

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA

Este trabalho foi entregue ao Prof. Dr. Joseph Miller em 1985, para a defesa da tese de doutorado de Abílio José Souza Leão de Sá.

Orientador: Prof. Dr. Joseph Miller

SÍNTESE, TERMOGRAVIMETRIA E CINÉTICA
DE POLÍMEROS TERMORRESISTENTES

Tese de Doutorado

Abílio José Souza Leão de Sá

CAMPINAS-SP

Dezembro-1985

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

*Ofereço este trabalho à minha dedica-
da esposa (Silvia) e aos meus dois
filhos (Luciane e Eduardo), aos quais
reputo a maior parcela de força res-
ponsável pela sua conclusão.*

*Aos meus pais e irmã pela força espi-
ritual e confiança.*

*Aos meus sogros e cunhados pelos es-
tímulos constantes.*

*A Hugo Valpasso Vieira, um grande
cientista e amigo (homenagem pôstu-
ma).*

AGRADECIMENTOS À ORIENTAÇÃO

Ao Prof. Dr. Joseph Miller pela orientação e confiança depositada ao longo do tempo em que estivemos juntos.

Ao Prof. Dr. Marco-Aurelio De Paoli, pelas sugestões e estímulos constantes no decorrer do trabalho.

Ao Prof. Dr. Paulo J. S. Moran, pela ajuda inestimável, pela demonstração de amizade e respeito mútuo que sempre nos dispensou.

AGRADECIMENTOS ÀS INSTITUIÇÕES

À Universidade Federal da Paraíba, por intermédio do Departamento de Química do CCEN, pela oportunidade e pelo incentivo, que nos permitiu chegar até este momento.

À Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), por intermédio do Instituto de Química, pelo apoio logístico e pela franquia com que sempre se dignou ao longo dos 4 anos que utilizamos suas dependências e materiais.

À CAPES, por intermédio do seu PICD, que nos permitiu, com a ajuda de uma bolsa de estudos, enfrentar as despesas normais e necessárias para a conclusão deste trabalho.

AGRADECIMENTOS GERAIS

A todos os professores, técnicos, serventes e colegas que direta ou indiretamente contribuíram para a conclusão deste trabalho, o meu eterno agradecimento.

RESUMO

Foi realizada a síntese, via catálise por transferência de fase, de novos compostos poliméricos, exceto P/PTC 5: [P/PTC 1: poli-[1,4 -dicarbonilfenileno-(4,4'-N,N'-dimetildisulfonamida)-difenil éter]; P/PTC 2: poli-[1,4-dicarbonilfenileno-(4,4'-disulfonamida)-difenil éter]; P/PTC 3: poli-[4-N-metilsulfonamida-4'-sulfonil-difenil éter]; P/PTC 4: poli-[2,2-bis(4-oxifenileno)-propano tereftalato]; P/PTC 5: poli-[2,2-bis-(4-oxifenileno)-propano-4,4'-disulfonil-difenil éter]; P/PTC 6: poli-[2,4-dinitrofenil-2,2-bis(4-oxifenileno)-propano]] obtidos de reação de poli-condensação. As reações foram realizadas em um sistema bifásico [água/diclorometano], com o emprego do catalisador de transferência de fase [sulfato ácido de tetrabutilamônio - $[(C_4H_9)_4^+HSO_4^-]$] à temperatura ambiente e com agitação magnética durante 12 horas. A caracterização dos produtos foi feita por intermédio da análise elementar, da espectroscopia no i.v. e da espectrometria de massas. Os resultados obtidos se mostraram compatíveis com as estruturas analisadas.

Tendo em vista que algumas estruturas poliméricas do tipo [poli-(sulfonamidas); poli(éster); poli(sulfona-éter) e poli(éter)], apresentam boas características de resistência ao efeito do calor, foi realizado um amplo estudo termogravimétrico no sentido de identificar as características térmicas dos produtos em apreço. Com o emprego da termobalança TGS-1 da Perkin-Elmer, foram obtidas as curvas de termodegradação, a partir das quais procurou-se estabelecer as faixas de temperaturas nas quais os citados produtos apresentam

decomposições térmicas a algumas taxas de aquecimento diferentes (10 e 5°C/min, respectivamente).

Finalmente, com o emprego de programas computacionais (FORTRAN), foram realizados estudos sobre a cinética das termodegradações dos produtos P/PTC 3 e P/PTC 5, à taxa de aquecimento de 5°C/min.

ABSTRACT

Some new polymeric compounds (except P/PTC 5) were obtained by poly-condensation reactions using Phase Transfer Catalysis (PTC), viz; P/PTC 1: poly-[1,4-dicarbonylphenylene-4,4'-(N,N'-dimethyl-disulfonamide)-diphenyl ether]; P/PTC 2: poly-[1,4-dicarbonylphenylene-4,4'-disulfonamide)-diphenyl ether]; P/PTC 3: poly-[4-N-methylsulfonamide-4'-sulfonyldiphenyl ether]; P/PTC 4: poly-[2,2-bis-(4-oxiphenylene)-propane terephthalate]; P/PTC 5: poly-[2,2-bis-(4-oxiphenylene)-propane-4,4'-disulphonyl diphenyl ether]; P/PTC 6: poly-[2,4-dinitrophenyl-2,2-bis-(4-oxiphenylene)-propane].

The reactions were carried out in the two-phase water-dichloromethane, using as phase transfer catalyst tetrabutylammonium hydrogensulfate. Ambient temperatures were used and the reaction mixtures were stirred magnetically for 12 hours.

Products were characterised by means of elemental analysis, together with infra-red and mass spectrometry, giving results concordant with the structures expected.

Bearing in mind that some known polysulfone ethers, polyethers, polysulfonamides and polyesters show good thermal resistance extensive thermogravimetric studies of the new polymeric compounds were carried out.

A Perkin-Elmer TGS-1 thermobalance was used to obtain the thermal degradation curves from which temperatures ranges for the various thermal decomposition stages were determined, at two different heating, viz, 5° and 10°/minute. Thermogravimetric work

was complemented with a study of the kinetics of thermal degradation of the polymeric products P/PTC3 and P/PTC 5 at a heating rate of $5^{\circ}\text{C}/\text{minute}$, for which purpose a Fortran computer programme was employed.

ÍNDICE

pag.

OBJETIVOS DO TRABALHO	1
<u>PARTE (I) - SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLÍMEROS</u>	
TERMORRESISTENTES.....	2
CATÁLISE POR TRANSFERÊNCIA DE FASE	3
1. INTRODUÇÃO	3
2. OS PRINCÍPIOS DA CATÁLISE POR TRANSFERÊNCIA DE FASE	4
2.1. Fundamentos do Mecanismo da Catálise por Transferência de Fase	5
2.2. Fatores que Interferem no Mecanismo da Catálise por Transferência de Fase	7
2.2.1. A partição dos ânions e/ou pares de íons entre as fases orgânica e aquosa	8
2.2.2. Influência do ânion	9
2.2.3. Influência do solvente orgânico	10
2.2.4. O efeito salino	10
2.2.5. O efeito da água	11
2.3. Os Catalisadores de Transferência de Fase	11
2.3.1. Os sais quaternários	12
2.3.2. Os éteres coroa	14
2.3.3. Os criptatos	17
2.3.4. Outros tipos de catalisadores	18

3. REAÇÕES FAVORECIDAS PELA CATÁLISE DE TRANSFERÊN	
CIA DE FASE	20
3.1. Reações de Substituição	21
3.2. Reações de Adição do Diclorocarbeno	22
3.3. Reações de Eliminação	22
3.4. Reações de Oxidação	23
3.5. Reações de Redução	23
3.6. Reações de Ilídios	23
3.7. Reação de Condensação Aldólica	24
3.8. Reação de Condensação Aciloínica	24
3.9. Reação de Compostos Ciclopropílicos e Oxiranos ..	24
3.10. Reação de Troca de Deutério	24
3.11. Síntese de Polímeros	24
4. PARTE EXPERIMENTAL	25
4.1. Preparação dos Produtos	25
4.2. Rendimentos dos Produtos Após Secagem em	
Estufa a 105°C	28
4.3. Resultados da Análise Elementar	29
4.4. Resultados da Espectroscopia no Infraver	
melho	29
4.5. Resultados da Espectrometria de Massas	36
5. COMENTÁRIOS DA PARTE (I)	46
<u>PORTE (II)</u> - TERMOGRAVIMETRIA	48

	pag.
1. INTRODUÇÃO	49
2. MÉTODOS PARA A AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA TÉRMI- CA DOS POLÍMEROS	50
2.1. A Análise Térmica Diferencial	51
2.2. A Calorimetria Exploratória Diferencial	52
2.3. Análise Termogravimétrica (T.G.A.)	52
2.4. Análise de Volatilização Térmica	53
2.5. Análise de Resíduos Não-Voláteis	53
3. AS LEIS QUE REGEM AS REAÇÕES NO ESTADO SÓLIDO	54
3.1. Nucleação ou Indução	59
4. CLASSIFICAÇÃO GERAL DAS TERMODECOMPOSIÇÕES NO ESTADO SÓLIDO	62
4.1. Reações Controladas por Crescimento de Núcleos e/ou sua Interferência	63
4.2. Reações por Difusão Controlada	69
4.3. Reações onde Ocorrem Liquefações	72
5. PARTE EXPERIMENTAL	72
 <u>PORTE (III)</u> - CINÉTICA DA TERMODEGRADAÇÃO	90
CINÉTICA DE TERMODEGRADAÇÃO DE SÓLIDOS	91
(a) Métodos Diferenciais	93
(b) Métodos Integrais	96
(c) Métodos Aproximados	108
Características dos Programas Utilizados	112

	pag.
(a) O Programa TERMO9.F4	112
(b) O Programa TERMO5.F4	113
(c) O Programa TERMO1.F4	113
(d) O Programa TERMO1.BAS	115
Resultados Obtidos da Análise de Curvas Teóricas com o Emprego dos Diversos Programas Citados	115
-Resultados Obtidos para $n=1,0$	116
-Resultados Obtidos para $n=0,5$	121
-Resultados Obtidos para $n=1,6$	123
Comentários sobre os Resultados Obtidos com as Curvas Teóricas	125
Resultados Obtidos para a Termodecomposição do $Mg(OH)_2$ - Traço 1	140
Resultados Obtidos para a Termodecomposição do $Mg(OH)_2$ - Traço 2	145
Comentários sobre a Aplicação do Método ao $Mg(OH)_2$	149
Resultados Obtidos para a Termodecomposição do P/PTC 3 - Traço 1	154
Resultados Obtidos para a Termodecomposição do P/PTC 3 - Traço 2	159
Resultados Obtidos para a Termodecomposição do P/PTC 5 - Traço 1	163
Resultados Obtidos para a Termodecomposição do P/PTC 5- Traço 2	167

	pag.
Comentários sobre a Aplicação do Método aos Compos	
tos P/PTC 3 e P/PTC 5	171
BIBLIOGRAFIA	174
APÊNDICE I	188
APÊNDICE II	193
APÊNDICE III	197
APÊNDICE IV	200

OBJETIVOS DO TRABALHO

O presente trabalho tem por objetivo principal, a obtenção de novos compostos poliméricos com boa estabilidade térmica, os quais possam trazer benefícios à indústria de um modo geral.

Na busca deste objetivo, realizamos a síntese, via catálise por transferência de fase, de alguns polímeros por condensação. Estes compostos foram identificados preliminarmente por intermédio de análise elementar, espectroscopia de i.v. e espectrometria de massas. Por suas características estruturais: poli-(sulfonamidas) [P/PTC 1, P/PTC 2, P/PTC 3]; poli(éster) [P/PTC 4]; poli(sulfona-éter) [P/PTC 5] e poli(éter) [P/PTC 6], seria de esperar uma boa resposta quanto às suas resistências ao efeito do calor.

Com a finalidade de se comprovar tais comportamentos, os compostos foram sujeitos aos estudos de suas características de estabilidade térmica por termogravimetria. Feitos os estudos de observação sobre as faixas de temperaturas onde ocorrem as primeiras decomposições térmicas, procurou-se complementar estas pesquisas no sentido de estudar a cinética de termodegradação dos citados polímeros.

Num reconhecimento das limitações atuais da análise cinética a alguns tipos de curvas termogravimétricas, procuramos realizar o possível, dentro das características que nos foram favoráveis.

PARTE (I)

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO
DE POLÍMEROS TERMORRESISTENTES

CATÁLISE POR TRANSFERÊNCIA DE FASE

1- INTRODUÇÃO

Em um estudo mais elementar sobre uma dada reação química, dois princípios básicos se impõem sob o controle da dinâmica reacional: (1º) O reagente e o substrato necessitam se encontrar, isto é, deve haver um choque íntimo e efetivo, para que se possa pensar na transformação destes, em novas substâncias; (2º) O encontro reacional requer um valor de energia cinética mínimo [específico para cada sistema reacional] para desencadear o processo de transformação química.

Diante destas condições anteriores, algumas reações se mostram impotentes, gerando dificuldades que vão desde um baixo rendimento reacional [contornável muitas vezes pelo uso de temperaturas e pressões mais enérgicas], até a total inviabilidade do processo [decorrente de fatores como meio reacional (solventes) que impedem a observância do primeiro princípio citado].

O aparecimento e introdução de catalisadores metálicos e de solventes dipolares apróticos⁽¹⁾ [ex: dimetilsulfóxido - DMSO; dimetilformamida - DMF; hexametilfosforotriamida - HMPT] em algumas reações de baixo rendimento, veio solucionar parcialmente alguns problemas. Lamentavelmente, em decorrência de seus altos custos, da dificuldade de regeneração e da pouca facilidade de separação a partir dos produtos finais, estes novos sistemas tornaram-se (em pouco tempo) pouco atrativos quanto ao seu emprego, não obstante sua conhecida eficácia.

Com o surgimento dos sais quaternários [amônio e fosfônio , principalmente] e particularmente com os estudos desenvolvidos por Makosza⁽²⁾, Brandström⁽³⁾ e Starks⁽⁴⁾, sobre suas aplicações em resoluções de problemas preparativos, tanto industriais quanto laboratoriais, nasce uma nova e profícua etapa na Química Orgânica. Esta etapa, em curto tempo, se propagou para as outras áreas da Química e tem-se constituído até hoje, como um dos métodos de síntese mais versáteis dos últimos anos. Esta nova técnica foi denominada por Starks⁽³⁾ como: "Catálise por Transferência de Fase" - ou C.T.F. (em inglês - Phase Transfer Catalysis - P.T.C.).

2. OS PRINCÍPIOS DA CATÁLISE POR TRANSFERÊNCIA DE FASE

A Catálise por Transferência de Fase é basicamente um método que consiste na reação de substâncias parcialmente localizadas em meio aquoso (reagente) e parcialmente em meio orgânico (substrato), na presença de um sal catalisador ônio (amônio ou fosfônio)⁽⁶⁾. Este tipo de catálise é também conhecida por: catálise líquido/líquido. Os estudos mais recentes incluem o emprego de éteres coroa⁽⁷⁾ e criptatos⁽⁸⁾, caracterizando um processo catalítico que também é conhecido por: catálise sólido/líquido.

As vantagens apresentadas por estes tipos de catalisadores podem ser resumidas como segue:

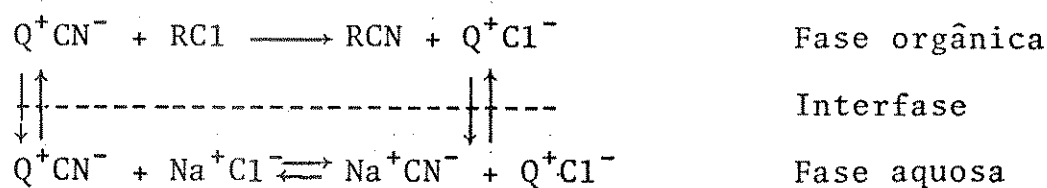
- economia; comparada com os solventes apróticos anidros (muito mais caros)
- tempo de reação mais curto e/ou temperaturas mais baixas

- uso de NaOH aq., em lugar de alcóxidos de metais alcalinos
- desenvolvimento de reações que não ocorrem em outro meio
- modificação da seletividade e da relação do produto, com aumento no rendimento por supressão de reações laterais

2.1. Fundamentos do Mecanismo da Catálise por Transferência de Fase

A expressão "Catálise por Transferência de Fase", introduzida por Starks⁽⁵⁾ em 1971, descreve as reações entre compostos orgânicos (substratos) e ânions inorgânicos e/ou orgânicos (reagentes). Os compostos orgânicos em geral, estão localizados em solventes não polares, enquanto os ânions, estão em geral sob a forma de sais dissociados de sódio ou potássio e são dissolvidos em meio aquoso. A não miscibilidade dos dois sistemas acima, mantém em separado o reagente e o substrato. O encontro reacional é possível com o emprego de pequenas quantidades de um agente, o qual transfere o reagente através da interfase, de uma fase para outra, possibilitando o início da reação. O agente de Transferência de Fase não é consumido, mas continua atuando na sua função transportadora, fase a fase, repetidamente, dentro do máximo de suas potencialidades. Tomando-se como exemplo ilustrativo a reação de substituição nucleofílica a seguir, pode-se entender os passos principais envolvidos num mecanismo reacional que utiliza a Catálise por Transferência de Fase.

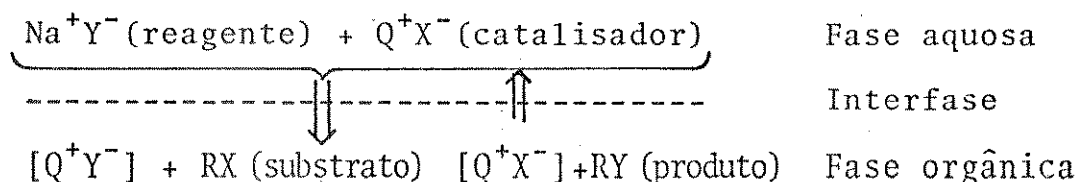
ESQUEMA 1



O esquema 1 acima, representa a conversão catalítica de 1-cloro-octano em 1-ciano-octano. Q^+ , representa o sal ônio catalisador.

Outra maneira genérica de representar uma reação de substituição nucleofílica é dada a seguir:

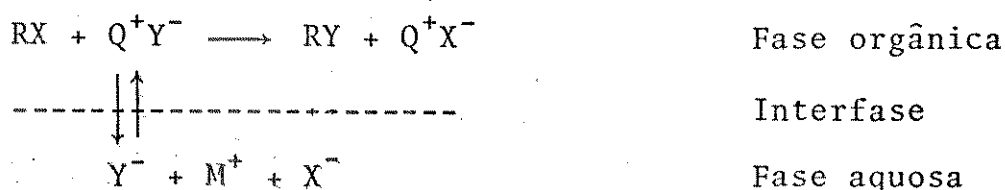
ESQUEMA 2



onde Q^+ é um sal ônio e Y^- é um ânion mais lipofílico que X^-

O cátion catalisador Q^+ , migra com o ânion Y^- da fase aquosa para a fase orgânica, onde o par iônico formado, fracamente solvatado, sofre reação posterior mais rápida. Logo após, Q^+ retorna à fase aquosa juntamente com o ânion X^- . Este mecanismo propõe um caráter de partição do catalisador entre as duas fases. Nesta proposta de mecanismo, a eficiência do catalisador de transferência de fase está diretamente relacionada a sua solubilidade na fase orgânica, fato amplamente apoiado por pesquisadores como Landini⁽⁹⁾ e Herriott⁽¹⁰⁾. Mais recentemente, Montanari⁽¹¹⁾ e col., apresentaram um esquema modificado alternativo, onde destacam que a eletroneutralidade das fases, é simplesmente mantida às custas do transporte de íons.

ESQUEMA MODIFICADO DE MONTANARI E COL.



Segundo Gordon⁽¹²⁾, não é possível fazer qualquer distinção entre os mecanismos propostos por Starks e Montanari, utilizando-se determinações cinéticas. Entretanto, com o emprego de membranas líquidas descritas por Landini⁽¹³⁾ ou de indicadores, segundo Brandström⁽¹⁴⁾, tem sido demonstrado que, a troca iônica ocorre na interface sem o transporte concomitante do cátion quaternário Q^+ , particularmente no caso de catalisadores completamente insolúveis na fase aquosa. Uma série de testes têm demonstrado que a reação tem lugar na fase orgânica, e este fato governa o processo como um todo.

As constantes de velocidade observadas, dependem linearmente da concentração do catalisador na fase orgânica e são expressas por:

$$\begin{aligned} \text{vel} &= K_{\text{obs.}} [\text{RX}] \\ K_{\text{obs.}} &= K[Q^+Y^-] (\text{fase orgânica}) \end{aligned}$$

Os dados cinéticos incluem a possibilidade da reação ocorrer em fase micelar⁽¹⁵⁾.

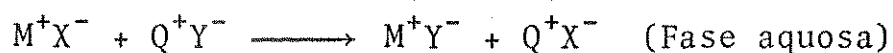
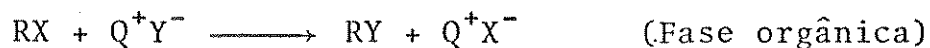
2.2. Fatores que Interferem no Mecanismo da Catálise por Transferência de Fase

Além das características e do modo de atuação dos catalisadores de transferência de fase, que será objeto de uma atenção especial mais adiante, outros fatores podem ser decisivos para o sucesso deste tipo de reação, entre os quais destacamos:

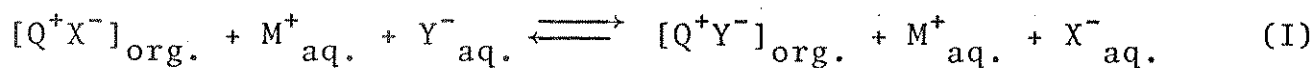
2.2.1. A partição dos ânions e/ou pares de íons entre as fases orgânica e aquosa.

