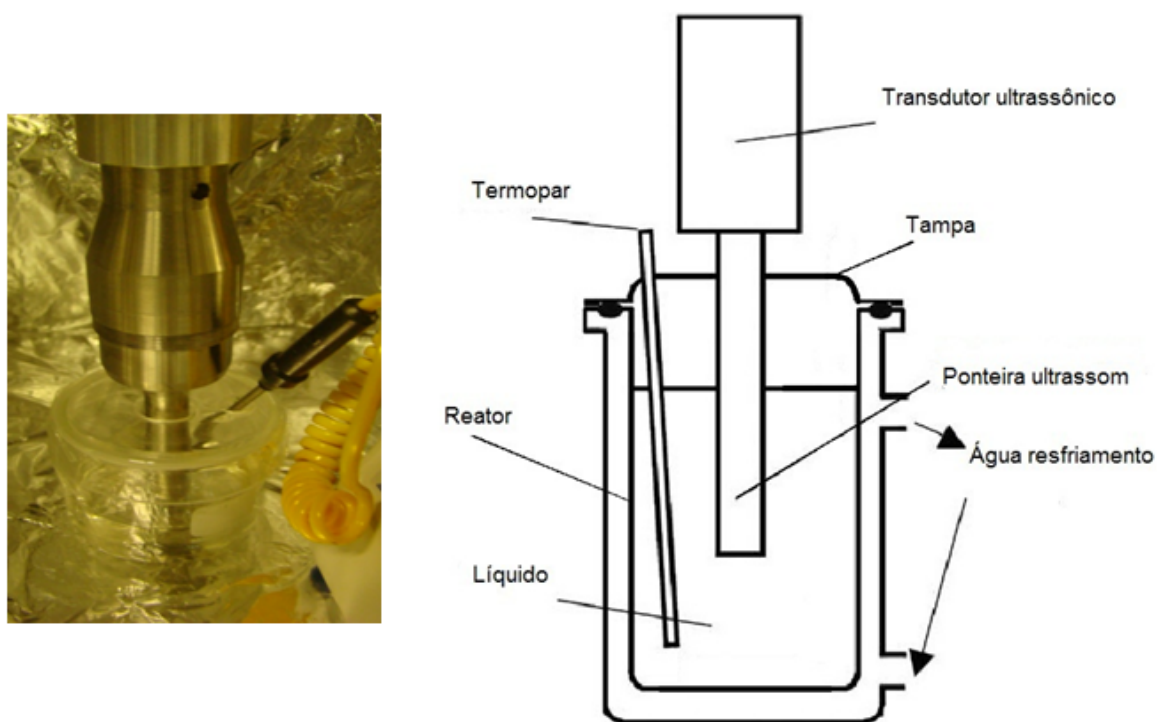


Figura 5 – Fotografia e desenho esquemático do aparato montado para a sonicação.

O reator consiste de um Becker de 250 ml, cortado horizontalmente na altura de 5 cm. A tampa foi feita sob medida na oficina de vidros do Instituto de Física da UFRGS, com dois cortes circulares: um para a inserção da ponteira do ultrassom (16 mm de diâmetro) e outro para medição de temperatura e coleta de amostras (9 mm de diâmetro). Escolheu-se o boro-silicato como material para a construção da tampa por este apresentar boa resistência à altas variações de temperatura. Para a geração de ondas ultrassônicas utilizou-se o equipamento Vibra-cell VCX 750 com frequência de 20 kHz, potência de 750 W e amplitude de onda de 40%. Mediu-se a temperatura com um termopar Pt-100.

O experimento foi realizado com os seguintes solventes: água, dicloroetano e dimetilacetamida. Também foram utilizadas com as soluções poliméricas: poli(indeno) em dicloroetano 1%, polisulfona em dicloroetano 1% e poli(fluoreto de vinilideno) em dimetilacetamida 1%.