Tomando-se como exemplo ilustrativo o esquema 3 a seguir, temos:

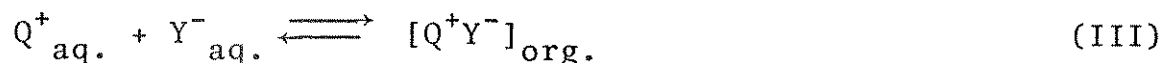
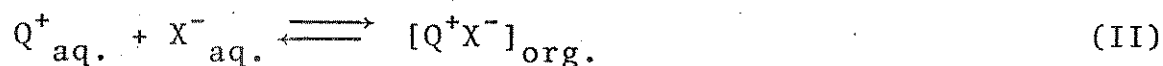
ESQUEMA 3



podemos representar o equilíbrio da extração por:



o qual por sua vez, é fornecido pelos equilíbrios abaixo:



A partir destas expressões, é possível escrever os valores de duas constantes de extração estequiométricas (E_{QX} e E_{QY}), uma para cada ânion $[X^-]$ e $[Y^-]$, envolvidos nas transferências entre as fases, e dados por:

$$E_{QX} = \frac{[Q^+X^-]_{\text{org.}}}{[Q^+]_{\text{aq.}} [X^-]_{\text{aq.}}} \quad (\text{IV})$$

$$E_{QY} = \frac{[Q^+Y^-]_{org.}}{[Q^+]_{aq.} [Y^-]_{aq.}} \quad (V)$$

Como se observa, os equilíbrios de extração representados em (IV) e (V), devem ser influenciados pelas concentrações estequiométricas dos cátions e ânions na fase aquosa. Além disso, eles dependem de outros fatores como:

- (a) do grau de associação e dissociação dos pares iônicos nas fases orgânica e aquosa;
- (b) do pH da fase aquosa, que é responsável pela concentração de Q^+ , caso este se apresente sob a forma de uma base protonada HB^+ ;
- (c) da possível formação de íons associados tais como $Q^+HX_2^-$ na fase orgânica.

Pode-se ter uma idéia detalhada dos aspectos quantitativos destes fatores, no trabalho de Brandström⁽¹⁴⁾.

2.2.2. Influência do ânion

A viabilidade de extração de um sal quaternário de uma fase aquosa para uma fase orgânica, é particularmente dependente da natureza do ânion participante. Este efeito está intrinsecamente relacionado a inúmeros fatores, entre os quais: a esfera de hidratação, a eletronegatividade, o volume e a estrutura. Gordon⁽¹²⁾, apresenta vários estudos sobre os coeficientes de seletividade de alguns ânions, medidos em vários solventes, sob a influência de cátions quaternários.

2.2.3. Influência do solvente orgânico

Alguns processos de Catálise por Transferência de Fase, são conduzidos em ausência de solventes, como a reação de formação de um éster descrita por Hennis⁽¹⁶⁾, onde o sal carboxilato sólido reage na presença de uma mistura de um haleto alcalino e uma pequena quantidade de amina terciária. Entretanto, existe um número muito maior de processos de transferência de fase, onde a presença do solvente é reconhecidamente importante.

Um solvente ideal para tais processos deve ser aprótico e imiscível com a água, a fim de evitar fortes interações com os pares iônicos e conseqüentemente, provocar um enfraquecimento em suas reatividades. Por outro lado, é imperativo que este solvente seja estável quimicamente, sob as condições em que ocorre a reação.

Em processos onde ocorre a Catálise por Transferência de Fase, envolvendo sistemas sólido/líquido, os solventes mais comumente empregados são: benzeno (e outros hidrocarbonetos), diclorometano, clorofórmio (além de outros hidrocarbonetos clorados) e acetonitrila. Algumas restrições são apontadas por Makosza⁽¹⁷⁾, Herriott⁽¹⁸⁾ e Holmberg⁽¹⁹⁾.

Em processos de transferência de fase, envolvendo sistemas líquido/líquido, os hidrocarbonetos simples e os hidrocarbonetos clorados, novamente têm papéis destacados, em virtude principalmente das suas imiscibilidades com a água, como é destacado no estudo feito por Brandström⁽¹⁴⁾.

2.2.4. O efeito salino

As constantes de extração anteriormente citadas, são normalmente estabelecidas, considerando-se constante a força iônica da fase aquosa. No entanto, como ao longo da reação a concentração dos sais inorgânicos aumenta, observa-se um efeito salino dado pela transferência de sais orgânicos vindos da fase aquosa para a fase orgânica⁽²¹⁾. Como consequência, isto leva a um coeficiente de partição desfavorável, com relação à fase orgânica.

2.2.5. O efeito da água

Embora carecendo de um estudo mais profundo a respeito do seu envolvimento nos sistemas onde ocorre uma Catálise por Transferência de Fase, as pesquisas têm revelado que a água desempenha um papel importante nestas reações, pelo fato de que pequenas quantidades de água são também transportadas à fase orgânica. A necessidade de sua presença na formação de cianoformatos, descrita por Childs⁽²²⁾, assim como a indiferença desta mesma presença na formação de nitrilos, descrita por Zubrick⁽²³⁾, demonstram a existência de uma lacuna a ser preenchida neste campo.

O fenômeno da solvatação do par iônico pela água, certamente produz um estado de competição, criando dificuldades ou gerando facilidades com relação à velocidade do transporte de íons na interface do sistema⁽²⁴⁾.

2.3. Os Catalisadores de Transferência de Fase

Em linhas gerais, o fenômeno da Catálise por Transferência

de Fase, pode ocorrer em circunstâncias variadas quanto às fases envolvidas. Por isso, é conveniente subdividirmos o estudo deste fenômeno responsável por múltiplas aplicações, segundo os sistemas envolvidos no processo, que podem ser classificados em: sistemas líquido/líquido; sistemas sólido/líquido e sistemas gás/sólido.

A escolha de um ou outro destes sistemas, obedece à conveniência e ao limite de aplicabilidade de cada catalisador escolhido.

2.3.1. Os sais quaternários

Um grande número de reações envolvendo o emprego de catalisadores de transferência de fase, ocorre em sistemas líquido/líquido. Neste caso, predomina a utilização dos sais quaternários, que servem para transportar ânions - Q^+X^- . Em princípio, qualquer cátion lipofílico, mas não eletrofílico, pode atuar como catalisador de transferência de fase. As características de lipofilicidade são próprias dos cátions do tipo ônio[tetraalquilamônio - T.A.A.; tetraalquilsulfônio - T.A.P. e triálquilsulfônio - T.A.S.], particularmente naqueles em que os grupos substituintes em torno do centro ônio, se apresentam suficientemente volumosos⁽²⁵⁾. Em geral, respeitado certo limite (aproximadamente entre 16 e 20 átomos), quanto maior o número de átomos de carbono presentes nos grupos substituintes, mais efetiva é a sua ação catalítica. Por exemplo, grupos substituintes do tipo $[C_4H_9]$ são mais eficientes que os $[CH_3]$. Herriott e Picker⁽²⁶⁾, estudando a atividade catalítica em detalhes, estabeleceram dois fatores que favorecem a eficiência catalítica de um cátion: um número suficiente de átomos de carbono (alta lipofilicidade) e uma

disposição suficientemente simétrica destes átomos de carbono ao redor do heteroátomo central. Por exemplo, na reação do benzenotionato com o 1-bromo-octano,



observa-se que o iodeto de tetrabutílamônio $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+\text{I}^-]$, é muito mais efetivo como catalisador, do que o brometo de hexadeciltrimetilamônio $[\text{n-C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-]$, embora o número de átomos de carbono em ambos seja similar.

A variação mais importante relacionada ao heteroátomo do cátion catalisador, é a estabilidade química do sal. Os sais de fósfonio são geralmente muito mais estáveis do que os correspondentes sais de amônio (acima de 150-170°C), quando associados com ânions tais como Cl^- , Br^- ou CN^- (27).

Por outro lado, os sais de amônio perdem a sua reatividade quando aquecidos a 110-120°C. Embora a maioria das reações que ocorrem sob condições de transferência de fase, situem suas temperaturas abaixo de 110°C, este fato é significativo em reações que requererem longos períodos de tempo ou altas temperaturas. Em compensação, os sais de fosfônio são severamente afetados por OH^- , dando irreversivelmente os correspondentes fosfinóxidos à temperatura de 50°C ou acima (28,29,30,31).

Não obstante sejam os sais de amônio e fosfônio, os mais genericamente empregados nas reações de Catálise por Transferência de Fase, alguns sais de arsônio (32) foram empregados como alternativa ao uso dos sais de fosfônio. Alguns sais de sulfônio, foram estuda-

dos quanto ao seu emprego como catalisadores, devido as suas relativas estabilidades em solventes polares apróticos⁽³³⁾. Mais recentemente, revelou-se que estes sais de sulfônio são rapidamente decompostos a sulfetos quando dissolvidos em solventes apróticos apolares^(34,35).

Reeves e col., publicaram exemplos de reações catalisadas por aminas terciárias, tais como: formação de nitrilos⁽³⁶⁾, formação de tiocianato⁽³⁷⁾, alquilação e formação de carbonio⁽³⁸⁾. Estas reações certamente foram catalisadas por íons quaternários amônio gerados "in situ". Nestas reações, são utilizados sais do tipo iodeto de sódio que atuam como co-catalisadores.

Em geral, muitas das atividades catalíticas atribuídas a aminas terciárias tem sido demonstradas serem (ou provavelmente são) resultantes da formação de sais ônio "in situ".

RELAÇÃO DE ALGUNS CATALISADORES ÔNIO MAIS EMPREGADOS

1- Cloreto de benziltriethylamônio	$C_6H_5-CH_2-N^+-(C_2H_5)_3Cl^-$
2- Cloreto de benziltrifenilfosfônio	$C_6H_5-CH_2-P^+-(C_6H_5)_3Cl^-$
3- Sulfato ácido de tetrabutylamônio	$(C_4H_9)_4-N^+HSO_4^-$
4- Brometo de tetrafenilfosfônio	$(C_6H_5)_4-P^+Br^-$
5- Iodeto de tetrabutylamônio	$(C_4H_9)_4-N^+I^-$

2.3.2. Os éteres coroa

O método clássico da Catálise por Transferência de Fase, descrito anteriormente, requer, além do sal catalisador ônio, a presença de um sistema bifásico água/solvente orgânico. Neste caso, o ca-

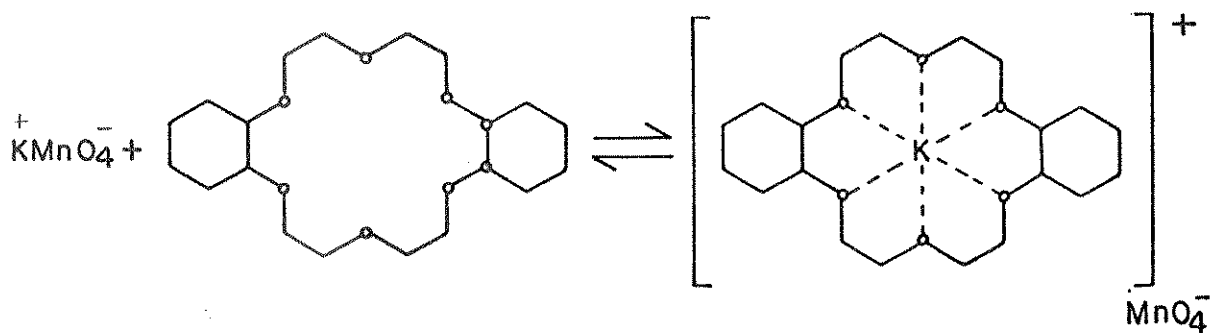
talizador em geral extrai certa quantidade de água (quase desprezível) para a fase orgânica, especialmente em decorrência da esfera de solvatação do íon empregado.

Esta quantidade de água, variável e característica de cada cátion, poderá em determinadas situações, afetar a reação, resultando em efeitos laterais indesejáveis, embora se conheçam técnicas especiais que visam contornar este problema⁽³⁹⁾. O descobrimento dos éteres coroa por Pederson⁽⁴⁰⁾, trouxe para a Química Orgânica uma inovação significativa.

Os éteres coroa, são poliéteres macrocíclicos e portanto sistemas não portadores de cargas iônicas, que têm a propriedade de aprisionarem uma certa variedade de espécies catiônicas⁽⁴¹⁾. Entre estas espécies, estão cátions de metais alcalinos, cátions de metais alcalinos-terrosos e íons amônio⁽⁴²⁾.

A primeira demonstração feita com clareza do emprego dos éteres coroa, foi realizada por Sam e Simmons⁽⁴³⁾, ao solubilizarem KMnO_4 em uma solução benzênica com a presença de um éter coroa e utilizarem este reagente em uma grande variedade de processos oxidativos, como mostra o esquema 4 a seguir:

ESQUEMA 4



A grande diferença, entre o emprego dos éteres coroa e os sais quaternários ônio, está na formação de um sistema bifásico sólido/líquido, obtido com os primeiros.

Neste novo sistema, o substrato é dissolvido em um solvente orgânico, cuja solução é posteriormente colocada em contacto com o reagente sólido.

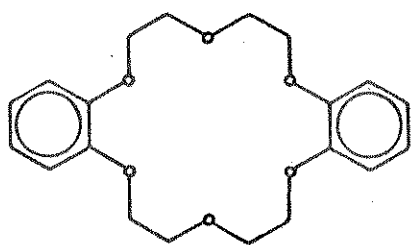
O éter coroa é então adicionado e assim forma um complexo com o sal reagente. O par iônico do cátion complexado é em seguida solubilizado na fase orgânica para em seguida se processar a reação.

Alguns aspectos devem ser levados em consideração para a obtenção do sucesso no emprego dos éteres coroa em catálise sólido/líquido:

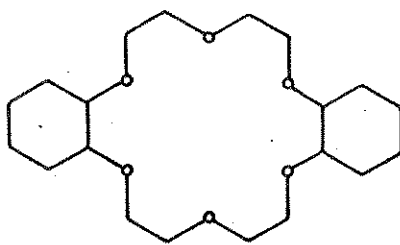
(a) o éter coroa deve ser capaz de formar um complexo com o sal reagente sólido. Neste caso o éter coroa intervém sobre a energia do retículo cristalino do sólido reagente;

(b) o complexo éter coroa-sal complexado formado, precisa ser solúvel no meio reacional empregado.

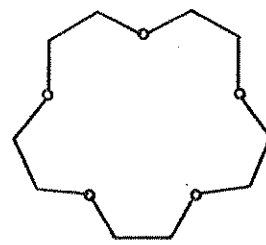
A seguir damos a representação de alguns éteres coroa mais empregados em síntese:



Dibenzo-18-coroa-6



Diciclohexil-18-coroa-6



15-coroa-5

2.3.3. Os criptatos

Lehn e col.⁽⁴⁴⁾, prepararam uma variedade de aminoéteres ma crocíclicos, cuja semelhança com os éteres coroa e com as amins bi cíclicas preparadas por Simmons⁽⁴⁵⁾ é apenas aparente. Estes siste-
mas catalisadores, também desprovidos de carga iônica, são denomina-
dos genericamente de criptatos. Na realidade, os criptatos combinam
as propriedades apresentadas pelos éteres coroa e pelas amins bicí-
clicas de Simmons, no sentido de que podem enclausurar espécies ca-
tiônicas em suas cavidades. O fato dos criptatos serem menos exten-
sivamente empregados, retrata apenas o fato de que eles apresentam
um custo elevado por serem de difícil preparação.

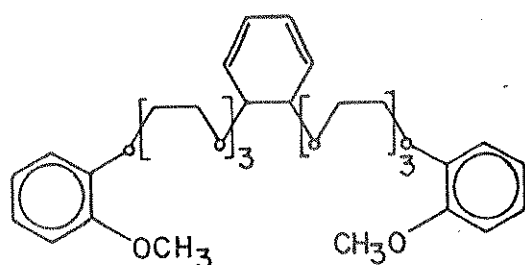
Os criptatos podem ser empregados tanto em sistemas líquido/
líquido, quanto em sistemas sólido/líquido, embora exista pouca li-
teratura específica sobre o seu emprego em catálise. Dados cinéti-
cos recentes⁽⁴⁶⁾, confirmam que, sob condições de Catálise por Trans-
ferência de Fase, de um modo geral, os criptatos são mais ativos co-
mo catalisadores do que os sais quaternários ônio e os éteres coroa.
A seguir, apresentamos como exemplo a estrutura do criptato mais co-
nhecido, o [2.2.2.-criptato].



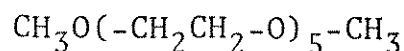
[2.2.2.]criptato

2.3.4. Outros tipos de catalisadores

Os poliéteres de cadeia aberta, também conhecidos por podatos⁽⁴⁷⁾, são empregados tanto como catalisadores em sistema homogêneos⁽⁴⁸⁾, quanto em condições de Catálise de Transferência de Fase⁽⁴⁹⁾. O processo de complexação apresentado por estas estruturas (ver figura abaixo), se processa mais rapidamente do que nos sistemas ácidos e ocorre via a formação de uma pseudo-cavidade, decorrente da flexibilidade conformacional destas estruturas.



Polietilenoglicol - PEG



Pentaetilenoglicol dimetil éter 6

Da mesma maneira que os éteres coroa, os podatos complexam cátions dos metais alcalinos e alcalinos terrosos mas a abertura do anel é acompanhada por um decréscimo significativo da constante de complexação. O fenômeno chamado de "Efeito Macrocíclico"⁽⁵⁰⁾ é explicado em termos de fatores de entropia conformacional. A reatividade dos podatos aumenta com o acréscimo da massa molecular⁽⁵¹⁾. Os compostos neutros, apresentando muitos "tentáculos", conhecidos por polipodatos⁽⁵⁰⁾, podem complexar cátions inorgânicos e agindo desta maneira como agentes de transferência de fase⁽⁴⁹⁾.

N-alquilfosforamidas com cadeias alquílicas de 15 átomos são satisfatoriamente empregadas como catalisadores de transferência de fase⁽⁵²⁾.

Óxidos de fósforo e enxofre interligados por um grupo metilênico, têm sido empregados também como catalisadores de transferência de fase⁽⁵³⁾, embora com uso restrito a algumas reações específicas como a alquilação de carbônions.

Sais cíclicos de fosfônio e arsônio, também se apresentam como alternativas para a catálise de transferência de fase⁽⁵⁴⁾.

Poliaminas⁽⁵⁵⁾, N-óxidos de aminas terciárias lipofílicas⁽⁵⁶⁾, sais de 2-alkuil-aminopiridínio⁽⁵⁷⁾, assim como derivados orgânicos de Ge, Sn, Pb e em particular o $(C_6H_{11})_3SrBr$ e o Bu_2SrCl_2 ⁽⁵⁸⁾, e mais recentemente os sais de poliguanidínio⁽⁵⁹⁾, quando complexados com ânions, são de interesse considerável, em virtude da possibilidade de modificação da reatividade catiônica.

Ultimamente, tem-se desenvolvido uma técnica de utilização de catalisadores de transferência de fase, introduzida por Regen⁽⁶⁰⁾ e chamada de Catálise Trifásica⁽⁶¹⁾. Nesta técnica, o catalisador é sustentado por uma matriz polimérica, geralmente o poliestireno reticulado com 1 a 2% de p-divinil-benzeno, e em alguns casos também emprega-se como suporte, a sílica.

Uma variação recente do processo tradicional de Catálise por Transferência de Fase, é a que ocorre em sistemas gás/sólido⁽⁶²⁾.

Nesta técnica, uma corrente contínua de um substrato gasoso, é levada a atravessar uma camada fina de um sal reagente, misturado a um catalisador termicamente estável. Via de regra, utiliza-se um sal fosfônio como catalisador, suportado por sílica-gel⁽⁶³⁾. Esta técnica já foi empregada com sucesso na síntese de haletos e ésteres alquílicos ou ainda na troca de halogênios entre diferentes haletos alquílicos⁽⁶⁴⁾. Este tipo de catálise tem a vantagem de gerar produ-

tos puros diretamente, em virtude da ausência de solventes aquosos e orgânicos.

3. REAÇÕES FAVORECIDAS PELA CATÁLISE DE TRANSFERÊNCIA DE FASE

Alguns exemplos de reações, já há muito tempo conhecidas, de monst^{ram} inequivocamente que a Catálise por Transferência de Fase já era praticada sem no entanto ser classificada como tal. Wittig e col.⁽⁶⁵⁾, utilizaram em 1947 os cátions tetrametilamônio associados com os ânions tritil e fluoreto para produzirem alquilação em solução de álcool anidro. Semelhantemente Jarrouse⁽⁶⁶⁾ mostrou que o ciclohexanol e a fenilacet^{onitrila} podem ser alquilados em sistemas bifásicos, onde o efeito de sais quaternários amônio foram claramente reconhecidos. Sarret⁽⁶⁷⁾ relatou, na sua clássica síntese da cortisona que, tanto o Triton B quanto a base de Mannich derivados de um sal quaternário na presença de hidróxido, podem produzir igualmente bem o produto anelado. Maerker, Carmichael e Port⁽⁶⁸⁾, mostraram em 1960 que os sais de sódio dos ácidos graxos, podem ser alquilados pela e picloridina mais eficazmente, se a reação ocorre na presença de cloreto de benziltrimetilamônio. Um dos exemplos mais importantes, é o método reportado por Gibson e Hosking⁽⁶⁹⁾. Eles demonstraram que o permanganato de trifenilmetilarsônio, pode ser preparado, isolado e dissolvido em clorofórmio, constituindo-se um excelente agente oxidante. A partir do ano de 1970, desencadeou-se um vasto leque de aplicações nos mais variados campos da Química, particularmente na Química Orgânica, cujos exemplos mais gerais serão ordenados a se-

guir, sem um critério específico de maior ou menor importância.

3.1. Reações de Substituição

- (a) União do grupo alquila ao carbono⁽⁷⁰⁾, com destaque para: preparação de ciclo-propanos ativados por alquilação de derivados do ácido malônico com 1,2-dibromoetano⁽⁷¹⁾; alquilação de fosfonatos que podem ser utilizados na reação de Wittig-Horner⁽⁷²⁾; alquilação de cianometilfosfonotetrametildiamidas⁽⁷²⁾.
- (b) União do grupo alquila ao oxigênio com destaque para: esterificação de álcoois com sulfato de dimetila⁽⁷³⁾; obtenção de éteres fenólicos, com o método desenvolvido por McKillop⁽⁷⁴⁾; esterificação de ácidos carboxílicos^(75,76); alquilação de N-hidroxiftalimidas⁽⁷⁷⁾; reação de Darzens⁽⁷⁸⁾; esterificação de estrógenos com cloreto de sulfonila, conduzindo aos correspondentes sulfonatos⁽⁷⁹⁾.
- (c) União do grupo alquila ao N, com destaque para: alquilação do indol, carbazol, pirrol e fenotiazina⁽⁸⁰⁾.
- (d) União do grupo alquila ao S, com destaque para: preparação de sulfetos primários e secundários de dialquila e arilalquilas preparadas por Landini⁽⁸¹⁾; reação do íon tiofenolato com 1-bromooctano⁽⁸²⁾; obtenção de intermediários na síntese de aldeídos segundo Corey e Seebach⁽⁸³⁾; síntese de sulfonas⁽⁸⁴⁾.
- (e) Arilação de carbânions com nitrocompostos halogenados

aromáticos⁽⁸⁵⁾.