Adicionou-se 50 ml de solvente ou solução polimérica ao reator. Este foi submetido à sonicação durante 60 minutos com registro de temperatura do sistema a cada 5 minutos. Após o término do experimento, gerou-se um gráfico de temperatura versus tempo em que a tangente da curva é utilizada para o cálculo da potência absorvida pelo líquido, conforme a seguinte Equação 7, de acordo com o método calorimétrico (MARGULIS e MARGULIS, 2003).

$$\text{Potência} = (dT/dt) * C_p * m \quad \text{Equação 7}$$

Na Equação 7,  $m$  e  $C_p$  representam a massa do líquido e seu calor específico, respectivamente.

### 3.4 Degradação das soluções poliméricas

Realizou-se a degradação das soluções poliméricas de PInd/DCE, PSU/DCE e PVDF/DMA nas concentrações de 0,5; 1,0; 1,5 e 2,0 %, em um equipamento equivalente ao esquematizado na Figura 5.

Para tanto, 100 ml de solução polimérica foram submetidas à sonicação durante 60 minutos, mantendo-se a temperatura constante em 30 °C por meio de um banho termostaticado. Foram coletadas amostras de 7 ml nos tempos de 0, 5, 10, 15, 25, 40 e 60 minutos para posterior determinação da cinética de degradação dos polímeros.

### 3.5 Caracterização dos polímeros

As soluções poliméricas foram avaliadas quanto à diminuição da viscosidade média pelo método de viscosimetria, variação da temperatura de transição vítrea por calorimetria diferencial de varredura (DSC) e variação da temperatura de degradação por termogravimetria (TGA). Todas as análises tiveram como finalidade a comparação de polímeros de referência (não degradados) com os polímeros ensaiados (degradados), a fim de obter resultados comparativos.

#### 3.5.1 Viscosimetria

As viscosidades relativas foram realizadas em um viscosímetro de Ostwald numero 75 com capilar de diâmetro de 0,55 mm, ilustrado na Figura 6.



Figura 6 - Viscosímetro de Ostwald.

Neste método, mede-se a viscosidade relativa de um líquido pelo tempo de escoamento deste do ponto A até o ponto B, mostrados na Figura 6. Para soluções poliméricas utiliza-se como referência o tempo de escoamento do solvente puro e faz-se uma comparação com o tempo de escoamento da solução.

### 3.5.2 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

O comportamento térmico dos polímeros sólidos foi analisado em calorímetro TA Instruments modelo DSC 2910, no intervalo de 20 a 250 °C e taxa de aquecimento e resfriamento de 10 °C/min, sob atmosfera de nitrogênio, utilizando-se 5 mg de amostra. Todas as amostras foram submetidas a um programa térmico de corridas de aquecimento, resfriamento e aquecimento, nesta sequência. Foram analisadas as transições térmicas das amostras bem como eventos térmicos provenientes de transições físicas das mesmas.

### 3.5.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica dos polímeros foi analisada em uma balança termogravimétrica da TA Instruments, modelo TGA 2050, na faixa de temperatura de 20 a 1000 °C, e atmosfera de nitrogênio. Foram determinadas as temperaturas relativas à degradação dos componentes, percentual de perda de massa relativa e resíduo.

## **4 Resultados e Discussão**

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos sobre o efeito do uso de ultrassom na degradação de polímeros com estruturas do tipo: semi-escada (PInd), com altas forças intermoleculares (PVDF) e contendo anéis aromáticos (PSU). Para tal foi determinado previamente a potência absorvida pelos solventes e as soluções poliméricas foram submetidas a diferentes quantidades de energia, variando-se a amplitude de onda relativa à frequência de 20 kHz e potência de 750 W. Os polímeros antes e após exposição ao ultrassom foram avaliados quanto à variação da sua viscosidade por viscosimetria e comportamento térmico por DSC e TGA.