- (f) Substituição nucleofílica: preparação de álcoois com atividade óptica⁽⁸⁶⁾; preparação de diiodometano⁽⁸⁷⁾; transformação de halogenetos, tosilatos e mesilatos em nitrilas e tiocianatos⁽⁸⁸⁾; reação de tiocianatos alifáticos e aromáticos com carbônions⁽⁵⁾.

3.2. Reações de Adição do Diclorocarbeno

Adição de carbenos a indóis⁽⁸⁹⁾; adição de carbeno a furanos e a tiofenos⁽⁹⁰⁾; adição de carbeno a olefinas conjugadas⁽⁹¹⁾; adição de carbeno a sistemas aromáticos policíclicos^(92,93); adição de Michael ao ânion triclorometila⁽⁹⁴⁾; adição de 2-clorocarbeno aos álcoois alílicos⁽⁹⁵⁾; adição de diclorocarbeno a fenóis ou reação de Reimer-Tiemann⁽⁹⁶⁾; adição de carbeno a iminas⁽⁹⁷⁾; adição de carbeno a aminas primárias ou síntese de isonitrilas⁽⁹⁸⁾; adição de diclorocarbeno a olefinas simples⁽⁹⁹⁾; também se observa semelhantemente a adição de dibromocarbeno a indóis⁽⁸⁹⁾ e a adição de dibromocarbeno a aceptores de Michael⁽¹⁰⁰⁾.

3.3. Reações de Eliminação

(a) Eliminação- α

Preparação de dihalogenocarbenos⁽¹⁰¹⁾; preparação de derivados do dihalociclopropano⁽⁹⁹⁾; preparação de compostos de feniltrihalometilmercúrio⁽¹⁰²⁾; preparação de aziridinas⁽¹⁰³⁾; reação de isonitrilas segundo Hofmann

(104); obtenção de alquilidenocarbenos^(105,106); obtenção de compostos de vinilidenociclopropanos⁽¹⁰⁷⁾; síntese do ácido amiglático por Merz⁽¹⁰⁸⁾.

(b) Eliminação β

Deshalogenação de dibromoalcanos vinílicos⁽¹⁰⁹⁾; dehidrohalogenação de halogenetos de β -feniletila⁽¹¹⁰⁾.

3.4. Reações de Oxidação

Oxidação do cis-cicloocteno a cis-ciclo-1,2,-octanodiol⁽¹¹¹⁾; preparação do orto-diacetilbenzeno⁽¹¹²⁾; oxidação de álcoois e aminas com hipoclorito⁽¹¹³⁾; oxidação de biperonal a ácido biperonílico⁽¹¹⁴⁾; oxidação de derivados benzênicos⁽¹¹⁵⁾; oxidação de brometos a compostos carbonílicos^(116,117); fosforilação de aminas⁽¹¹⁸⁾; oxidação de alcenos terminais⁽¹¹⁹⁾.

3.5. Reações de Redução

Preparação de soluções de diborano segundo Brandström⁽¹²⁰⁾; redução de iodetos de alquila a hidrocarbonetos⁽¹²¹⁾; redução de compostos orgânicos de enxofre com ácido formamindisulfínico⁽¹²²⁾.

3.6. Reações dos Ilídios

Reação de Wittig^(123,124,125); reação de Wittg-Emmons-Horner⁽¹²⁶⁻¹²⁹⁾.

3.7. Reação de Condensação Aldólica^(130,131)

3.8. Reação de Condensação Aciloínica^(132,133)

3.9. Reação de Compostos Ciclopropílicos e Oxiranos^(134,135)

3.10. Reação de Troca de Deutério⁽¹³⁶⁾

3.11. Síntese de Polímeros

A síntese de polímeros via Catálise por Transferência de Fase, se constitui numa das reações mais importantes de interesse industrial. A síntese de policarbonatos⁽¹³⁷⁾, obtidos a partir do 2,2(4,4'-dihidroxi-difenil)-propano, conhecido comercialmente por Bisfenol A, é um dos mais antigos exemplos deste tipo de catálise.

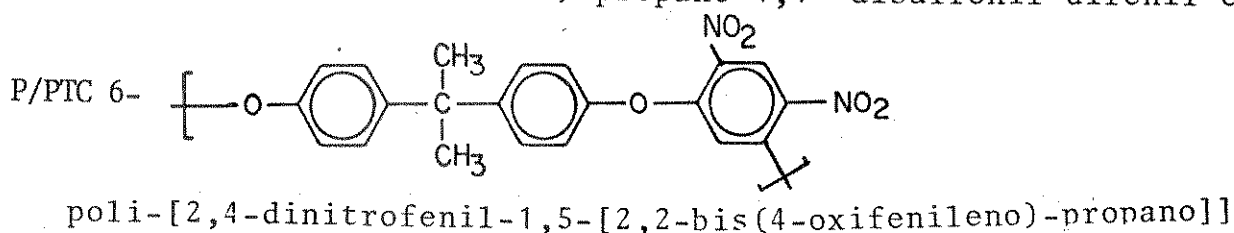
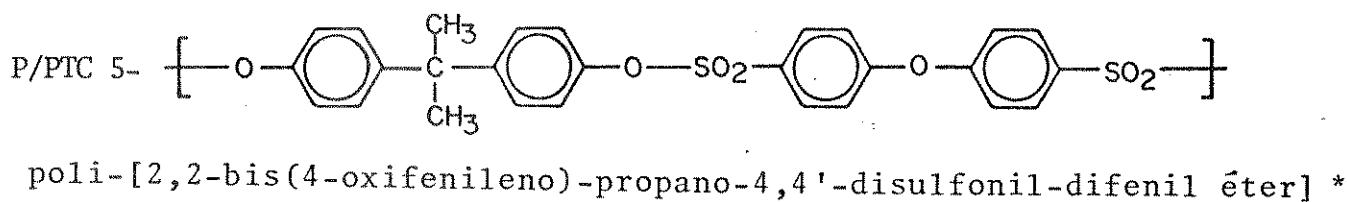
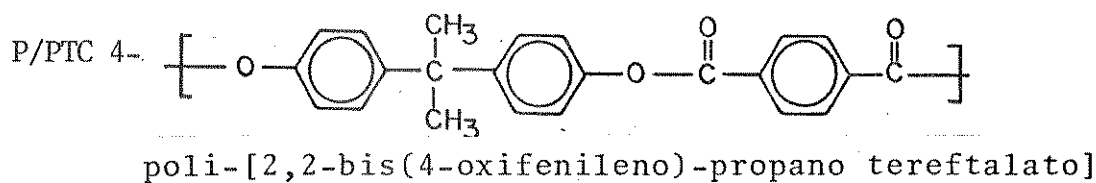
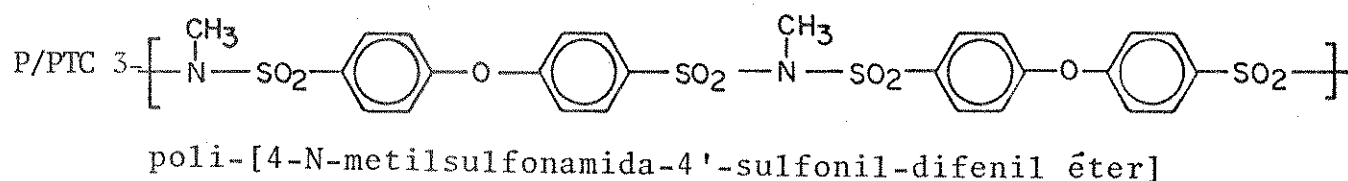
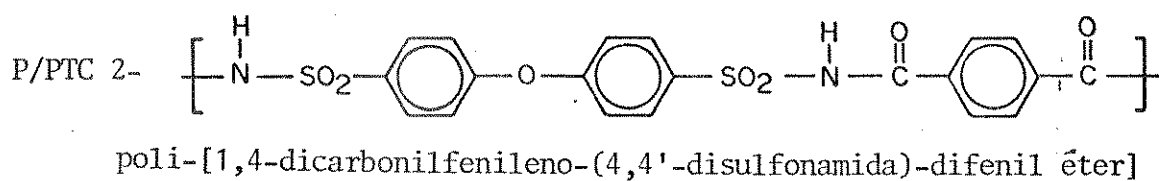
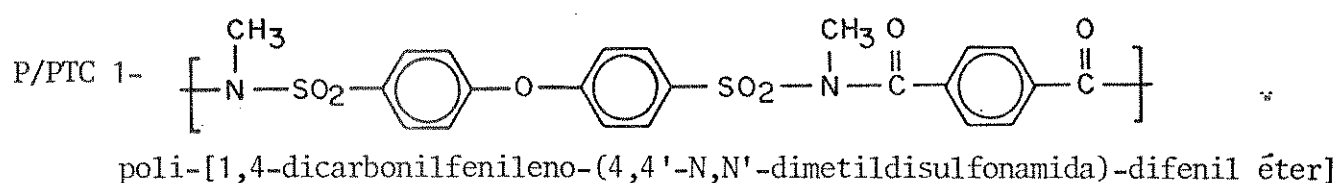
Alguns exemplos de polimerização por adição aniônica, são reportados por Boileau, Kaempf e Schüe⁽¹³⁸⁻¹⁴²⁾, cujo efeito catalisador é proporcionado pelo emprego de criptatos, onde se incluem os seguintes monômeros: óxido de etileno, sulfeto de propileno, sulfeto de isobutileno, isopreno, metacrilato de metila, hexametiltrisiloxano, E-caprolactona, estireno, α -metilestireno, 1,1-difeniletileno e β -propiolactona. Além dos exemplos citados, mais recentemente podemos considerar: modificações químicas de polímeros halogenados⁽¹⁴³⁾, a síntese catalisada de copolímeros de bloco⁽¹⁴⁴⁾, a síntese catalisada de poli(étereshidroxilados)⁽¹⁴⁵⁾, a síntese de alguns polímeros de condensação⁽¹⁴⁶⁾, a síntese de poli(ésteres)⁽¹⁴⁷⁾ e a síntese de poli(tioéteres)⁽¹⁴⁸⁾. Togle e col.⁽¹⁴⁹⁾ realizaram a síntese

do poli[2,2-propano-bis(4-fenil-tiocarbonato)] em presença de vários catalisadores ônio e éteres coroa.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. Preparação dos Produtos

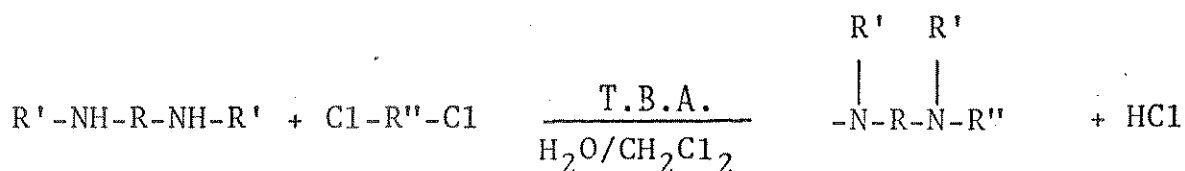
Foram preparados seis polímeros, cujas estruturas e nomenclaturas podem ser assim representadas:



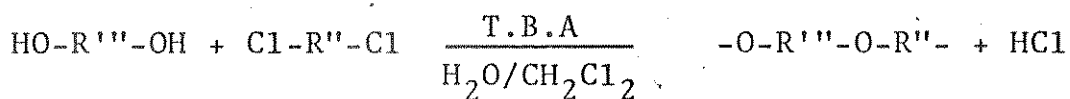
* Mathias, L.J., J. Macromol. Sci.-Chem., A15(5), 853 (1981).

O simbolismo empregado para representar cada unidade polimérica, dado por P/PTCx, corresponde a uma sigla de identificação adotada durante o transcurso do presente trabalho e corresponde à expressão: polímero, obtido por catálise de transferência de fase (do original em inglês: Phase Transfer Catalysis ou simplesmente P.T.C.) e onde x dá o número de ordem de cada estrutura.

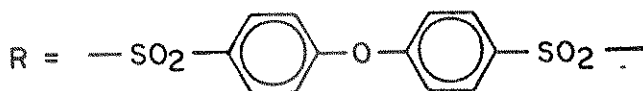
As reações envolvidas na obtenção de cada uma das unidades poliméricas acima representadas, podem ser dadas genericamente por:



ou



onde:



T.B.A. = sulfato ácido de tetrabutylamônio

e

R'	R''	R'''	Sistema
CH ₃			P/PTC1
H			P/PTC2
CH ₃	R		P/PTC3
			P/PTC4
	R		P/PTC5
			P/PTC6

A preparação do 4,4'-diclorosulfonildifenil éter
 $\text{Cl}-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{Cl}$, assim como dos seus deriva-
dos; o, 4,4'-diaminosulfonildifenil éter
 $\text{NH}_2-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{NH}_2$, e o, 4,4'-di-N-metilamino-
sulfonildifenil éter
 $\text{CH}_3\text{NHSO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{NHCH}_3$

foram obtidos, seguindo-se a proposta do trabalho de Suter⁽¹⁵⁰⁾.

O 1,3-dicloro-4,6;-dinitrobenzeno, foi obtido seguindo-se a proposta de Dann⁽¹⁵¹⁾. O bisfenol A [ou 2,2-bis(4, hidroxifenil)propano] empregado, foi produzido pela Merck e o sulfato ácido de tetrabutylamônio, pela Synecon-Chemicals AB.

Em todos os casos, as combinações entre reagentes e substratos, seguiram a relação de quantidades equimolares (0,01 mol) e com o emprego de 0,002 mol do catalisador. As quantidades de NaOH em todos os casos foi de 0,02 mol. Os reagentes e o NaOH foram dissolvidos em 30 ml de água, enquanto os substratos foram dissolvidos em 30 ml de diclorometano. Logo após a adição do catalisador, seguiu-se uma agitação constante com agitador magnético, durante 12 horas, à temperatura ambiente. Após lavagem com água para a eliminação de subprodutos iônicos e com benzeno para eliminação de substratos que não reagiram, os produtos foram secos em estufa a 105°C até peso constante, para em seguida serem analisados segundo os métodos comuns à disposição (análise elementar; i.v. e espectrometria de massa). Em decorrência de suas insolubilidades em solventes comuns, os compostos em apreço não puderam ser analisados pela espectroscopia de R.M.N.. Em todos os casos, verificou-se que os compostos em apreço não fundiram até 230°C.

4.2. Rendimentos dos Produtos Após Secagem em Estufa a 105°C

POLÍMERO	RENDIMENTO(%)
P/PTC 1	82
P/PTC 2	85
P/PTC 3	79
P/PTC 4	90
P/PTC 5	85
P/PTC 6	76

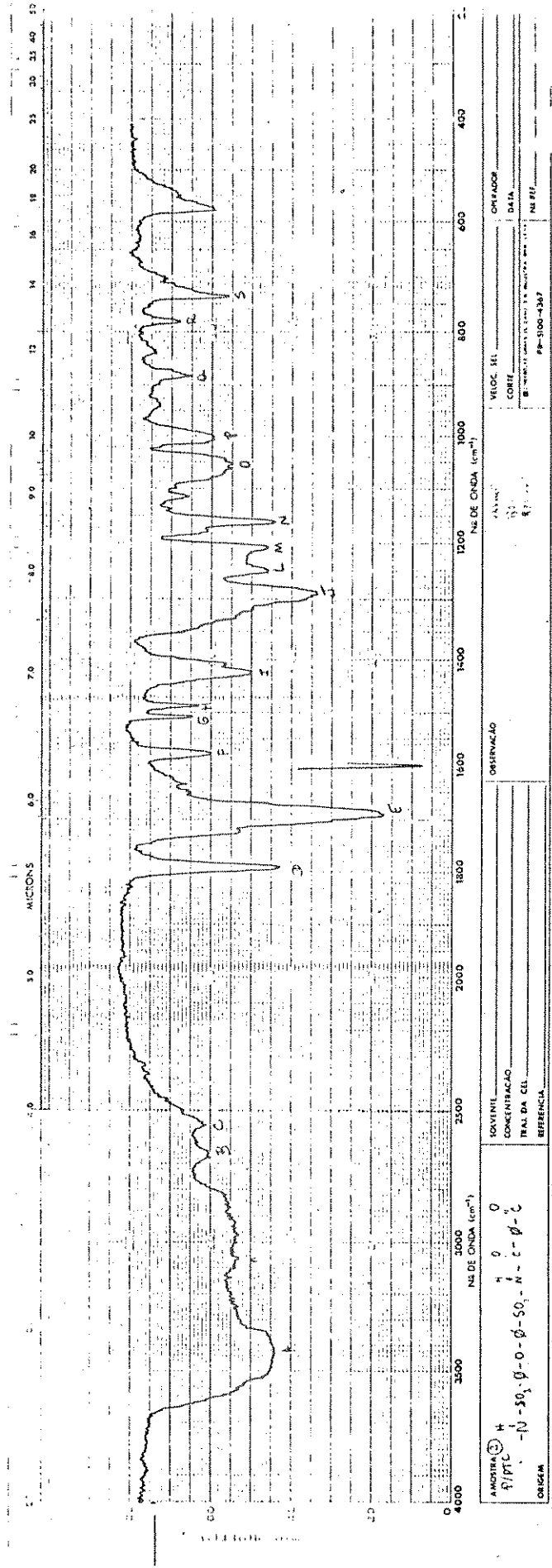
4.3. Resultados da Análise Elementar

(Estes resultados foram obtidos no laboratório de microanálise da Universidade de São Paulo)

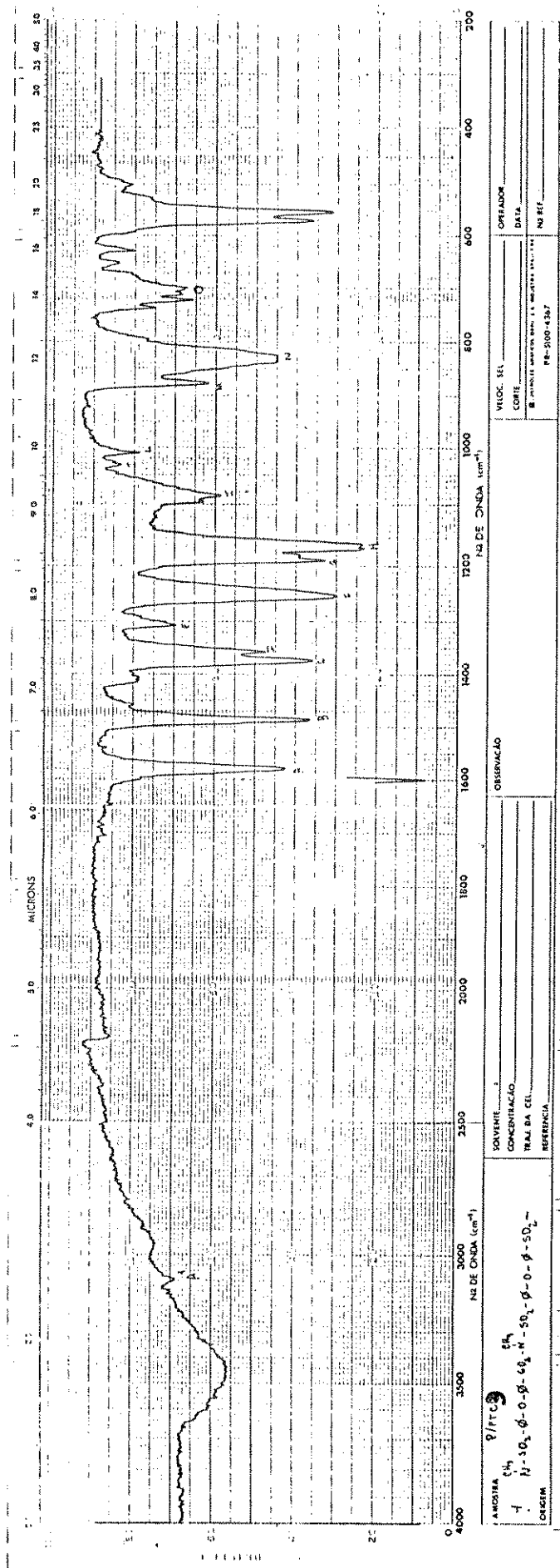
POLÍMERO	% C		% H		% N	
	calc.	obtido	calc.	obtido	calc.	obtido
P/PTC 1	54,12	51,80	3,69	4,44	5,74	6,65
P/PTC 2	56,3	55,88	3,28	3,68	6,5	6,3
P/PTC 3	47,73	48,90	3,38	4,07	4,28	4,84
P/PTC 4	77,09	72,63	5,02	4,95	--	--
P/PTC 5	62,06	59,7	4,21	4,23	--	--
P/PTC 6	64,28	62,68	4,08	4,17	7,14	6,66

4.4. Resultado da Espectroscopia no Infravermelho

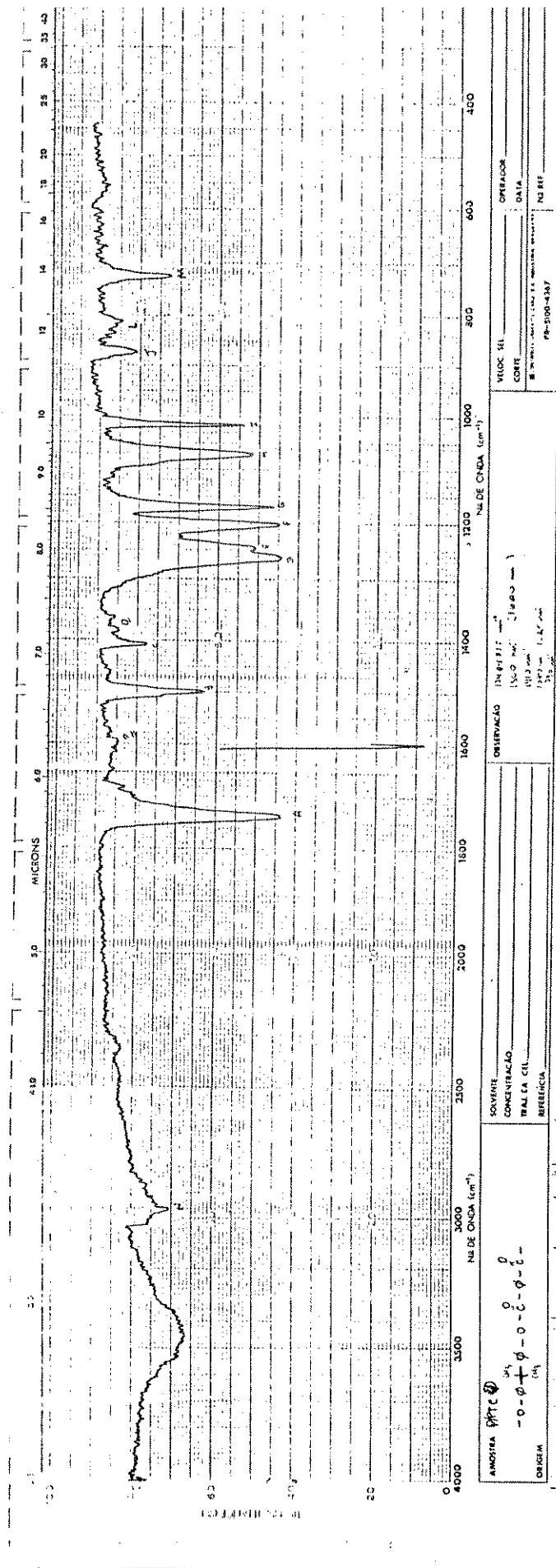
Na determinação das principais bandas de absorção na região do infravermelho, foi empregado um Espectrofotômetro 399 B da Perkin-Elmer. As amostras foram preparadas sob a forma de pastilhas, juntamente com KBr.