### **4.1 Potência absorvida pelo líquido ou solvente**

Para efeito comparativo foi determinada a potência absorvida pela água variando-se a amplitude de onda (20, 30, e 40 %) do transdutor ultrassônico. A Figura 7 apresenta a potência absorvida pela água utilizando-se diferentes amplitudes de onda. Os resultados foram obtidos pelo experimento descrito no item 3.2. Observa-se que quanto maior a amplitude maior a energia absorvida pela água, sendo utilizada a amplitude máxima de 40 % uma vez que amplitudes superiores provocam a evaporação da mesma. Nos experimentos com os solventes utilizados na solução dos polímeros também foi utilizado amplitude de onda máxima de 40%, visando maior absorção de energia pelo líquido, evitando-se superaquecimento do mesmo.

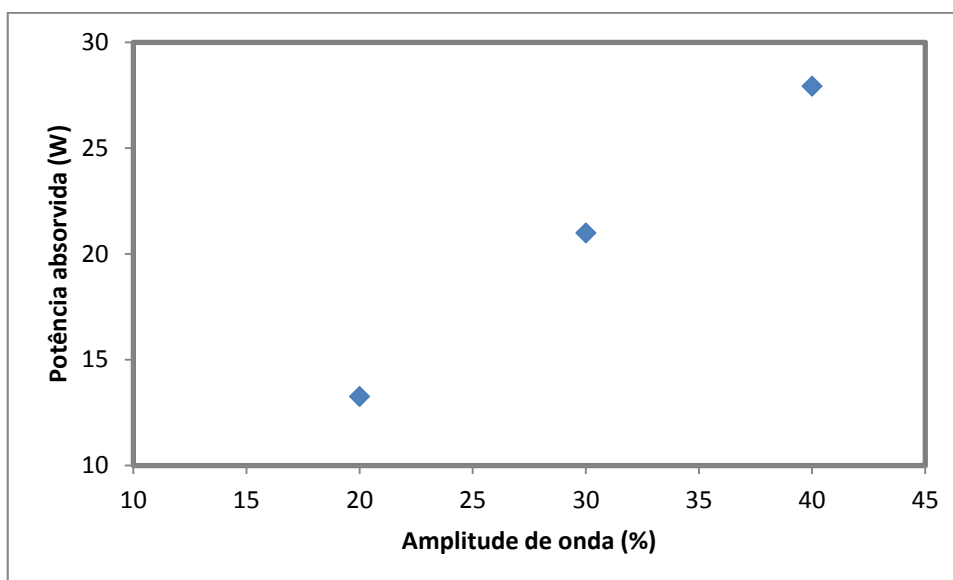


Figura 7 - Potência absorvida pela água.

A Tabela 3 mostra os valores de potência absorvida pelos solventes utilizados e respectivas soluções poliméricas de poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF), polindeno (PInd) e polisulfona (PSU) avaliadas neste trabalho.

Tabela 3 - Potência absorvida e capacidade calorífica dos solventes e soluções poliméricas para amplitude de 40%.

Líquido	Potência (W)	Capacidade calorífica (J/Kg K)
H2O	27,90	4186
DMA	20,55	2018
DMA/PVDF 1%	23,42	-
DCE	18,50	1303
DCE/PInd 1%	17,74	-
DCE/PSU 1 %	17,10	-

Os dados da Tabela 3 permitem inferir que a capacidade calorífica do líquido é função linear à absorção de energia pelo mesmo.

#### 4.2 Variação da viscosidade da solução polimérica em função do tempo de irradiação

As Figuras 8, 9 e 10 mostram a variação da viscosidade relativa das soluções poliméricas de PInd/DCE, PSU/DCE, PVDF/DMA, respectivamente, realizadas de acordo com os itens 3.3 e 3.4.1. Nota-se que as três figuras possuem escalas diferentes no eixo y para melhor ilustração da dinâmica de degradação.