Comentário - A banda A entre (3350-3500 cm^{-1}) é provavelmente atribuída à $\nu_{\text{N-H}}$. A banda E em (1680 cm^{-1}) é provavelmente atribuída à presença da chamada banda I da amida. A banda II da amida poderá ser atribuída pela banda G (1510 cm^{-1}) ou por parte da banda F (em 1575 cm^{-1}). Parte da banda J em (1280 cm^{-1} - 1330 cm^{-1}) deve ser atribuída à ν_{SO_2} enquanto a banda O em (1050 cm^{-1}) provavelmente é atribuída à $\nu_{\text{S=O}}$. A banda Q em (882 cm^{-1}) deve ser atribuída à $\nu_{\text{S-O}}$ enquanto a banda S em (735 cm^{-1}) deve provavelmente ser atribuída à $\nu_{\text{C-S}}$. A banda L em (1250 cm^{-1}) é provavelmente atribuída à (ν_{ass}) C-O-C do grupo éter, enquanto a (ν_{S}) do mesmo grupo pode ser atribuída por parte da banda O. A banda F em (1575 cm^{-1}) é atribuída provavelmente ao grupo fenílico, cuja caracterização complementar pode ser dada ainda pela banda H em (1485 cm^{-1}) ou por parte da banda I em (1425 - 1410 cm^{-1}).



Comentário - As bandas A em (1580 cm^{-1}) e B em (1485 cm^{-1}) podem ser atribuídas ao núcleo fenílico. A existência de uma banda A em (3100 cm^{-1}) pode ser atribuída ao grupo aromático, referente à vibração C-H. A banda C em (1375 cm^{-1}) é provavelmente decorrente da vibração N-CH₃. A banda F em (1250 cm^{-1}) pode ser atribuída à vibração (ν_{ass}) da ligação C-O-C. As bandas J em (1035 cm^{-1}) e L em (1010 cm^{-1}), provavelmente são atribuídas à (ν_s) da mesma ligação C-O-C. A banda D em (1360 cm^{-1}) é provavelmente atribuída à ν_{SO_2} , da mesma maneira que a banda H em (1160 - 1170 cm^{-1}) ou a banda G em (1190 cm^{-1}), podem corresponder ainda à mesma ν_{SO_2} . A banda I em (1085 cm^{-1}) é provavelmente atribuída à $\nu_{\text{S=O}}$. A banda M em (875 cm^{-1}) pode ser atribuída à vibração $\nu_{\text{S-O}}$. As bandas N em (840 cm^{-1}) e O em (710 - 725 cm^{-1}) podem ser atribuídas à vibração $\nu_{\text{C-S}}$ ou também ao valor padrão do grupo aromático 1,4-dissubstituído.



Comentário - A banda A em (1740 - 1735 cm^{-1}) provavelmente é atribuída a $\nu_{\text{C=O}}$. A largura da banda pode ser devido a fragmentos residuais de grupos ácidos nas unidades terminais do polímero. O espectro apresenta ainda a banda B (1500 cm^{-1}) e algum vestígio em (1580 cm^{-1}) representado pela banda P, as quais provavelmente estão relacionadas ao grupo fenílico presente. As distorções no plano do anel fenílico da ligação C-H podem ser atribuídas às bandas G em (1170 cm^{-1}), H em (1070 cm^{-1}) e I em (1015 cm^{-1}). As distorções fora do plano do mesmo sistema podem ser atribuídas provavelmente pelas bandas em (820 - 800 cm^{-1}), bandas e . A banda N em (2960 cm^{-1}) está coerente com o padrão de (ν_{ass}) do grupo CH_3 . As bandas O em (1365 e 1385 cm^{-1}) provavelmente são atribuídas ao grupo dimetil geminal, as quais provavelmente devem contribuir para o alargamento da banda H em (1070 cm^{-1}).

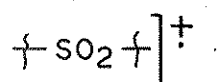
4.5. Resultados da Espectrometria de Massas⁽¹⁵³⁾

Na caracterização dos diversos sinais (m/Z), dos polímeros sintetizados neste trabalho, empregou-se o espectrômetro de massa VARIAN MAT 311A. Em todas as determinações foi empregada uma fonte de elétrons cuja energia foi igual a 70 e.v. Alguns dos picos anotados e que acreditamos sejam representativos para cada estrutura, estão relacionados a seguir.

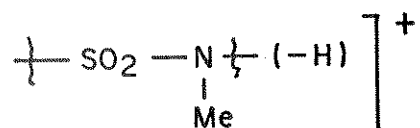
P/PTC 1 - (faixa de temperatura em que foi observado o espectro:
280-290°C)

O pico base foi anotado para o valor de $m/Z = 130$ um = (100%), com relação ao qual serão referidas as abundâncias relativas dos outros picos.

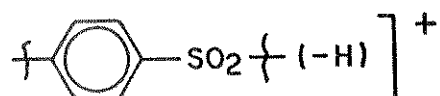
(a) O pico em $m/Z = 68$ um (ab.rel. = 3,60%) pode sugerir a ocorrência do grupo



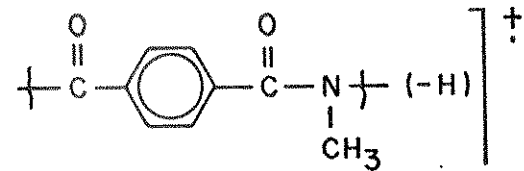
(b) O pico em $m/Z = 92$ um (ab.rel. = 4,66%) pode ser entendido como o representante do fragmento



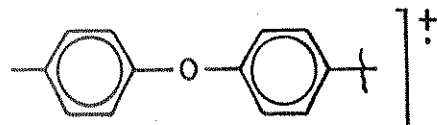
(c) O pico em $m/Z = 139$ um (ab.rel. = 9,99%), provavelmente representa o fragmento



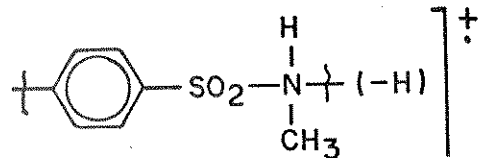
- (d) O pico em $m/Z = 160$ um (ab.rel. = 29,97%), provavelmente pode ser entendido como resultante do fragmento



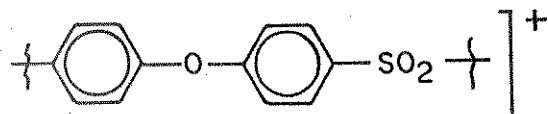
- (e) O pico em $m/Z = 168$ um (ab.rel. = 33,3%), pode ser interpretado como representante do fragmento



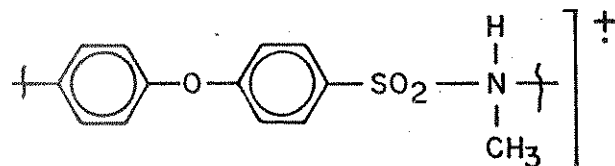
ou também do fragmento



- (f) O pico em $m/Z = 233$ um (ab.rel. = 1,83%), provavelmente representa o fragmento



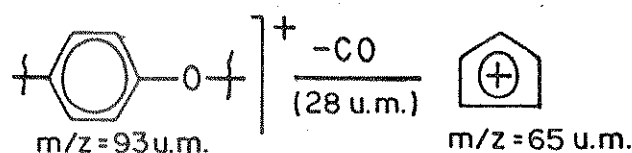
- (g) O pico em $m/Z = 263$ um (ab.rel. = 2,33%), possivelmente representa o fragmento



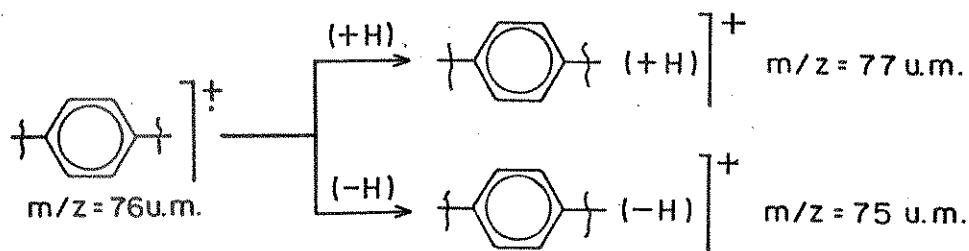
P/PTC 2 - (faixa de temperatura em que foi observado o espectro:
300-340°C)

O pico base foi anotado para o valor de $m/Z = 149$ u.m. = (100%), com relação ao qual serão referidas as abundâncias relativas dos outros picos.

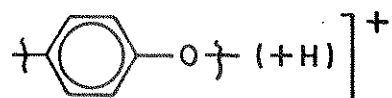
(a) O pico em $m/Z = 65$ u.m. (ab.rel. = 26.31%), provavelmente representa o seguinte rearranjo:



(b) Os picos em $m/Z = 75$ u.m. (ab.rel. = 7,36%); $m/Z = 76$ u.m. (ab. rel. = 7,89%) e $m/Z = 77$ u.m. (ab.rel. = 4,21%), podem representar os seguintes fragmentos:

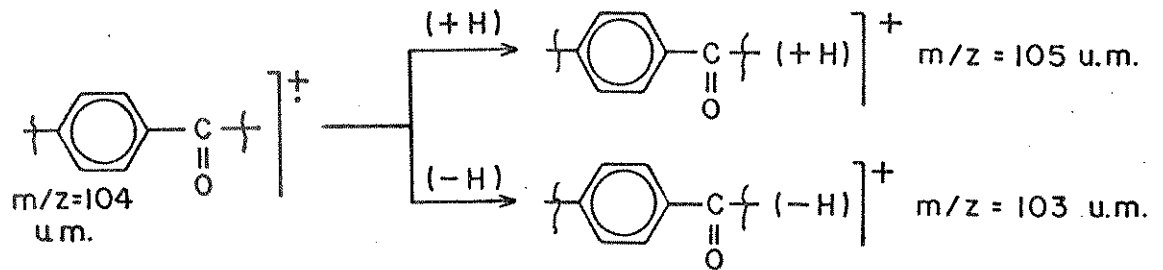


(c) O pico em $m/Z = 93$ u.m. (ab.rel. = 3,68%), possivelmente representa o seguinte fragmento:

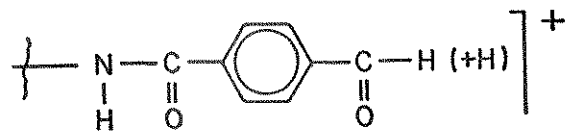


(d) Os picos em $m/Z = 103$ u.m. (ab.rel. = 28,94%); $m/Z = 104$ u.m. (ab.

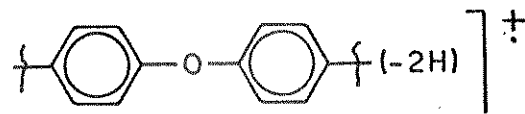
rel. = 31,57%) e $m/Z = 105$ um (ab.rel.: = 15,78%), poderão ser as representantes dos seguintes fragmentos:



(e) O pico em $m/Z = 149$ um (ab.rel. = 100%), correspondente ao pico base, provavelmente representa o fragmento:



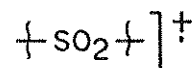
(f) O pico em $m/Z = 166$ um (ab.rel. = 84,21%), pode estar de acordo com o fragmento:



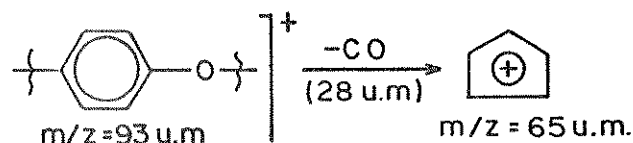
P/PTC 3 - (faixa de temperatura em que foi observado o espectro:
320-380°C)

O pico base foi anotado para de $m/Z = 64$ um = (100%), com relação ao qual serão referidas as abundâncias relativas dos outros picos.

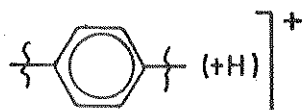
(a) O pico base, em $m/Z = 64$ um (ab.rel. = 100%), pode ser considerado como representante pelo fragmento



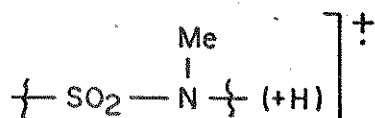
(b) O pico em $m/Z = 65$ um (ab.rel = 9,56%), semelhantemente ao que foi descrito para o P/PTC 2, poderá ser entendido como resultante do rearranjo, isto é:



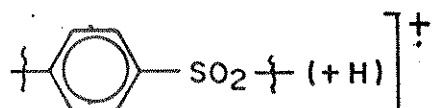
(c) O pico em $m/Z = 77$ um (ab.rel. = 48,68%) pode representar o fragmento



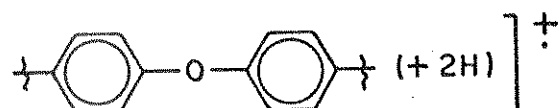
(d) O pico em $m/Z = 94$ um (ab.rel. = 7,48%) possivelmente representa o fragmento:



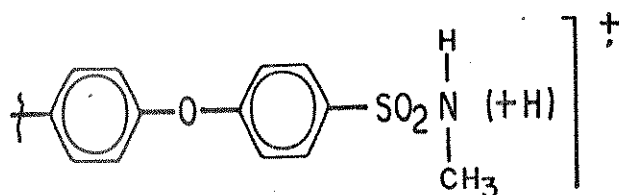
(e) O pico em $m/Z = 140$ um (ab.rel. = 5,83%) pode ser interpretado como pertencente ao fragmento:



(f) O pico em $m/Z = 170$ um (ab.rel. = 62,40%) é provável que represente o fragmento:



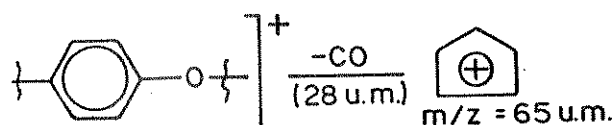
(g) O pico em $m/Z = 262$ um (ab.rel. = 12,89%) provavelmente corresponde ao fragmento:



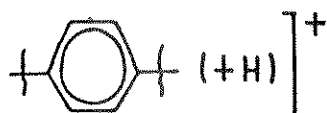
P/PTC 4 - (faixa de temperatura em que foi observado o espectro:
400-450°C)

O pico base foi anotado para o valor de $m/Z = 105$ um = (100%), com relação ao qual serão referidas as abundâncias relativas dos outros picos.

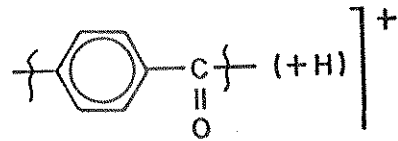
(a) O pico em $m/Z = 65$ um (ab.rel. = 4,66%), provavelmente corresponde ao seguinte rearranjo: .



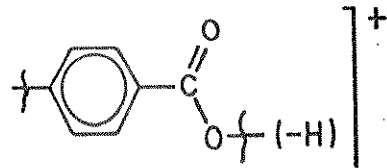
(b) O pico em $m/Z = 77$ um (ab.rel. = 19,33%), é possivelmente o representante do fragmento:



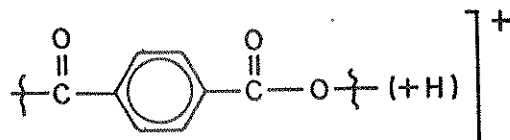
- (c) O pico em $m/Z = 105$ um (ab.rel. = 100%), que representa o pico base, provavelmente representa o fragmento:



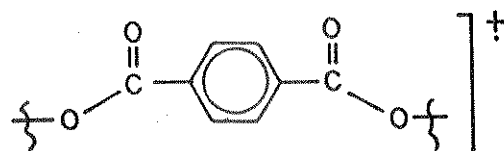
- (d) O pico em $m/Z = 119$ um (ab.rel. = 17,1%), possivelmente representa o fragmento:



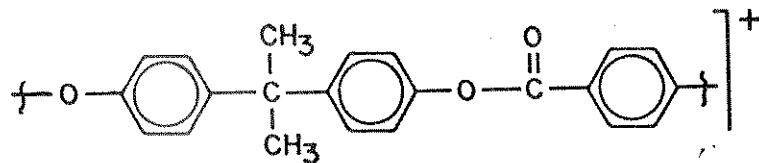
- (e) O pico em $m/Z = 149$ um (ab.rel. = 8,22%), é provavelmente o fragmento:



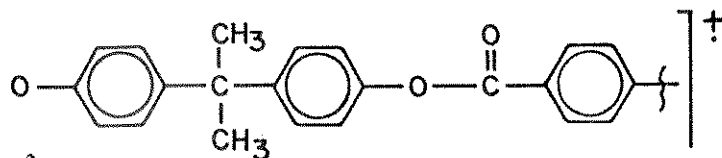
- (f) O pico em $m/Z = 164$ um (ab.rel. = 1,33%), poderá representar o fragmento:



- (g) O pico em $m/Z = 315$ um (ab.rel. = 14,8%), possivelmente representa o fragmento:



- (h) O pico em $m/Z = 330$ um (ab.rel. = 18,8%), provavelmente representa o fragmento:

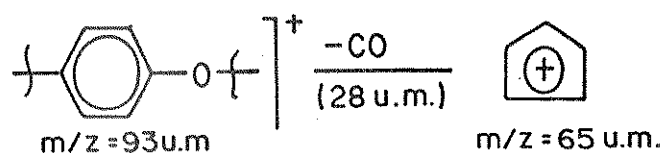


P/PTC 5 - (faixa de temperatura em que foi observado o espectro:

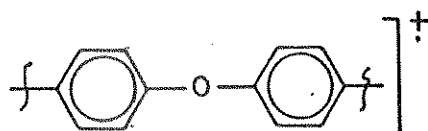
250-280°C)

O pico base foi anotado para o valor de $m/Z = 168$ um (100%) com relação ao qual serão referidas as abundâncias relativas dos outros picos.

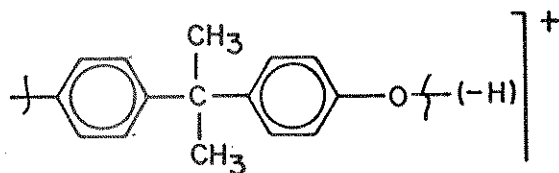
- (a) O pico em $m/Z = 65$ um (ab.rel. = 2,7%), provavelmente corresponde ao rearranjo:



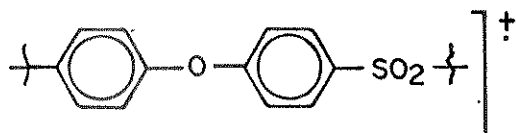
- (b) O pico em $m/Z = 168$ um (ab.rel. = 100%), correspondente ao pico base, provavelmente representa o fragmento:



- (c) O pico em $m/Z = 225$ um (ab.rel. = 20.27%), poderá representar o fragmento:



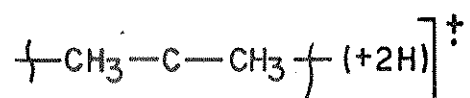
- (d) O pico em $m/Z = 232$ um (ab.rel. = 40,54%), possivelmente representa o fragmento:



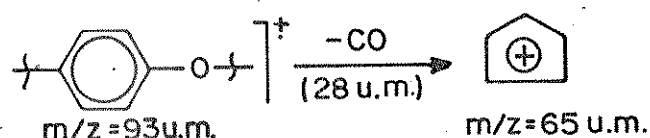
P/PTC 6 - (faixa de temperatura em que foi observado o espectro:
330-340°C)

O pico base foi anotado para o valor de $m/Z = 44$ um (100%), com relação ao qual serão referidas as abundâncias relativas dos outros picos.

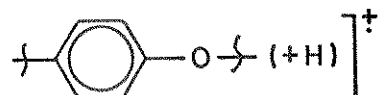
(a) O pico em $m/Z = 44$ um (ab.rel. 100%) correspondente ao pico base, provavelmente representa o fragmento:



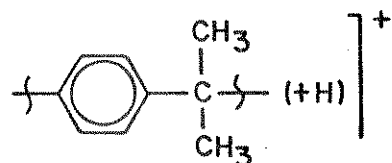
(b) O pico em $m/Z = 65$ um (ab.rel. = 5,85%), provavelmente é correspondente ao rearranjo



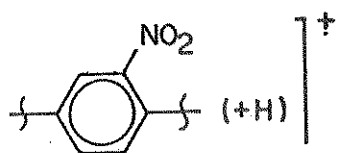
(c) O pico em $m/Z = 93$ um (ab.rel. = 5,71%), pode representar o fragmento:



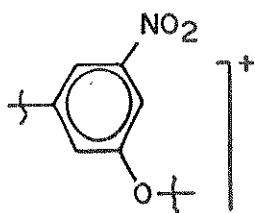
(d) O pico em $m/Z = 119$ um (ab.rel. = 5,0%), possivelmente se faz corresponder ao fragmento:



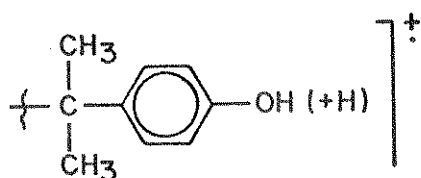
(e) O pico em $m/Z = 121$ um (ab.rel. = 18,57%), pode corresponder ao fragmento:



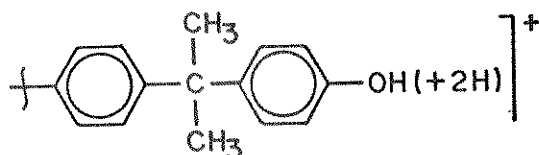
(f) O pico em $m/Z = 136$ um (ab.rel. = 7,71%), poderá tanto representar o fragmento:



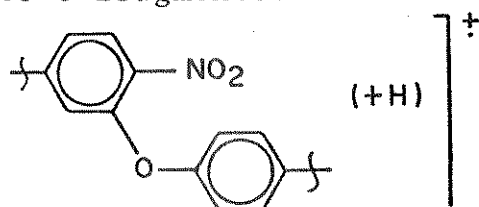
quanto o fragmento:



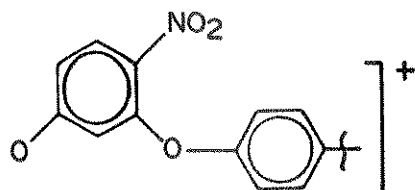
(g) O pico em $m/Z = 213$ um (ab.rel. = 14,0%) tanto poderá representar o fragmento:



quanto o fragmento:



(h) O pico em $m/Z = 228$ um (ab.rel. = 4,57%), provavelmente representa o fragmento:



5 - COMENTÁRIOS DA PARTE (I)

Os resultados obtidos, segundo foi descrito nesta primeira etapa do trabalho, nos permite sumarizar os seguintes pontos:

- (a) O método de síntese via catálise por transferência de fase, utilizado no presente trabalho, mostrou-se viável para o objetivo a que se destinou nossa proposta. Os bons resultados dos rendimentos das reações, em concordância com os obtidos por outras experiências descritas na literatura, é o principal reflexo da boa performance desta técnica preparativa no tocante à obtenção de polímeros.
- (b) Os resultados da análise elementar, é compatível com o tipo de material analisado. A existência de algumas ramificações e/ou grupos terminais estranhos às unidades esperadas em cada amostra analisada, pode em parte ser responsável, pela não observância de valores mais precisos. Os resultados obtidos pela espectroscopia de i.v., mostrou-se bem compatível com o tipo de estrutura esperada, ressalvados os limites de interpretação a que foram sujeitos. Os resultados da espectrometria de massas, embora não interpretadas de maneira completa, mostrou-se concordante com relação aos principais fragmentos presentes nas estruturas propostas.
- (c) A ausência de solubilidade dos produtos em estudo, limitaram

em parte uma análise estrutural mais completa, como por exemplo com o emprego da ressonância magnética nuclear protônica. A imposição deste limite não impede que possamos aceitar a validade das conclusões anteriores.

- (d) O limite de 230°C , para a determinação do ponto de fusão dos nossos materiais, ultrapassado por todos eles, é um forte indicativo da resistência térmica destes materiais, compatibilizando-se com a nossa proposta inicial de obtermos polímeros termoresistentes. Este tipo de resistência térmica, característica de estruturas semelhantes, é confirmada por C. Arnold⁽¹⁵⁴⁾.

PARTE (II)

TERMOGRAVIMETRIA

TERMOGRAVIMETRIA

1 - INTRODUÇÃO

As moléculas orgânicas, de um modo geral, são estáveis apenas em faixas máximas de temperaturas compreendidas entre 100-200°C e em casos especiais, a poucas centenas de graus acima. Esta sensibilidade térmica, deriva do fato de que as mesmas são formadas por átomos ligados entre si por ligações covalentes e a força destas ligações é limitada. Precisamos considerar, no entanto, que em sistemas condensados, como por exemplo nos polímeros, a energia vibracional das unidades moleculares, é melhor distribuída e pode ser dissipada ao longo de todas as unidades componentes e de todas as ligações. Portanto, se considerarmos uma distribuição de Maxwell de energia, poderemos concluir que uma certa fração de ligações em algumas moléculas, poderá vir a estar em um estado de excitação vibracional com valores de energia significativamente mais altos do que os valores médios⁽¹⁵⁵⁾. No caso dos polímeros, estes estágios de altos valores de energia são mais frequentemente obtidos do que em sistema constituídos por pequenas cadeias. As quebras de ligações em sistemas poliméricos, são pouco comuns em faixas de temperaturas compreendidas entre 150-300°C. Observa-se que, nestas condições, determinadas estruturas poliméricas iniciam algumas reações químicas (como por exemplo, oxidação), as quais são favorecidas às altas temperaturas. O estudo da degradação térmica dos polímeros constitui um importante segmento da análise química,

pois inclui um amplo campo de interesse prático, desde o desenvolvimento de estruturas poliméricas termoresistentes, passando pelos problemas referentes à ablação⁽¹⁵⁶⁾ e indo até a estabilização de polímeros termolábeis.

Um aspecto muito significativo das aplicações da degradação térmica aplicada aos polímeros, se insere nos processos de reaproveitamento ou reciclagem⁽¹⁵⁷⁾ de lixo de polímeros, tão importante para o futuro do nosso meio ambiente.

2 - MÉTODOS PARA A AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA TÉRMICA DOS POLÍMEROS

Uma grande variedade de métodos tem sido desenvolvida e aplicada, no sentido de investigar a estabilidade térmica dos polímeros. Adicionalmente, métodos especiais foram introduzidos no sentido de medir a velocidade de degradação de um dado material, como função da temperatura ou ainda como função do tempo à temperatura constante^(158,159). Estes métodos incluem medidas de propriedades físicas, assim como a identificação de modificações químicas.

Os métodos físicos estão relacionados aos estados de transição como: transição cristalográficas, fusão e transição vítrea. Estas transições têm origem nas mudanças da estrutura morfológica. Tais transições podem ser detectadas pela medida da dependência da temperatura de algumas propriedades físicas tais como: índice de refração, volume específico, calor específico, condutância térmica, constante dielétrica, etc. Fazendo-se um gráfico de uma destas propriedades contra a temperatura, as transições aparecem evidenciadas

por alterações mais ou menos pronunciadas das mudanças de valores.

Alguns métodos antigos de avaliação do calor de distorção dos plásticos por exemplo, são ainda utilizados como a temperatura Vicat⁽¹⁶⁰⁾, a temperatura Martens⁽¹⁶¹⁾ ou a temperatura do calor de distorção⁽¹⁶²⁾. Atualmente, a análise térmica de um determinado material é feita com o auxílio de equipamentos^(163,164), os quais permitem uma avaliação precisa e rápida das características a serem analisadas.

As distorções térmicas dos plásticos são usualmente determinadas por procedimentos específicos. No caso dos polímeros amorfos, estas distorções estão diretamente relacionadas à temperatura de transição vítrea (T_g), enquanto a temperatura de fusão (T_m) está relacionada ao comportamento diferenciado dos polímeros cristalinos. Portanto, temos técnicas específicas para comportamentos específicos de cada material analisado.

As técnicas consideradas mais importantes são: a Análise Térmica Diferencial (D.T.A.) e a Calorimetria de Varredura Diferencial (D.S.C.).

2.1. A Análise Térmica Diferencial

É uma técnica na qual a diferença de temperatura (ΔT) entre uma amostra e um material inerte de referência, é registrada como uma função da temperatura (usualmente a temperatura do material de referência). Os valores de (ΔT) podem ser tanto positivos quanto negativos, dependendo da transição ser exo ou endotérmica⁽¹⁶⁴⁾.

2.2. A Calorimetria Exploratória Diferencial

É uma técnica que permite o registro da velocidade de transferência de calor (dq/dt), como uma função do tempo. O processo lembra aquele usado para a análise térmica diferencial. Esta técnica é útil para uma grande variedade de aplicações, tais como: determinação do calor de fusão e determinação do calor específico como função da temperatura e determinação do grau de cristalinidade de um material, entre vários outros.

Com o emprego da (D.S.C.), temos uma ferramenta sensível para detectar e investigar a estabilidade oxidativa de um dado polímero ao se utilizar diferentes substâncias antioxidativas em seu corpo. Desta maneira a técnica da (D.S.C.)⁽¹⁶⁴⁾ é apropriada tanto para a investigação de mudanças em propriedades físicas, quanto químicas.

As técnicas de importância mais geral, no entanto, são relacionadas a seguir:

2.3. Análise Termogravimétrica (T.G.A.)

É baseada na medida da dependência da perda do peso da amostra com relação à temperatura, em virtude da formação de produtos voláteis. A perda de peso à temperatura constante, é frequentemente medida como uma função do tempo, pelo registro das mudanças da pressão de vapor em um sistema fechado (Isoteniscopia)⁽¹⁶⁵⁾. O acompanhamento da degradação é caracterizado pela temperatura na

qual a mudança de pressão torna-se detectável.

Por intermédio desta técnica, pode-se medir as modificações sofridas por uma amostra ao sofrer decomposição em ambientes variados como O_2 , N_2 , ar atmosférico, etc. Semelhantemente pode-se acompanhar as modificações sofridas quando uma amostra sofre modificações causadas por radiações, ataques químicos, biológicos, etc.

2.4. Análise de Gases Libertados

É baseada no "trapping" de produtos gasosos, seguido de sua caracterização pelos métodos convencionais⁽¹⁶⁶⁾ (U.V., I.V., análise elementar, espectrometria de massa, etc.). A espectrometria de massa⁽¹⁶⁷⁾ tem sido empregada com sucesso juntamente com a (T.G.A.), utilizando-se a degradação da amostra polimérica dentro do espectrômetro de massa. Os produtos da degradação térmica são ionizados, detectados e identificados de acordo com as suas relações de m/z (168). A ionização é obtida tanto por impacto de elétrons (E.M.S.), quanto por ionização de corpo (FIMS).

Os processos de pirólise nos diversos materiais analisados podem fornecer importantes informações à respeito da degradação e da composição da amostra.

2.5. Análise de Resíduos Não-Voláteis

É uma técnica que permite a determinação do peso molecular e/ou da distribuição do peso molecular em amostras complexas, com

o auxílio das técnicas comuns de análise (U.V., I.V., etc.).

Dentre os métodos anteriormente descritos, daremos maior destaque àquele utilizado no nosso presente trabalho - a análise termogravimétrica, com a qual nos ocuparemos a seguir.

3 - AS LEIS QUE REGEM AS REAÇÕES NO ESTADO SÓLIDO

O estudo das reações de termodecomposição no estado sólido é muito complexo e ainda de conhecimento incompleto. Apesar disto, sabe-se que estas reações ocorrem em etapas, via transformações intermediárias. Particularmente para o caso de polímeros, apenas há poucos anos tem havido um crescente interesse num estudo mais detalhado deste tipo de reação. De um modo geral, as transformações mais comuns verificadas no estado sólido, podem ser classificadas em cinco categorias básicas, segundo a sugestão de Lukaszevski e Redfern⁽¹⁶⁹⁾, da seguinte maneira:

(1) Reações envolvendo uma decomposição:



(2) Reações entre duas fases sólidas:



(3) Reações confinadas apenas à fase sólida:



(4) Reações envolvendo participação da fase líquida:



(5) Reações envolvendo um sólido e um gás:



As reações acima, podem ocorrer consecutiva e simultaneamente.

Como a termogravimetria utiliza geralmente uma só substância, apenas as reações (1) e (5) são estudadas empregando-se esta técnica.

Outras técnicas, como a análise térmica diferencial, podem ser empregadas para o estudo das reações do tipo (2), (3) e (4).

Como já foi mencionado anteriormente, a técnica da análise termogravimétrica leva em consideração as variações de massa ocorrentes numa determinada amostra, quando sujeita a variações de temperatura. Estas variações de massa podem ocorrer de duas maneiras: (a) por intermédio de um fenômeno físico (vaporização, sublimação, absorção, adsorção ou dessorção) e (b) por intermédio de um fenômeno químico (químisorção, desolvatação, decomposição, degradação oxidativa ou reações no estado sólido).

Entre as inúmeras aplicações da análise termogravimétrica, podemos destacar: (170-172)

- (1) Decomposição térmica de substâncias inorgânicas, orgânicas e polímeros;
- (2) Corrosão de metais em diferentes atmosferas em função da tempe

ratura;

- (3) Reações em estado sólido;
- (4) Calcinação de minerais;
- (5) Destilação e evaporação de líquidos;
- (6) Pirólise de madeiras, carvões, xistos e petróleos;
- (7) Determinação de umidade, fração volátil e conteúdo de cinzas;
- (8) Velocidade de evaporação e sublimação;
- (9) Estudos sobre desidratação e higroscopicidade;
- (10) Análise termogravimétrica automática;
- (11) Decomposição de materiais explosivos e combustíveis sólidos;
- (12) Desenvolvimento de procedimentos analíticos gravimétricos;
- (13) Descoberta de novos compostos químicos;
- (14) Determinação da pressão de vapor e calor de vaporização;
- (15) Degradação oxidativa térmica de polímeros;
- (16) Estudos de cinética de reações.

O nosso objetivo principal no presente trabalho, está voltado para a decomposição térmica de polímeros. Por isso, relacionaremos a seguir alguns itens que são estudados no campo dos polímeros, com o emprego da termogravimetria: (173-176)

- (1) Comparação entre estabilidades térmicas relativas;
- (2) Estudo dos efeitos de aditivos na estabilidade térmica;
- (3) Determinação dos conteúdos dos aditivos;
- (4) Análise quantitativa direta de sistemas de copolímeros;
- (5) Estabilidade à oxidação;
- (6) Estudos sobre a cinética de degradação;

- (7) Estudo sobre a degradação térmica oxidativa - a qual fornece dados também sobre: estrutura molecular e arranjo das unidades de repetição;
- (8) Existência de ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas;
- (9) Existência de grupos laterais em cadeias de homopolímeros e co polímeros;
- (10) Constantes de velocidade;
- (11) Ordens de reação;
- (12) Fator pré-exponencial de Arrhenius;
- (13) Energia de ativação da reação de degradação;

O acompanhamento da termodecomposição de uma determinada amostra, pode ser feito basicamente utilizando-se uma das técnicas a seguir: a isotérmica⁽¹⁷⁷⁾ ou a não-isotérmica⁽¹⁷⁸⁾. Optamos pelo emprego da segunda técnica por vários motivos, entre os quais destacamos: (a) maior rapidez na obtenção de informações; (b) eliminação de eventuais erros, com o emprego de uma mesma amostra para um evento completo; (c) perspectiva de emprego dos dados resultantes em análise cinética, que será objetivo de apreciação mais adiante.

Alguns itens, no entanto, precisam ser esclarecidos previamente, no sentido de se tornarem compreensíveis as relações que existem entre o tratamento executado sob condições isotérmicas e aqueles executados sob condições não-isotérmicas. Segundo Doyle⁽¹⁷⁶⁾, uma curva termogravimétrica obtida em condições não-isotérmicas, isto é, com variação programada da temperatura, é equivalente a uma grande família de curvas de perda de massa obtida sob condições i-

sotérmicas. Em outras palavras, cada ponto da curva não-isotérmica se comporta como um processo isotérmico instantâneo. Como as leis e equações da decomposição no estado sólido foram desenvolvidas a partir das observações experimentais utilizando-se processos isotérmicos, não há contrasenso em utilizá-las nos estudos dos processos não-isotérmicos.

Uma curva de perda de massa pode ser representada genericamente pela Figura 1 a seguir, na qual α representa a fração de decomposição da amostra ao longo da reação e T, as temperaturas correspondentes a estas frações.

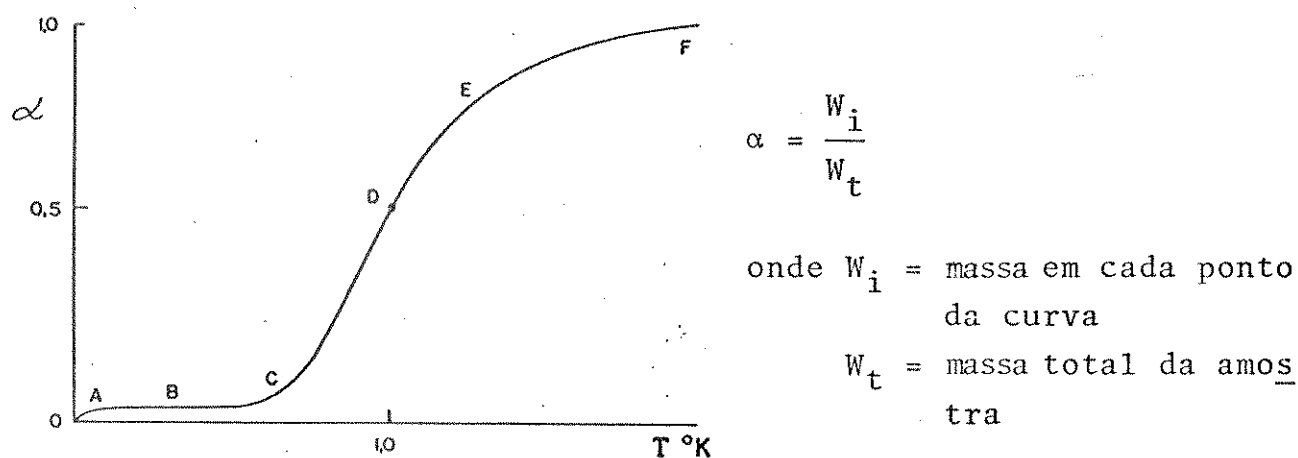


Figura 1. Representação sigmóide de uma curva de termod decomposição.

Em termos práticos, alguns estágios da Figura 1 podem ser negligenciados ou mesmo estarem ausentes, com exceção de D. O estágio A corresponde ao início da reação; o estágio B corresponde ao período de indução ou nucleação; o trecho C corresponde ao período de a-

celeração do processo; o ponto D, corresponde à inflexão na velocidade máxima (em algumas reações ocorre um período significativo de velocidade constante); o trecho E corresponde ao período de desaceleração ou período de decaimento da reação e o trecho F corresponde ao final da reação. As variações ocorrentes no ponto D para cada sistema reacional analisado, resulta no aparecimento de uma grande variedade de diferentes tipos de comportamento cinético⁽¹⁷⁹⁾, no qual o valor máximo da velocidade da reação é caracterizado por diferentes valores de α .

A seguir vamos caracterizar as leis que regem o primeiro estágio de uma curva de decomposição no estado sólido.

3.1. Nucleação ou Indução

Suponhamos uma reação de termodecomposição de um oxisal, resultando em um produto óxido. Keattch e Dollimore⁽¹⁷³⁾ chamam a atenção para o fato de que as densidades do reagente e produto são diferentes. Isto indica que neste processo de decomposição, as deformações locais devem ocorrer uma vez que as diferenças em volume molecular do produto e reagente resultarão em tensões. Acrescenta ainda que - a distribuição de energia está associada com estas regiões tensionadas e isto é chamado de "energia tensional".

Jacob e Tompkins⁽²⁶⁾ mostraram que:

$$\Delta G = am^{2/3} - bm \quad \text{[equação 1]}$$

onde ΔG é a troca de energia livre que acompanha a formação do fragmento; a é proporcional à energia tensional; b é o negativo da troca da energia livre por molécula; e m é o número de moléculas no fragmento considerado.

Os pontos por intermédio dos quais a reação principia, são chamados de "núcleos". No caso de serem menores do que um determinado tamanho crítico, serão chamados de "núcleos germe", e se maiores recebem o nome de "núcleos de crescimento". Os núcleos germe são instáveis e tendem a retornar ao material original. Os núcleos de crescimento podem ser classificados em duas categorias: (a) quando a energia livre da reação de interfase é menor do que a energia livre da formação do núcleo, este cresce em grupos isolados e compactos, distribuídos ao longo do sistema. Nestas reações, a velocidade de produção de novos núcleos é desprezível se comparada com a velocidade de crescimento do núcleo já estabelecido; (b) se a condição inversa é verificada, o núcleo formado não cresce muito e estes pequenos fragmentos ficam espalhados através da amostra e serão chamados de núcleos difusos. Como alguns núcleos podem ter seu crescimento restrito a duas dimensões, a ausência de núcleos detectáveis não implica necessariamente na existência de núcleos difusos.

A velocidade na qual os núcleos se formam, depende em parte do número de núcleos potenciais formadores de sítios (N_0) e também do número de moléculas apresentando uma energia no mínimo igual à energia de ativação para a formação destes núcleos. É regra geral que os sítios potenciais de formação dos núcleos estão associados com os defeitos das cadeias (vagas ou íons intersticiais) ou ainda

provocados por deslocamentos.