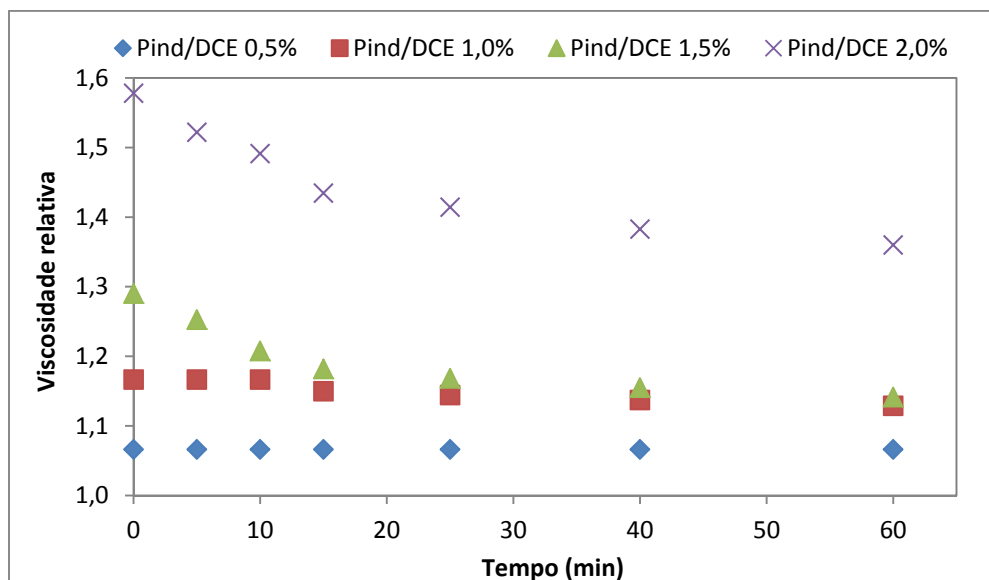


Figura 8 - Viscosidade relativa das soluções de PInd/DCE (0,5; 1,0; 1,5 e 2,0 %) em função do tempo de irradiação com ultrassom

Para as soluções de poli(indeno) em dicloroetano (PInd/DCE), os sistemas mais concentrados apresentaram maior taxa de degradação, evidenciado pela diminuição no valor da viscosidade relativa. As soluções poliméricas com concentrações de 1,5 e 2,0 %, apresentaram diminuição na viscosidade relativa desde o início da sonicação, com variação de 1,29 a 1,14 e 1,58 a 1,36, respectivamente. Na concentração de 1,0 %, o polímero apresentou degradação a partir do décimo quinto minuto com variação da viscosidade relativa de 1,17 a 1,13. Para o sistema mais diluído, 0,5 %, não houve diminuição da viscosidade relativa, portanto pode-se inferir que não houve degradação do polímero ou cisões na cadeia polimérica devido ao ultrassom. Pode-se atribuir tal fato à alta diluição do sistema e à energia absorvida pela solução que foi consumida preferencialmente no aquecimento desta solução.

As soluções de polisulfona em dicloroetano (PSU/DCE), (Figura 9), nas concentrações de 1,0, 1,5 e 2,0 % apresentaram diminuição na viscosidade relativa após o décimo quinto minuto, observando-se a variação dos valores de 1,41 a 1,32, de 1,94 a 1,69, e de 2,16 a 1,98, respectivamente. No sistema mais diluído, concentração de 0,5 %, observou-se diminuição da viscosidade relativa de 1,17, do início da sonicação, a 1,06 após 60 minutos.