Jacob e Tompkins⁽¹⁸⁰⁾ apresentam quatro equações governantes da reação de nucleação:

$$\frac{dN}{dt} = K_1 N_0 e^{-K_1 T} \quad \text{Lei Exponencial [equação 2]}$$

$$\frac{dN}{dt} = K_1 N_0 \quad \text{Lei Linear [equação 3]}$$

$$N = N_0 \quad \text{Lei da Nucleação Instantânea [equação 4]}$$

$$\frac{dN}{dt} = D\beta t^{\beta-1} \quad \text{Lei da Potenciação [equação 5]}$$

onde: $\beta = 2$ ou 3

N = número de núcleos no tempo t

$K_1 = \nu e(-\Delta G_1/RT)$

ν = frequência das vibrações na cadeia

ΔG_1 = energia livre de formação dos núcleos

R = constante dos gases

T = temperatura absoluta

A equação que representa a Lei exponencial [equação 2], re-

sulta de um processo de nucleação envolvendo uma única etapa. Se o termo (K_1T) é pequeno, surge então uma relação linear. Quando o termo K_1 é muito grande, surge uma nucleação instantânea.

A equação que representa a lei da potenciação [equação 5] é o resultado do envolvimento de algumas moléculas da decomposição. Para $\beta = 2$, isto significa que esteja ocorrendo uma decomposição sucessiva de duas unidades moleculares ou que a combinação bimolecular de um intermediário ativo esteja ocorrendo com um número constante de sítios. Para $\beta = 3$, isto significa que estão envolvidas três moléculas na decomposição, ou que esta esteja ocorrendo por intermédio da combinação bimolecular de dois intermediários ativos.

4. CLASSIFICAÇÃO GERAL DAS TERMODECOMPOSIÇÕES NO ESTADO SÓLIDO

Estaremos interessados em obter uma classificação dos vários processos cinéticos que governam as reações de termodecomposição, os quais estão intimamente relacionados às relações guardadas entre α e t .

É necessário destacar inicialmente que um fator importante aparece quando do início da reação, onde os produtos gasosos podem aparecer vindos através da matriz sólida do material considerado, seja no caso da ocorrência de reação ou não. Este fato pode gerar um estágio importante no valor da velocidade. Cineticamente sempre se destaca o fato de que a etapa determinante da velocidade de uma reação é aquela do processo individual mais lento. Em muitos pro-

cessos a difusão pode se constituir na etapa determinante da velocidade. Outro fator adicional surge quando o efeito do calor é o causador da fusão do sólido antes da decomposição.

No caso particular dos sais nitratos, a água de hidratação é frequentemente produzida na forma líquida e o nitrato se dissolve na sua própria água de hidratação, para reaparecer como um sólido, quando já se encontra parcialmente decomposto.

Uma classificação geral das reações de termodecomposição no estado sólido é fornecida por Keattch e Dollimore⁽¹⁷³⁾ da seguinte maneira:

- (a) reações controladas por crescimento de núcleos e interferência
- (b) reações de difusão controlada
- (c) reações onde ocorre uma liquefação completa ou parcial

4.1. Reações Controladas por Crescimento de Núcleos e/ou sua Interferência

As leis governantes da velocidade de aparecimento dos núcleos são os alicerces para as relações guardadas entre α e t numa dada reação.

A depender da localização do ponto representativo da velocidade máxima de decomposição, pode-se classificar as reações em três grupos como segue:

- (a) relações entre α e t , relacionadas com o crescimento dos núcleos, obedecida até o valor da velocidade máxima, isto é, até $(d\alpha/dt)_{\max}$;

- (b) relações entre α e t , relacionadas simultaneamente com o crescimento dos núcleos e com a interferência do núcleo, obedecida tanto para valores inferiores quanto superiores ao valor de $(d\alpha/dt)_{\max}$;
- (c) relações entre α e t , relacionadas com a interferência dos núcleos ou com um decréscimo da reação da interfase, obedecida além do valor de $(d\alpha/dt)_{\max}$.

(a).1 - As leis da potenciação desenvolvidas por Mampel⁽¹⁸¹⁾, se a apresentam na sua forma geral por:

$$\alpha = Kt^n \quad [\text{equação } 6]$$

e descrevem o comportamento das reações até o ponto em que $(d\alpha/dt)_{\max}$.

Numa apresentação mais específica, Mampel apresenta a equação anterior sob a forma de:

$$\alpha = Kt^4 \quad [\text{equação } 7]$$

a qual aparece no período inicial de uma decomposição na qual existe a possibilidade de sobreposição de zonas de decomposições de outros mecanismos.

O valor de n na equação 6 é dado pela relação $n = \beta + \lambda$, onde β é igual aos estágios da nucleação (isto é, $\beta = 2$ ou 3) e λ é igual a 1, 2 ou 3, de acordo com as dimensões com a

qual o crescimento de núcleos ocorre. No caso específico de um crescimento de núcleos bidimensional o valor de n poderá ser dado pelos valores 2 ou 3.

- (a).2 - A lei exponencial, desenvolvida por Garner e Hailes⁽¹⁸²⁾, se apresenta sob a forma geral:

$$\alpha = Ke^{K't} \quad \text{[equação 8]}$$

e também descreve o comportamento das reações até o valor de $(d\alpha/dt)_{\max}$. Esta lei se baseia na possibilidade de ocorrerem ramificações dos núcleos, mas sem ocorrer sobreposição. Aqui, o fator mais importante a ser considerado é aquele relativo ao crescimento do comprimento do núcleo, o qual se considera que ocorra a uma velocidade constante.

- (a).3 - Prout e Tompkins⁽¹⁸³⁾, desenvolveram uma lei que representa um mecanismo comandado pela equação correspondente, e é considerado ser de ramificação aparente de núcleos, com interferência simultânea destes núcleos durante seus crescimentos. A equação responsável por este comportamento é dada por:

$$\log \frac{\alpha}{1-\alpha} = Kt + C \quad \text{[equação 9]}$$

a qual pode também ser apresentada na forma:

$$\log \frac{\alpha}{1-\alpha} = K \log t + C \quad \text{[equação 10]}$$

A equação 9 é derivada no fato de que a curva de decomposição é simétrica em $\alpha = 1/2$, no ponto de inflexão. Este fato nem sempre é verificado na prática. Uma outra forma de interpretação da equação 9 se baseia no fato de ser aceita uma velocidade uniforme de ramificações, enquanto a equação 10 se baseia na variação do processo de ramificação ao longo do tempo.

- (b).1 - Erofe'ev⁽¹⁸⁴⁾ desenvolveu uma equação que descreve decomposições isotérmicas de sólidos. Esta equação se representa por:

$$1 - \alpha = \exp(-Kt^n) \quad [\text{equação } 11]$$

Este autor cita como limite de aplicabilidade para esta equação os valores de α compreendidos entre 0,05 e 0,90. Quando $n = 2$, este fato é interpretado como resultante de uma crescimento bidimensional dos núcleos; quando $n = 3$, entende-se um crescimento tridimensional e quando $n = 4$, isto é interpretado em termos de uma nucleação ocorrendo em dois estágios.

Avrami⁽¹⁸⁵⁾, desenvolveu um estudo semelhante para $n = 3$, para o caso de sobreposição do crescimento de núcleo com o crescimento tridimensional e uma nucleação inicial aleatória.

- (b).2 - Mampel⁽¹⁸¹⁾ desenvolveu uma equação, dita de aproximação, a qual é chamada de Lei Intermediária de Mampel e é repre-

sentada pela equação:

$$1 - (1-\alpha)^{1/3} = \frac{V}{r} t \quad [\text{equação 12}]$$

onde: $\frac{V}{r} = \frac{\text{velocidade do avanço da interfase}}{\text{raio das partículas}}$

Esta equação considera apenas os valores médios de α .

Esta lei é melhor relacionada aos raios das partículas em decomposição e é estabelecida para partículas de raios com parativamente grandes.

Uma representação mais generalizada desta lei é dada por:

$$1 - (1-\alpha)^{1/3} = Kt + b \quad [\text{equação 13}]$$

onde $K = \frac{V}{r}$.

Esta equação se baseia na nucleação de superfície, seguida de um crescimento acima da superfície para por fim levar a um avanço da interfase através do centro das partículas su postamente esféricas. Este modelo é comumente chamado de "Modelo das esferas contraídas". Outros autores^(185,186) também chegaram ao mesmo tipo de derivação.

Aplicando-se a equação 13 a um crescimento bidimensional, ou seja, ao "modelo da área contraída", ela se tornará igual a:

$$1-(1-\alpha)^{1/2} = Kt + b \quad [\text{equação 14}]$$

Portanto, generalizando-se a equação 13, teremos:

$$1-(1-\alpha)^{1/n} = Kt + b \quad [\text{equação 15}]$$

(c).1 - Mampel⁽¹⁸¹⁾ também desenvolveu uma lei que é observada desde os valores de $(d\alpha/dt)_{\max}$ até o final da reação. Esta lei recebe o nome de "Lei do Decaimento de 1ª ordem", e se apresenta sob a forma de:

$$1 - \alpha = e^{-Kt} \quad [\text{equação 16}]$$

A equação 16 pode se apresentar como um caso especial da equação desenvolvida por Erofe'ev - equação 11, para o caso onde $n=1$.

Esta lei do decaimento de 1ª ordem estabelece uma validade de aplicação sobre o período de decaimento da decomposição, sobre um limite que precisa estar de acordo com partículas relativamente pequenas.

Estas pequenas partículas podem ser formadas por tensões impostas ao sistema resultantes da diferença no volume molecular do reagente e do produto. Isto resulta na disrupção das grandes partículas originais, liberando assim blocos de materiais reagentes, onde cada partícula possui uma probabilidade igual para sofrer decomposição.

4.2. Reações por Difusão Controlada

Para este tipo de reações, é necessário levar em consideração dois tipos de influências importantes e determinantes do processo: (a) a fase de fronteira que se encontra presente com suas limitações no valor da velocidade e (b) a velocidade de difusão através do material que reagiu, que contribui significativamente para a velocidade total.

Para um processo de difusão unidimensional, a lei mais conhecida é a chamada "lei parabólica"⁽¹⁸⁸⁾, onde x é a densidade do meio reacional e é dada pela equação:

$$\alpha^2 = \frac{K}{x^2} t \quad \text{[equação 17]}$$

ou mais comumente pela expressão:

$$\alpha = K_1 t^{1/2} \quad \text{[equação 18]}$$

A representação dada pela equação 17, é considerada mais útil. Existem duas outras representações para o processo de difusão unidimensional, as quais são conhecidas respectivamente por:

- Lei logarítmica: $\alpha = K_1 \log(K_2 t + K_3)$ [equação 19]

- Lei Linear: $\alpha = K_1 t + K_2$ [equação 20]

Estas duas equações representam melhor as condições de corrosão em folhas metálicas mas não são usualmente descritas para o processo de corrosão de partículas.

Para o processo de difusão controlada bidimensional dentro de um cilindro⁽¹⁸⁸⁾, temos a equação dada por:

$$(1-\alpha)\ln(1-\alpha) + \alpha = \frac{K}{r^2} t \quad [\text{equação 21}]$$

Para o processo de difusão controlada tridimensional, há uma equação desenvolvida por Jander⁽¹⁸⁹⁾ e representada por:

$$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2 = \frac{K}{r^2} t \quad [\text{equação 22}]$$

Ginstling e Brounshtein⁽¹⁹⁰⁾ e Moriya e Sakaino⁽¹⁹¹⁾ deram um tratamento mais detalhado à equação 22 e a apresentam sob a forma:

$$\left(1 - \frac{2\alpha}{3}\right) - (1-\alpha)^{2/3} = \frac{K}{r^2} t \quad [\text{equação 23}]$$

Carter⁽¹⁹²⁾ obteve a análise mais completa deste tipo de reação, levando em consideração a diferença em volume entre o produto e o material de partida. Supondo a razão entre o volume atômico do reagente e volume molecular do produto igual a $1/Z$, a equação representativa é dada por:

$$[1+(Z-1)\alpha]^{2/3} + (Z-1)(1-\alpha)^{2/3} = Z + \frac{2(1-Z)Kt}{r^2} \quad [\text{equação 24}]$$

Quando $Z = 1$, esta equação se reduz à equação 23. Um tratamento semelhante foi feito também por Valensi⁽¹⁹³⁾.

Keattch e Dollimore⁽¹⁷³⁾ afirmam que:

"De um modo geral, os produtos gasosos apresentam quase sempre um problema difusional, causado tanto pelo sólido reagente quanto pelo sólido produto. O movimento de íons e certamente o movimento de outras espécies, de alguma forma está envolvido neste problema. A temperatura é um fator decisivo nestes processos de difusão. Três processos podem ser distinguidos por:

- (a) adesão entre as partículas, levando à formação de juntas agarradas nos pontos de contato;
- (b) difusão de superfície, na qual a coalescência de partículas é acelerada pelo movimento de algumas espécies ao longo da superfície;
- (c) difusão de massa, na qual além da coalescência, é produzida pelo movimento ou difusão de partículas através da massa do material.

Este fenômeno é diretamente proporcional ao aumento da temperatura. Existem evidências de que os vários mecanismos tornam-se operativos a temperaturas definidas, muitas vezes expressas como uma fração do ponto de fusão em graus Kelvin. Logo, se a representa a razão T/T_m , onde T_m é o ponto de fusão em $^{\circ}\text{K}$, a difusão de superfície ocorre nos limites de $a = 0,33$ a $0,45$, enquanto a difusão de massa é mais operativa nas proximidade de $a = 0,5$, frequentemente chamada de temperatura de Tammén".

4.3. Reações onde Ocorrem Liquefações

Como já foi citado anteriormente, em algumas termodecomposições pode ocorrer um processo de liquefação o que significa que a fronteira de interfase desaparece e que os problemas de difusão são drasticamente alterados. Não apenas na desidratação de sais nitratos ocorre este tipo de fenômeno, verificando-se também na decomposição de carbonatos, particularmente nos carbonatos duplos. Também verifica-se o aparecimento de liquefação em decomposição de materiais orgânicos e na degradação de alguns polímeros.

5. PARTE EXPERIMENTAL

Antes de abordarmos o item referente à caracterização mecânica de uma termodegradação (que será objeto da próxima etapa deste trabalho), vamos analisar alguns aspectos referentes ao comportamento das curvas obtidas com relação ao comportamento de cada amostra analisada.

Foram obtidas curvas de termodegradação dos polímeros sintetizados na parte I deste trabalho, utilizando-se primeiramente uma razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min.}$, com o objetivo de se caracterizar todas as etapas de degradação dos produtos.

Todas as curvas foram obtidas a partir do termoanalisador TGS-1 da Perkin-Elmer. A seguir estão relacionadas as curvas de termodecomposição dos seis produtos sintetizados.

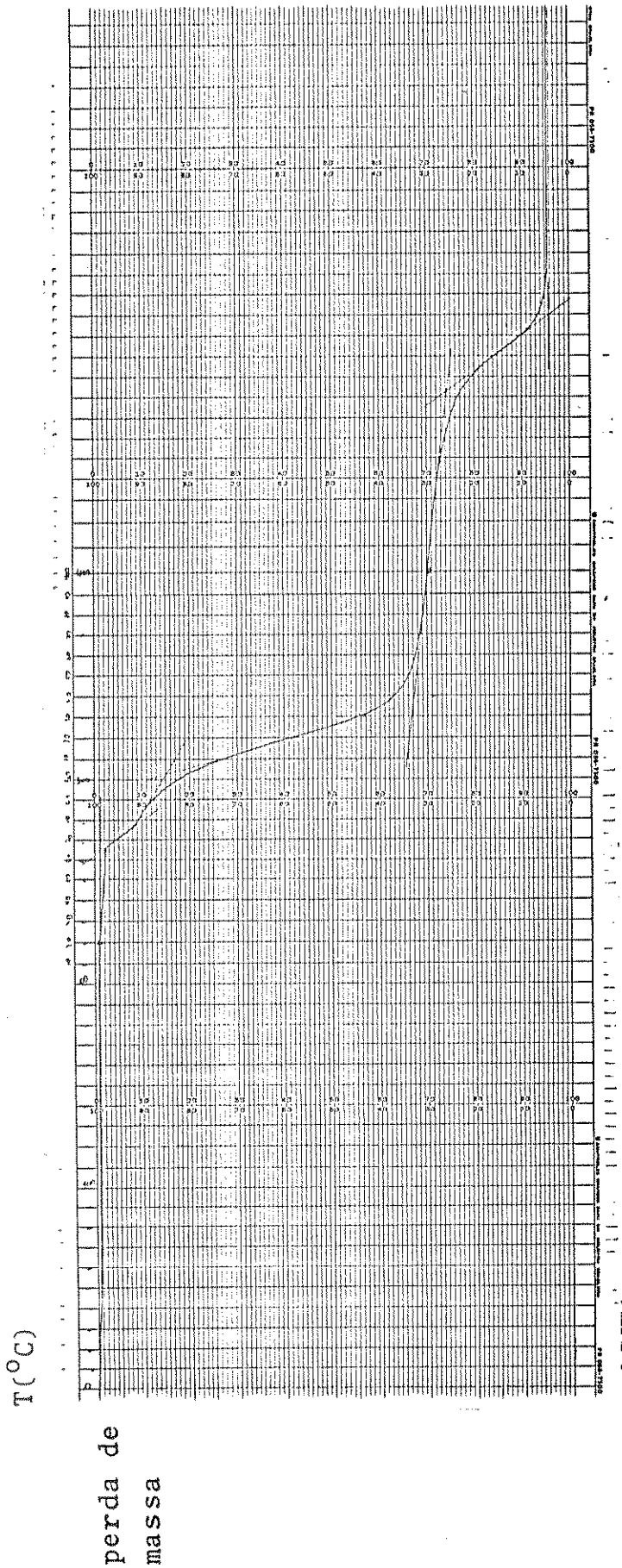


Figura 2. Curva termogravimétrica total do polímero P/PTC 1, obtida a taxa de aquecimento de 10°C/min.

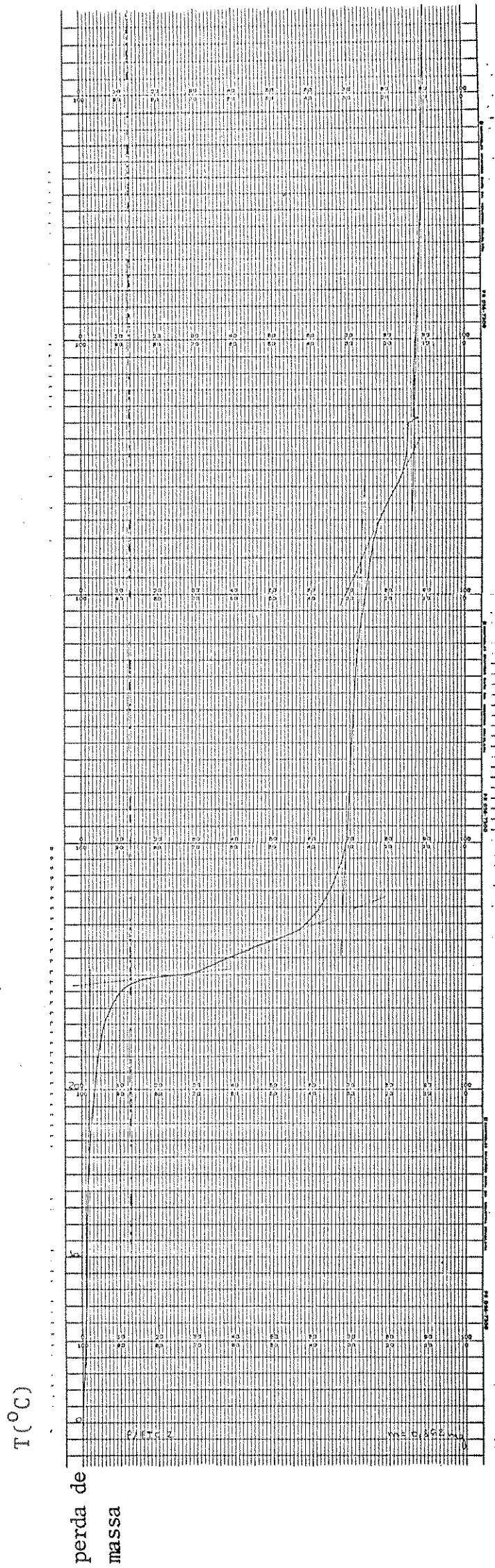


Figura 3. Curva termogravimétrica total do polímero P/PTC 2, obtida à taxa de aquecimento de 10°C/min.

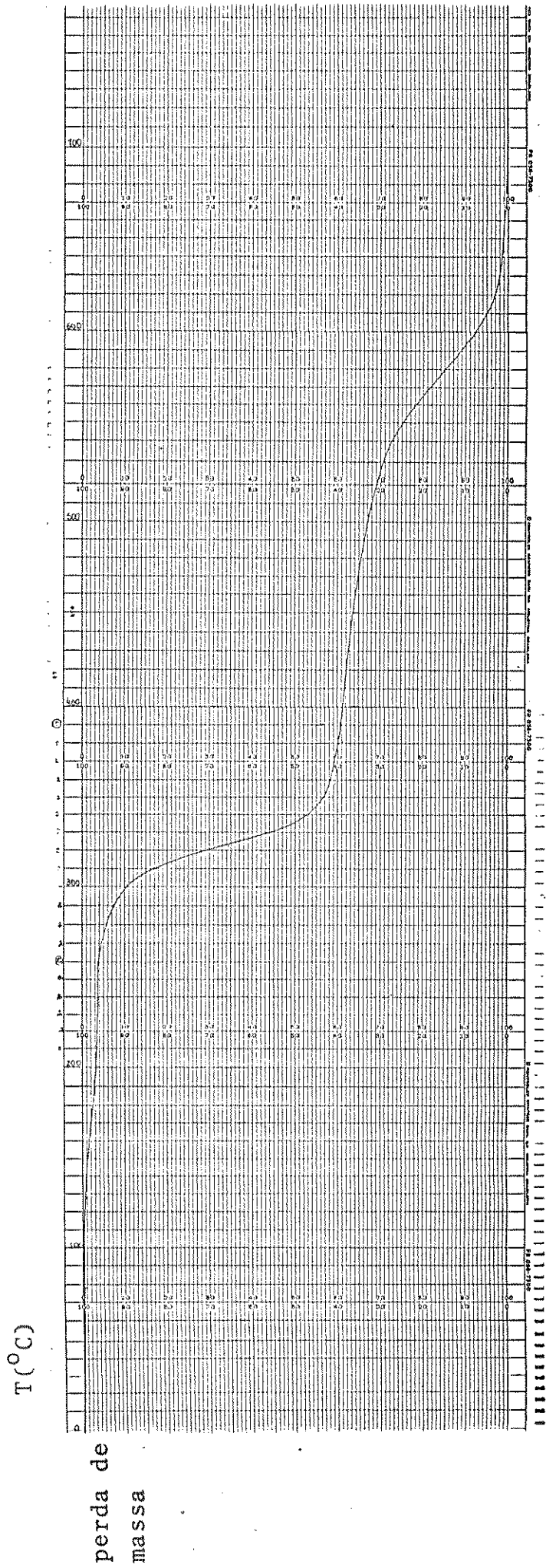


Figura 4. Curva termogravimétrica total do polímero P/PTC 3, obtida à taxa de aquecimento de 10°C/min.