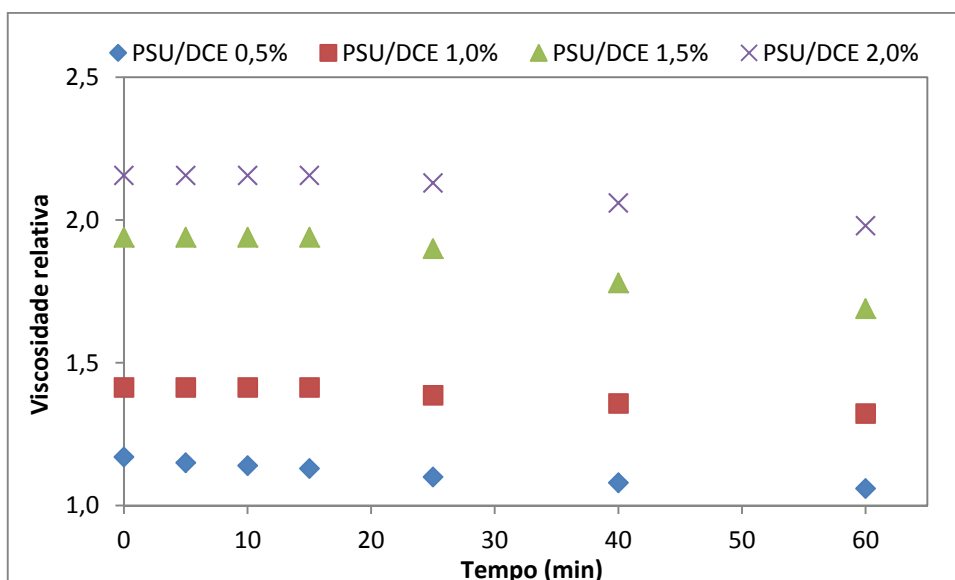


Figura 9 - Viscosidade relativa das soluções PSU/DCE (0,5; 1,0; 1,5 e 2,0 %) em função do tempo de irradiação com ultrassom

Em todas as soluções poliméricas de fluoreto de polivinilideno em dimetilacetamida (PVDF/DMA), observou-se a mesma dinâmica de degradação, com variação da viscosidade relativa desde o início da sonicação. A magnitude da degradação comportou-se de forma proporcional à concentração da solução, como pode ser observado na Figura 10.

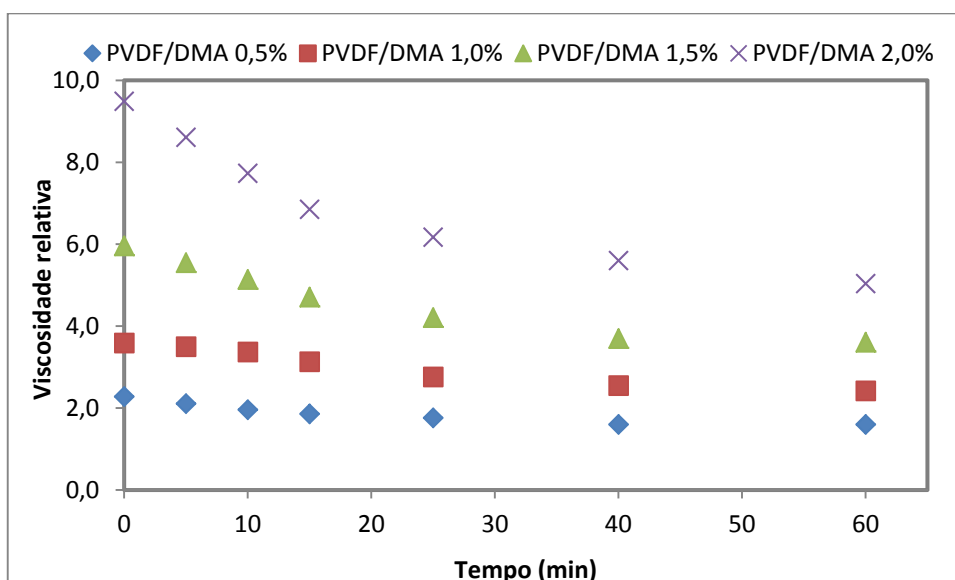


Figura 10 - Viscosidade relativa das soluções PVDF/DMA (0,5; 1,0; 1,5 e 2,0 %) em função do tempo de irradiação com ultrassom

Todos os polímeros estudados apresentaram comportamentos diferentes com relação à degradação. As soluções de PSU/DCE comportaram-se como polímeros de cadeias lineares de acordo com Price e Smith (1992), em que soluções mais diluídas sofrem

degradação com maior facilidade. Os outros dois polímeros estudados, PVDF e PInd apresentaram comportamento oposto.