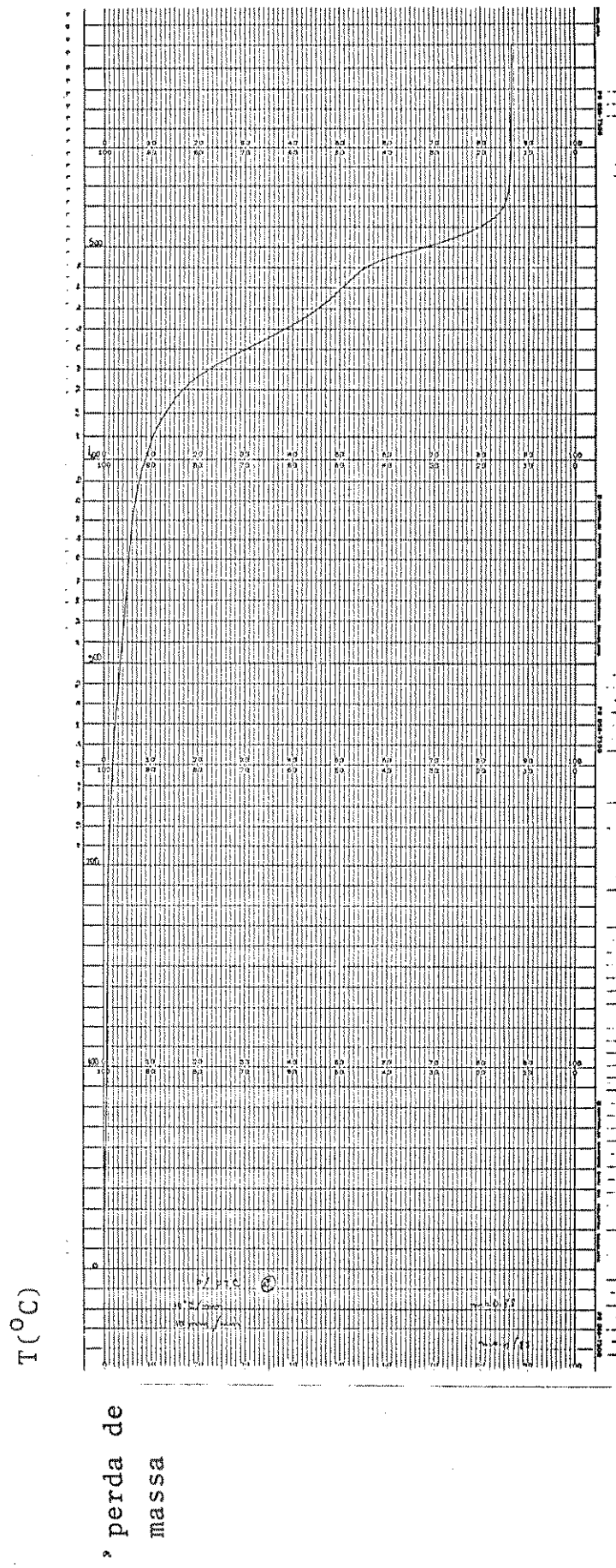


Figura 5. Curva termogravimétrica total do polímero P/PTC 4, obtida à taxa de aquecimento de 10°C/min.

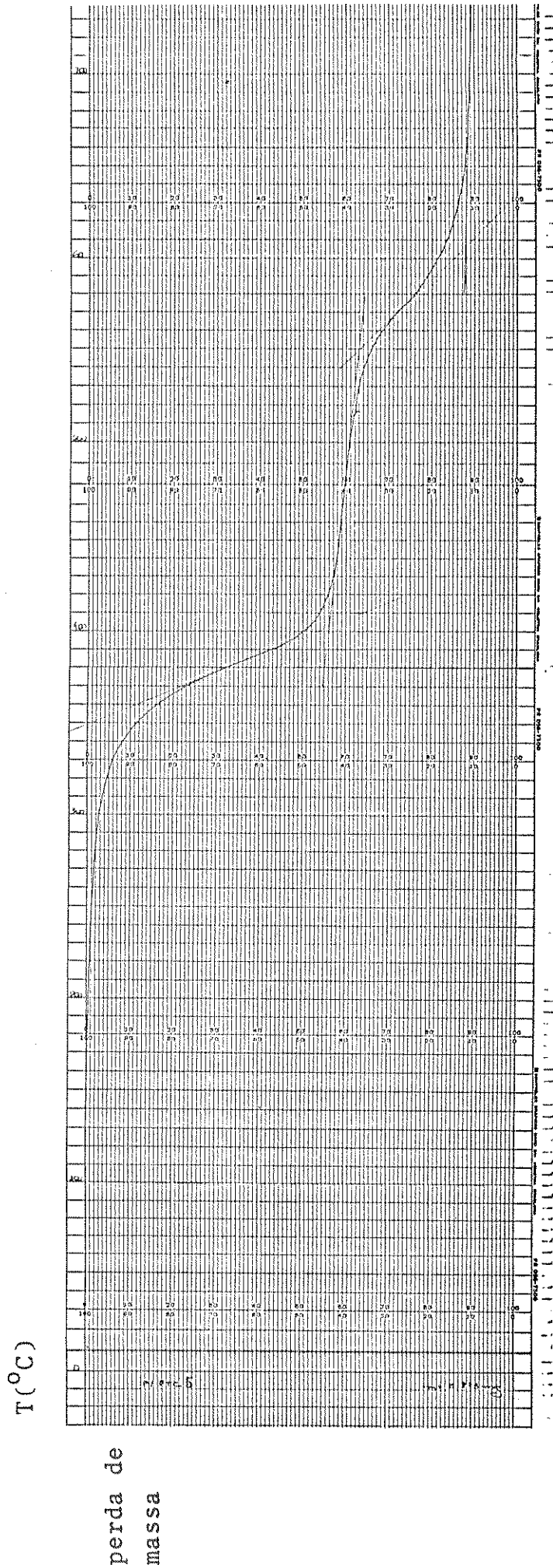


Figura 6. Curva termogravimétrica total do polímero P/PTC 5, obtida à taxa de aquecimento de 10°C/min.

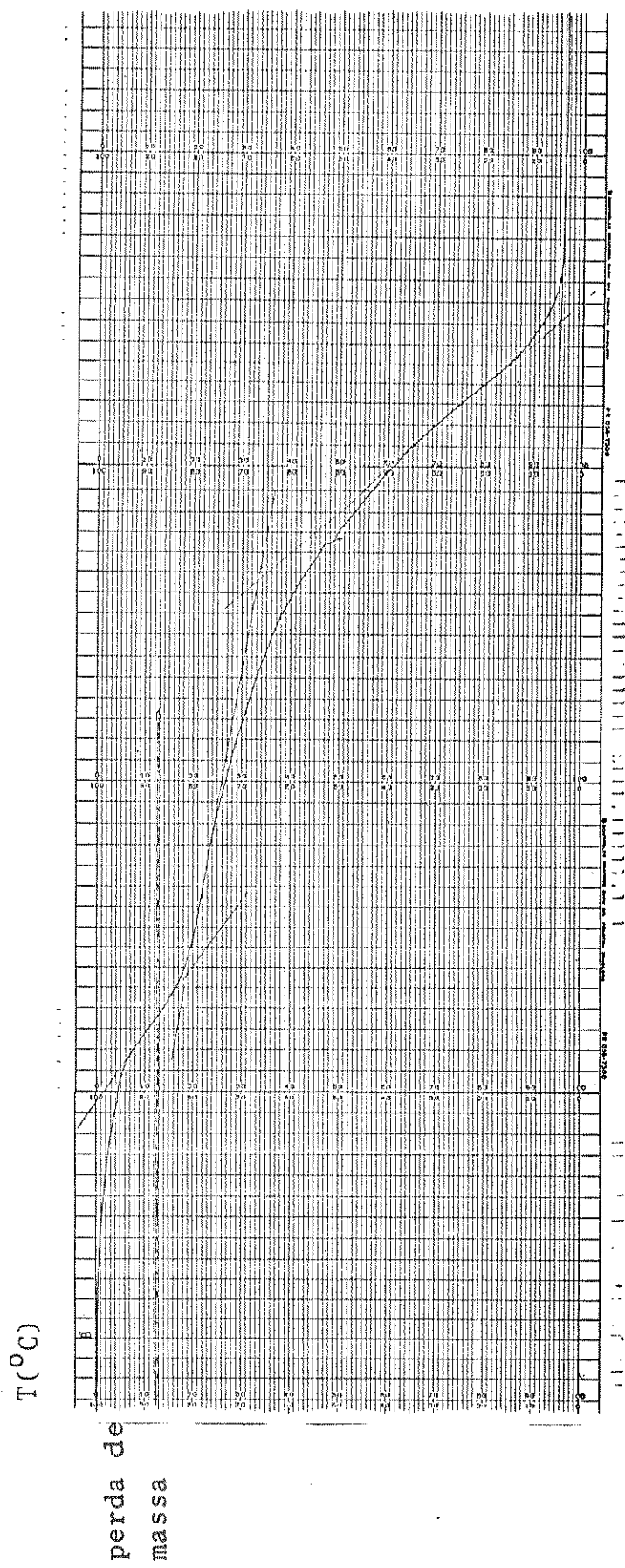


Figura 7. Curva termogravimétrica total do polímero P/PTC 6, obtida à taxa de aquecimento de 10°C/min.

As curvas a seguir foram refeitas a uma velocidade menor, ($5^{\circ}\text{C}/\text{min}$), seguindo sugestão da literatura⁽¹⁹⁴⁾, que sugere como melhores limites de aquecimentos, aqueles compreendidos entre 3 e $6^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Para estas novas determinações, foram observados apenas os limites de temperatura onde ocorria a primeira etapa de decomposição.

Além de podermos fazer um estudo comparativo entre os diversos produtos, com relação às suas menores temperaturas de decomposição, estes resultados serão imprescindíveis para o estudo da cinética de termodegradação a ser feito na próxima etapa do trabalho.

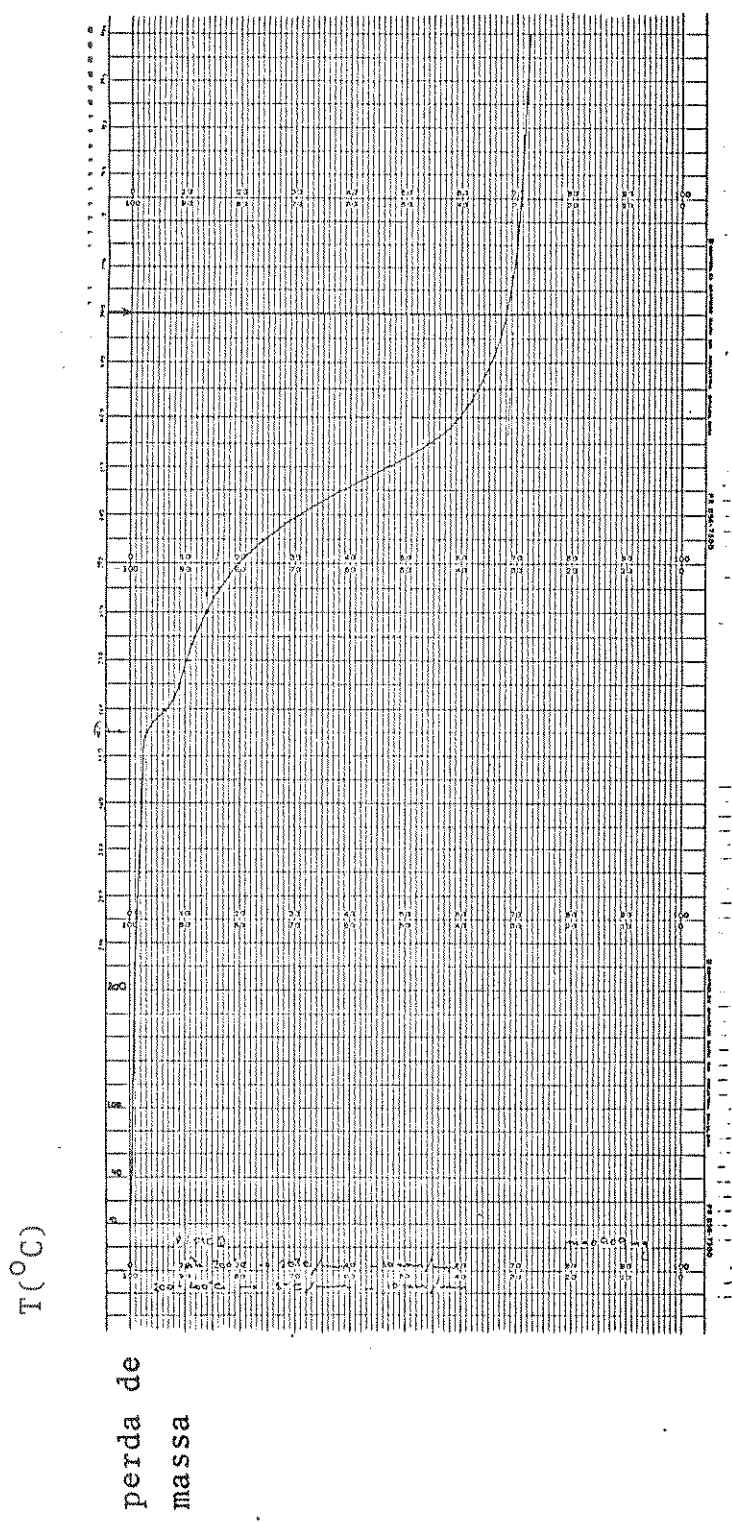


Figura 8. Curva termogravimétrica parcial do polímero P/PTC 1 (para a primeira etapa de decomposição), obtida à taxa de aquecimento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Para este evento, foi anotado o intervalo de temperatura de 200°C a 400°C .

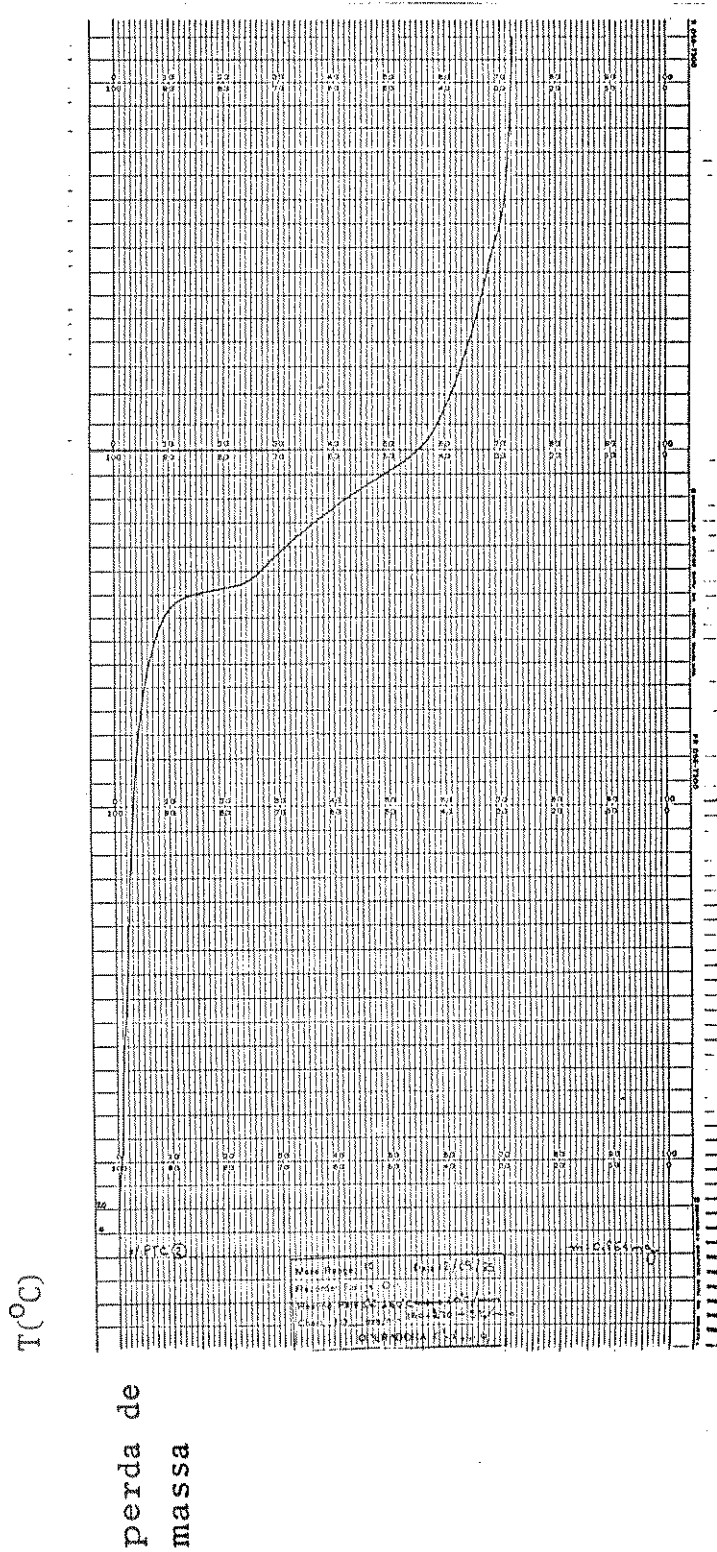


Figura 9. Curva termogravimétrica parcial do polímero P/PTC 2 (para a primeira etapa de decomposição), obtida à taxa de aquecimento de 5°C/min. Para este evento, foi anotado o intervalo de temperatura de 160°C a 370°C.

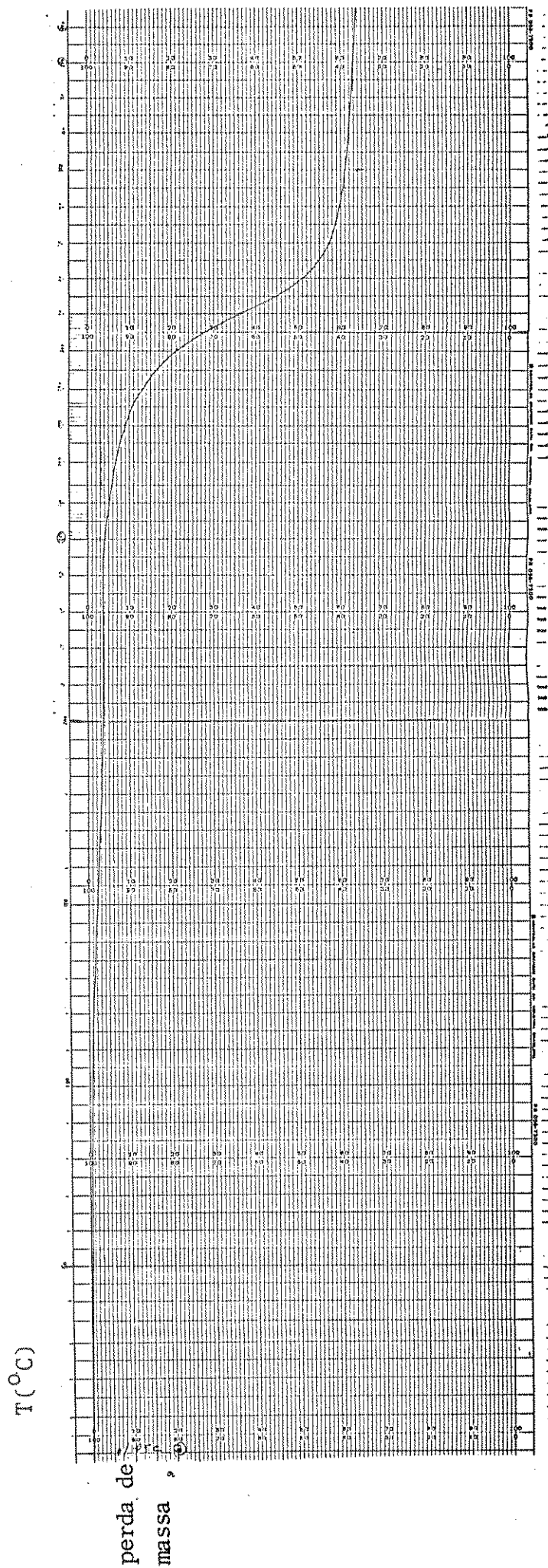


Figura 10. Curva termogravimétrica parcial do polímero P/PTC 3 (para a primeira etapa de decomposição), obtida à taxa de aquecimento de 5°C/min. Para este evento, foi anotado o intervalo de temperatura de 250°C a 400°C.