Koda et al. (1994), relacionaram a estrutura molecular e a flexibilidade do polímero com a taxa de degradação. Comparando-se os três polímeros estudados, pode-se inferir que o PVDF não apresentou qualquer tipo de resistência à degradação em todas as concentrações ensaiadas e sofreu maior variação na viscosidade relativa que todos os polímeros estudados, configurando assim, o polímero mais suscetível a sofrer degradação por cavitação acústica. O PInd apresentou maior resistência à degradação em baixas concentrações, não degradando a 0,5 % e apresentando resistência a degradação a 1,0 %. Enquanto a PSU se comportou como o polímero mais estável em altas concentrações, apresentando resistência à degradação para as concentrações de 1,0 %, 1,5 % e 2,0 %.

### **4.3 Estabilidade e comportamento térmico**

A análise termogravimétrica (TGA) avalia a temperatura e os estágios de degradação do material. Utilizando-se esta ferramenta, é possível verificar alguma alteração na estrutura molecular devido à variação na temperatura de decomposição do polímero degradado com relação a sua referência (não degradado).

A Tabela 4 apresenta as temperaturas de cada evento e respectivo percentual de perda de massa, bem como o resíduo a 1000 °C do PInd, da PSU e do PVDF, das amostras com concentração de 2 % e expostas à sonicação durante 60 minutos.

A alteração na temperatura e os estágios de decomposição dos polímeros estudados, conforme a Tabela 4, indica modificação em sua estrutura após a aplicação da cavitação acústica, confirmando os resultados de viscosimetria.

O comportamento térmico dos polímeros degradados da temperatura ambiente até 300 °C foi avaliado por calorimetria diferencial de varredura (DSC). Os polímeros degradados foram avaliados com relação ao polímero tal qual com relação a sua temperatura de transição vítrea (Tabela 5).

Tabela 4 - Temperatura de decomposição do PInd, PVDF e PSU antes e após degradação por ultrassom.

Amostra	Perda máxima (°C)	Perda de massa (%)	Resíduo (%)
PInd	234	4,99	0,27
	411	94,74	
PInd (2 %) degradado	212	10,34	0
	390	88,8	
PSU	543	66,6	30,4
	662	2,42	
PSU (2%) degradado	161	12,07	28,29
	540	59,57	
PVDF	462	64,23	26,64
	612	7,13	
PVDF (2%) degradado	446	60,44	28,34
	590	9,53	

A Tabela 5 apresenta a temperatura de transição vítrea do PInd e da PSU na concentração de 2 % e expostos a sonicação durante 60 minutos.

Tabela 5 - Temperatura de transição vítrea do PInd e da PSU antes e após degradação por ultrassom.

Amostra	Tg (°C)
PInd	192,59
PInd (2%) degradado	187,73
PSU	190,92
PSU (2%) degradado	182,6

A alteração da temperatura de transição vítrea (Tg) do polímero degradado em relação a sua referência deve-se à redução da sua massa molar já que estes apresentaram redução da viscosidade relativa quando em solução. O PVDF possui Tg em torno de -34 °C, e não foi analisado por este método.



## 5 Conclusões e Trabalhos Futuros

Os resultados obtidos mostram diferença na dinâmica de degradação para os três polímeros estudados, PVDF, PInd e PSU. O PVDF não apresentou resistência à degradação em todas as concentrações utilizadas nos experimentos e sofreu maior variação na viscosidade relativa que os outros dois polímeros testados, configurando assim, o polímero mais suscetível a sofrer degradação por cavitação acústica. O PInd apresentou maior resistência à degradação em baixas concentrações, não degradando a 0,5 % e apresentando resistência a degradação a 1,0 %. Enquanto a PSU comportou-se como o polímero mais estável em altas concentrações, apresentando resistência à degradação para as concentrações de 1,0 %, 1,5 % e 2,0 %.

As análises de TGA e DSC confirmaram a degradação dos polímeros testados devido às alterações apresentadas nas temperaturas e estágios de decomposição, assim como nas temperaturas de transição vítrea dos polímeros degradados em relação ao padrão não degradado.

O conjunto de análises realizadas comprovou a modificação estrutural dos polímeros estudados, além da predisposição de determinadas estruturas a serem degradadas quando submetidas à irradiação de ondas ultrassônicas, justificando o emprego da sonoquímica como um possível método para avaliação comparativa da resistência à degradação de polímeros.

Para trabalhos futuros, sugere-se a realização de experimentos mais longos, com duração de aproximadamente 200 minutos, para obtenção da massa molar limite ( $M_{lim}$ ) do polímero, valor que possibilita o cálculo da constante cinética de degradação ( $k$ ). Análises como a cromatografia de permeação em gel (GPC) possibilitariam visualização do estreitamento da curva de distribuição da massa molar do polímero após a degradação com ultrassom. Sugere-se também, a utilização de testes com outros polímeros para comparativo das estruturas moleculares em relação à estabilidade dos mesmos.

## 6 Referências

DEL CARPIO, D. C. F. **Degradação físico-química do pvc causada por derivados de petróleo** 2009. 98 (Mestrado). Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

DE PAOLI, M.-A. **Degradação e Estabilização de Polímeros**. Chemkeys, 2008

DESAI, V.; SHENOY, M. A.; GOGATE, P. R. Degradation of polypropylene using ultrasound-induced acoustic cavitation. **Chemical Engineering Journal**, v. 140, n. 1–3, p. 483-487, 2008. ISSN 1385-8947.

HAYDOCK, D.; YEOMANS, J.M. Lattice Boltzmann simulations of acoustic streaming. **Journal of Physics A: Mathematical and General**, v.34, n. 25, p.5201-5213, 2001.

KODA, S.; MORI, H.; MATSUMOTO, K.; NOMURA, H. Ultrasonic degradation of water-soluble polymers. **Polymer**, v. 35, n. 1, p. 30-33, 1994. ISSN 0032-3861.

MAGALHAES, A. S. G.; FEITOSA, J. P. de A. Degradação ultra-sônica da borracha natural de seringueira (*Hevea brasiliensis*) em solução toluênica: estudo por GPC. **Polímeros**, v. 9, n. 4, Dec. 1999 .

MARGULIS, M. A.; MARGULIS, I. M. Calorimetric method for measurement of acoustic power absorbed in a volume of a liquid. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 10, n. 6, p. 343-345, 2003. ISSN 1350-4177.

MARTINES, M. A. U.; DAVOLOS, M. R.; JÚNIOR, M. J. O efeito do ultra-som em reações químicas. **Química Nova**, v. 23, n. 2, p. 251-256, 2000.

MASON, T.J.; LORIMER, J. P. **Sonochemistry: Theory, Applications and Uses of Ultrasound in Chemistry**, Ellis Horwood Limited, Chichester, UK, 2002.

PRICE, G. J.; SMITH, P. F. Ultrasonic degradation of polymer solutions: 2. The effect of temperature, ultrasound intensity and dissolved gases on polystyrene in toluene. **Polymer**, v. 34, n. 19, p. 4111-4117, 1993. ISSN 0032-3861.

PRICE, G. J.; SMITH, P. F. Ultrasonic degradation of polymer solutions—III. The effect of changing solvent and solution concentration. **European Polymer Journal**, v. 29, n. 2–3, p. 419-424, 1993/3// 1993. ISSN 0014-3057.