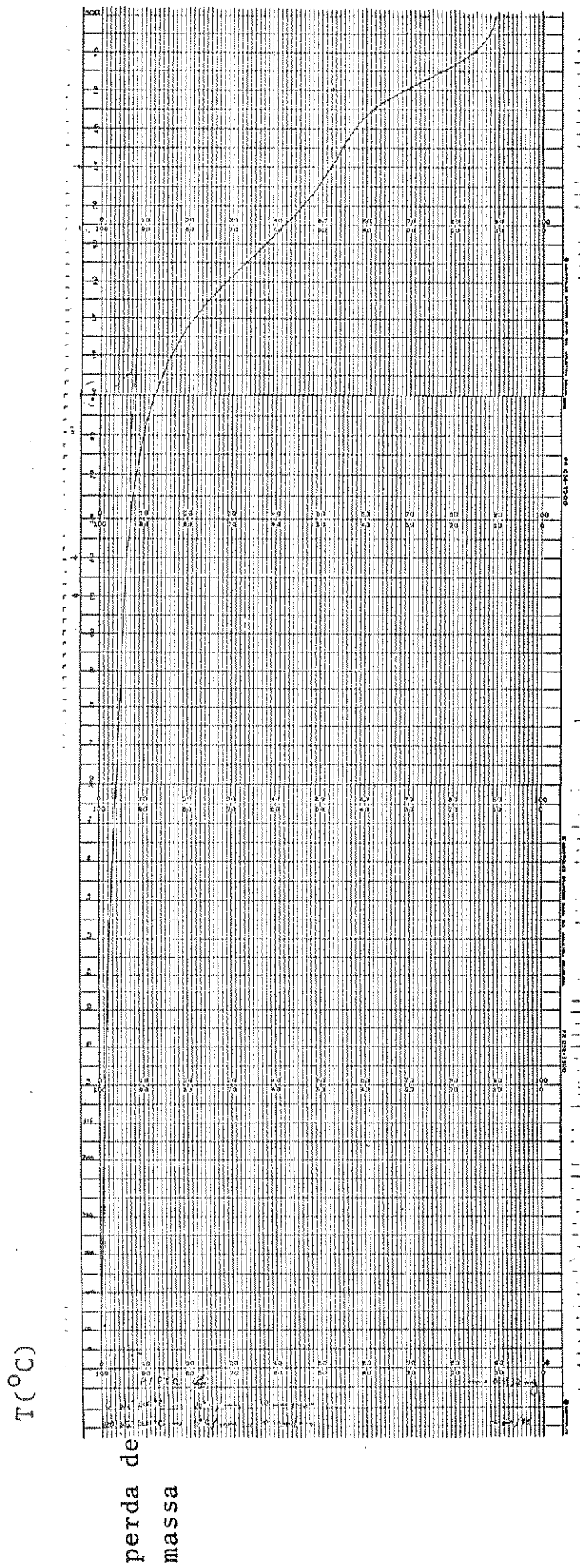


Figura 11. Curva termogravimétrica parcial do polímero P/PTC 4 (para a primeira etapa de decomposição), obtida à taxa de aquecimento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Para este evento, foi anotado o intervalo de temperatura de 200°C a 500°C .

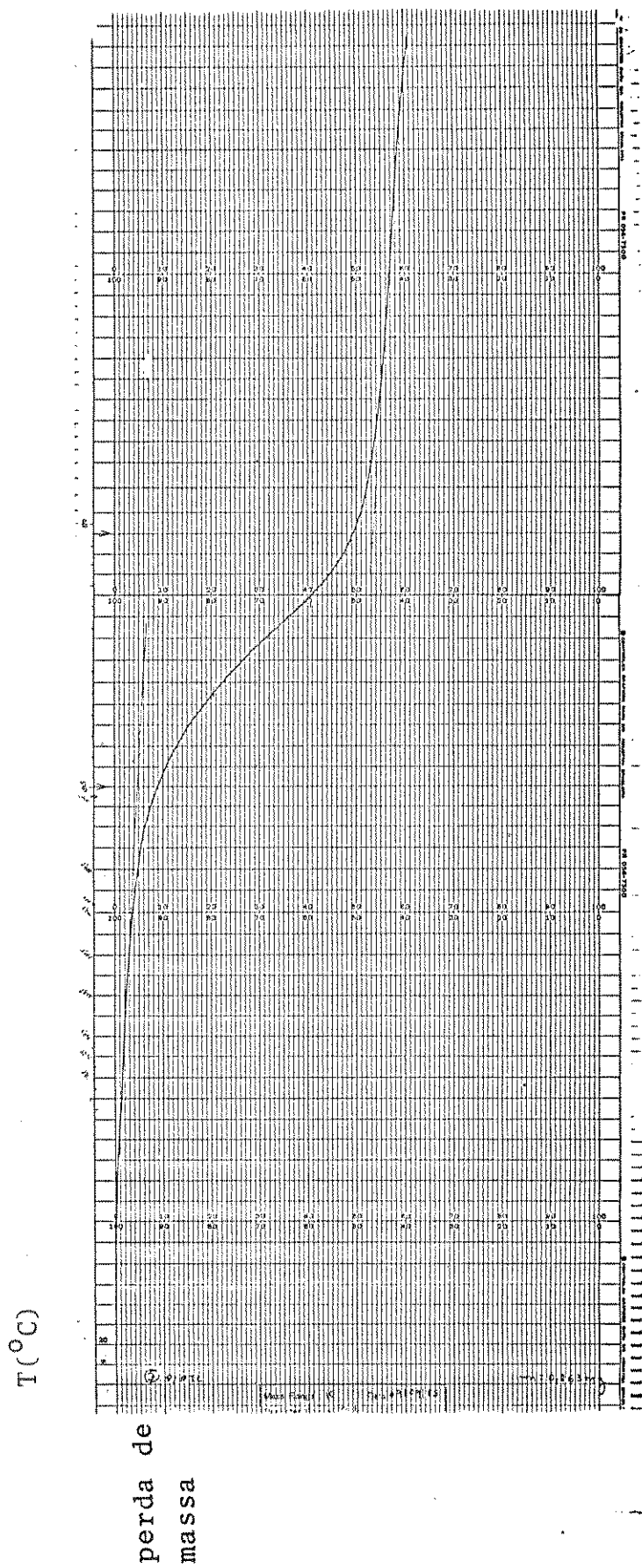


Figura 12. Curva termogravimétrica parcial do polímero P/PTC 5 (para a primeira etapa de decomposição), obtida à taxa de aquecimento de 5°C/min. Para este evento, foi anotado o intervalo de temperatura de 250°C a 450°C.

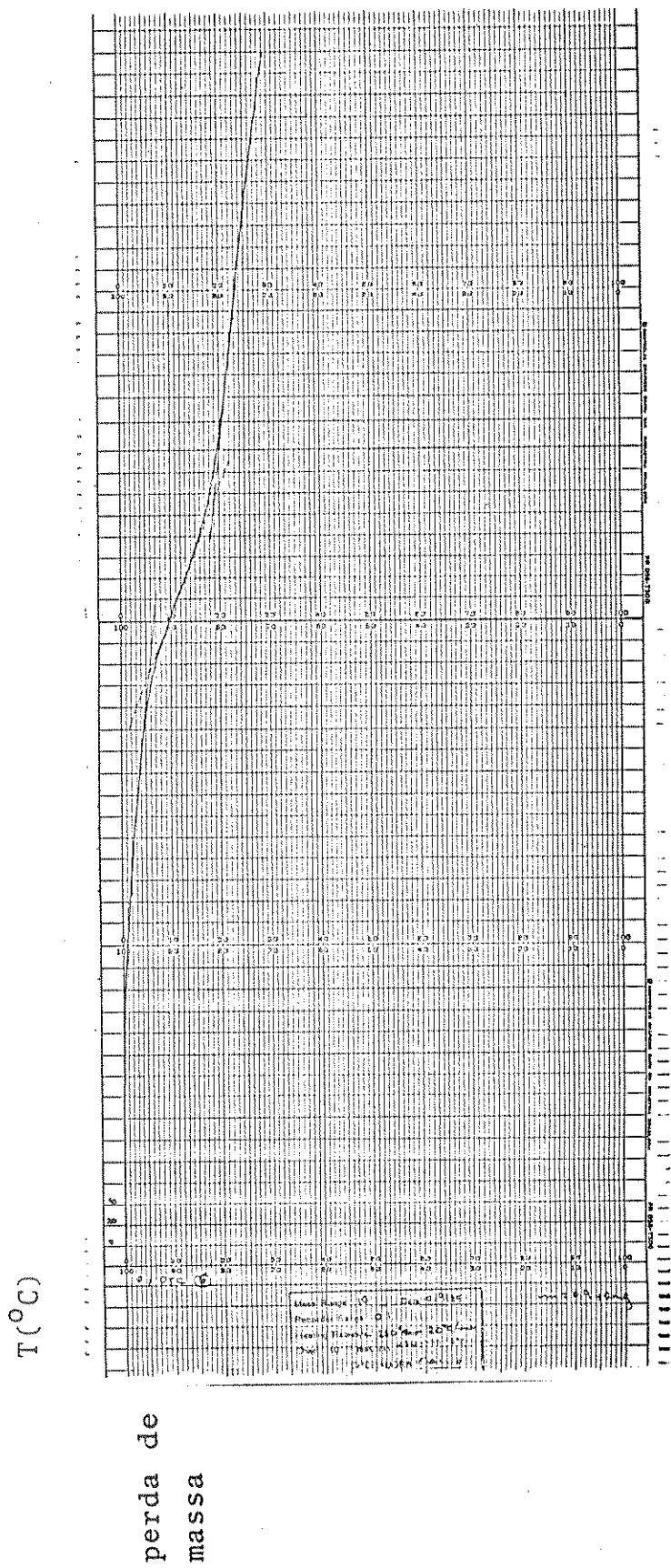


Figura 13. Curva termogravimétrica parcial do polímero P/PTC 6 (para a primeira etapa de decomposição), obtida à taxa de aquecimento de 5°C/min. Para este evento, foi anotado o intervalo de temperatura de 250°C a 450°C.

6. COMENTÁRIOS SOBRE OS RESULTADOS OBTIDOS NA PARTE II

Segundo a classificação feita por D'Alelio e Schoenig⁽¹⁹⁵⁾, os produtos poliméricos apresentados neste trabalho, podem ser denominados genericamente de: polímeros aromáticos ligados por um grupo funcional e cuja representação pictórica pode ser dada por:



onde: X é um grupo funcional.

Em decorrência da presença dos grupos aromáticos em suas unidades, estes compostos apresentam uma boa resposta quanto à estabilidade térmica, bastando-se comparar aos diversos exemplos citados na literatura⁽¹⁹⁶⁻¹⁹⁹⁾, particularmente para aqueles que contêm o grupo sulfona como ligação funcional.

No caso particular das polissulfonamidas (P/PTC 1, P/PTC 2 e P/PTC 3) os valores conhecidos para estruturas semelhantes^(200, 201), fornecem uma boa concordância quanto às faixas onde ocorrem as suas degradações térmicas (aproximadamente entre 200 °C e 350 °C).

Quanto aos compostos que apresentam a estrutura do bisfenol-A (2,2-bis(4-fenileno)propilideno), (P/PTC 4, P/PTC 5 e P/PTC 6), também foram obtidas boas respostas quanto às suas estabilidades térmicas, em acordo com estruturas semelhantes conhecidas na literatura^(202,203).

Uma característica marcante dos produtos aqui analisados, se relaciona à sua estabilidade térmica em ambientes diferentes co

mo N_2 e O_2 . Em virtude do alto grau de estabilidade dos compostos em a nálise neste trabalho, não foram verificadas alterações substanciais quanto às suas alterações termo-oxidativas, o que também é conhecido para outras estruturas semelhantes.

Um outro aspecto característico dos produtos analisados, se refere à ausência de resíduos ao final do processo de aquecimento.

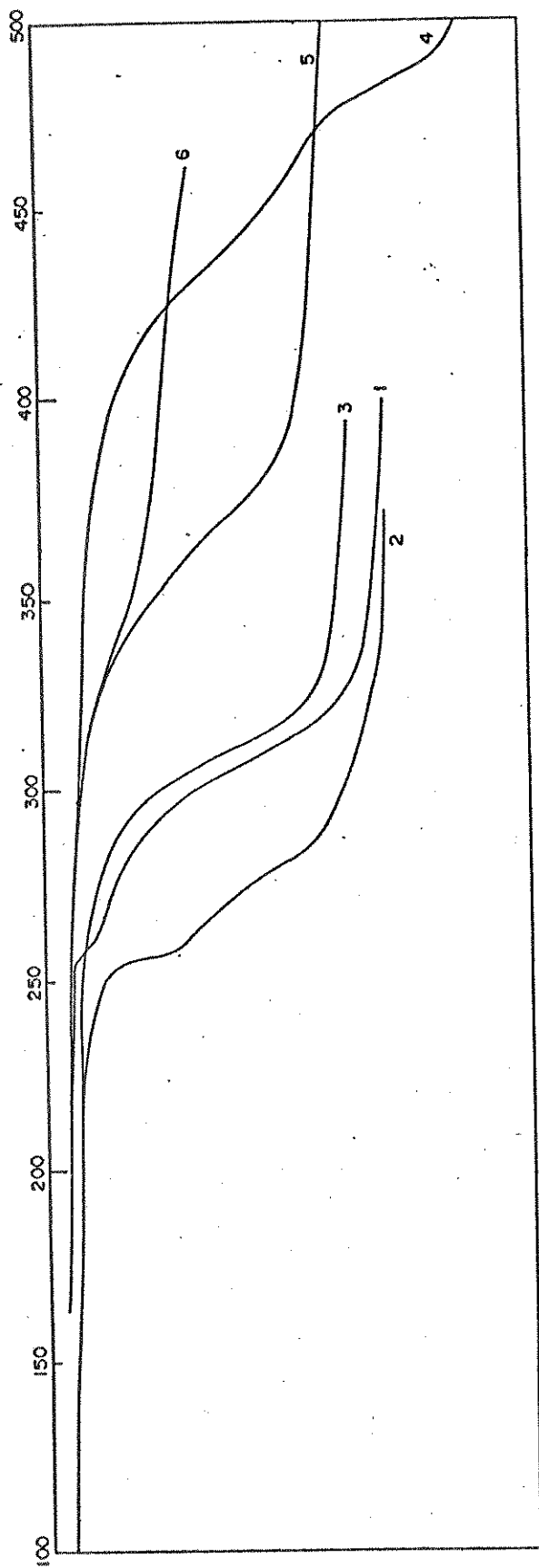


Figura 14. Comparação entre as curvas de degradação dos polímeros P/PTC 1, P/PTC 2, P/PTC 3, P/PTC 4, P/PTC 5 e P/PTC 6, para as primeiras etapas de termodegradação. Estas curvas foram obtidas à velocidade de aquecimento de 5°C/min.

Tabelando as faixas de temperaturas em que ocorrem as primeiras etapas de degradações térmicas nos diversos produtos (sujeitos às mesmas condições de tratamento térmico), chegamos aos seguintes resultados:

Tabela 1. Faixas de temperaturas e percentagens de decomposição para as primeiras etapas de termodecomposição dos polímeros obtidos neste trabalho, para as seguintes condições:
 (a) velocidade de aquecimento = $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$.
 (b) ambiente onde ocorre a termodecomposição = $\text{N}_2(\text{g})$

P/PTC 1	250-270 (11%)	270-350 (74%)
P/PTC 2	160-260 (30%)	260-350 (73%)
P/PTC 3	250-400 (63%)	
P/PTC 4	200-460 (55%)	460-500 (50%)
P/PTC 5	250-450 (66%)	
P/PTC 6	250-400 (76%)	

Comparando-se estes resultados (extraídos das curvas termogravimétricas à velocidade de aquecimento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$), é possível expressar uma ordem de estabilidade térmica crescente para os diversos polímeros (sujeitos às mesmas condições de velocidade de aquecimento e ambiente onde ocorre a termodegradação), dada por:
 $\text{P/PTC 2} < \text{P/PTC 1} < \text{P/PTC 3} < \text{P/PTC 5} < \text{P/PTC 6} < \text{P/PTC 4}$.

PARTE (III)

CINÉTICA DA TERMODEGRADAÇÃO

CINÉTICA DE TERMODEGRADAÇÃO DE SÓLIDOS

A decomposição térmica dos sólidos é considerada um dos processos mais complexos sob o ponto de vista da análise cinética⁽²⁰⁴⁾. Mesmo no caso de um sistema tão simples quanto:



vários pontos são discutíveis, como por exemplo: as quebras iniciais das ligações do sistema $A_{(s)}$ e a destruição do seu arranjo cristalino; a formação das novas ligações do sistema $B_{(s)}$ e consequentemente a formação do novo arranjo cristalino; o fenômeno da adsorção-dessorção do produto gasoso $C_{(g)}$ e em consequência a sua difusão; além, é claro, dos problemas inerentes à transferência de calor do processo⁽²⁰⁵⁾.

Numa análise cinética de uma reação de termodecomposição, pode-se lançar mão de um grande número de processos analíticos, entre os quais estaremos interessados em discutir a análise termogravimétrica. Com o emprego de uma termobalança, é possível a obtenção de curvas de decomposição térmica, as quais podem fornecer importantes informações concernentes ao comportamento cinético de uma dada amostra, quando sujeita a um processo de aquecimento. Como resultado da análise das curvas de decomposição térmica (também chamadas de curvas termogravimétricas), pode-se obter os seguintes parâmetros: energia de ativação do processo; ordem da reação; sugestão do mecanismo envolvido; o valor do fator pré-exponencial de Ar-

renhius e a entropia da reação. Com o emprego de um aquecimento contínuo e a uma taxa crescente (conhecido como processo não-isotérmico) e com a utilização de métodos matemáticos de análise, é possível estudarmos o fenômeno da termodecomposição de um dado material por intermédio da análise das suas curvas termogravimétricas.

A determinação dos parâmetros cinéticos, obtidos por uma análise termogravimétrica, é, via de regra, baseada na equação de Arrhenius, a qual é dada por:

$$\frac{d\alpha}{dt} = K \cdot f(\alpha) \quad \text{[equação 25]}$$

onde: $K = Ae^{-(E/RT)}$ [equação 26]

Substituindo-se a equação 26 na equação 25, teremos:

$$\frac{d\alpha}{dt} = Ae^{-(E/RT)} \cdot f(\alpha) \quad \text{[equação 27]}$$

onde:

- α = fração de decomposição do material ao ser aquecido
- $\frac{d\alpha}{dt}$ = velocidade de decomposição do material no processo
- A = fator pré-exponencial de Arrhenius
- R = constante universal dos gases
- E = energia de ativação
- $f(\alpha)$ = uma função algébrica relacionada ao mecanismo da termodecomposição

Em geral, e particularmente hoje com a automação da maioria dos aparelhos empregados em termogravimetria, as medidas termogravimétricas são conseguidas a uma taxa constante de aquecimento dada por:

$$q = \frac{dT}{dt} \quad \text{[equação 28]}$$

isto é, q representa a variação da temperatura ao longo do tempo. Substituindo-se o valor de dt , presente na equação 27, pelo definido agora na equação 28, obtemos:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{q} \cdot e^{-(E/RT)} \cdot f(\alpha) \quad \text{[equação 29]}$$

ou também:

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{q} \cdot e^{-(E/RT)} dT \quad \text{[equação 30]}$$

Para sistemas onde são possíveis determinações diretas da velocidade de uma reação, a obtenção de alguns parâmetros como a energia de ativação, a ordem da reação e o fator pré-exponencial de Arrhenius, podem ser conseguidos a partir de: (a) métodos diferenciais (206-211); (b) métodos integrais⁽²¹²⁻²¹⁴⁾ e/ou métodos aproximados (215-218).

(a) Métodos Diferenciais

[1] O método desenvolvido por Freeman e Carroll⁽²⁰⁶⁾ é provavelmente o mais amplamente utilizado como método cinético de análise. Por

este tratamento, a ordem da reação e o valor da energia de ativação podem ser determinados empregando-se poucos dados experimentais.

Partindo da equação de Arrhenius, Freeman e Carrol obtiveram o seguinte desenvolvimento:

Tomando-se o ln de ambos os membros da equação 29, obtém-se:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dT}\right) = \ln \frac{A}{q} + \ln f(\alpha) - \frac{E}{RT} \quad [\text{equação 31}]$$

Considerando-se uma variação dos diversos termos da equação anterior e levando-se em consideração que $\Delta \ln A/Q = 0$, teremos:

$$\Delta \ln\left(\frac{d\alpha}{dT}\right) = \Delta \ln f(\alpha) - \frac{E}{R} \cdot \Delta\left(\frac{1}{T}\right) \quad [\text{equação 32}]$$

Esta última expressão pode ser simplificada, substituindo-se o termo $E/R \cdot \Delta(1/T)$ por X, isto é:

$$\Delta \ln\left(\frac{d\alpha}{dT}\right) = \Delta \ln f(\alpha) - X \quad [\text{equação 32'}]$$

Dividindo-se ambos os membros da última expressão por $\Delta \ln f(\alpha)$, teremos:

$$\frac{\Delta \ln\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)}{\Delta \ln f(\alpha)} = \frac{-X}{\Delta \ln f(\alpha)} + 1 \quad [\text{equação 33}]$$

As funções algébricas $f(\alpha)$ relacionadas aos diversos mecanismos de termod decomposição⁽²¹⁹⁾ podem ser substituídas na equação 33 por uma

das expressões constantes da Tabela 2, a seguir:

Tabela 2.* Valores de f(α) para cada mecanismo, segundo o tratamento diferencial.

f(α)	mecanismo
α ⁻¹	D ₁
(1-α) ^{1/2}	R ₂
(1-α) ^{2/3}	R ₃
(1-α)	F ₁
(1-α)(-ln(1-α)) ^{1/2}	A ₂
(1-α)(-ln(1-α)) ^{2/3}	A ₃
(-ln(1-α)) ⁻¹	D ₂
(1-(1-α) ^{1/3}) ⁻¹ (1-α) ^{2/3}	D ₃
((1-α) ^{-1/3} -1) ⁻¹	D ₄

* Extraída de⁽²¹⁹⁾.

Escrita na forma completa, a equação 33 será dada por:

$$\frac{\Delta \ln(\frac{d\alpha}{dT})}{\Delta \ln f(\alpha)} = - \frac{(E/RT)}{\Delta \ln f(\alpha)} + 1$$

[equação 33']

Substituindo-se os diversos valores de f(α) da Tabela 2 e separando-se os termos de interesse podemos conseguir um gráfico de

$$\frac{\Delta \ln(\frac{d\alpha}{dT})}{f(\alpha)}$$

correlação a $\Delta(\frac{1}{T})/\Delta \ln f(\alpha)$, o qual será uma reta, obtendo-

-se o valor de E a partir do coeficiente angular e o valor de n expresso pelo coeficiente linear.

[2] O método desenvolvido por Achar e col.⁽²¹¹⁾ é também um método diferencial aplicável a todos os mecanismos de reação. A partir da equação de Arrhenius [equação 29], pode-se fazer o seguinte rearranjo:

$$\frac{(d\alpha/dT)}{f(\alpha)} = \frac{A}{q} \cdot e^{-(E/RT)} \quad [\text{equação 34}]$$

tomando-se os ln de ambos os lados da equação, teremos:

$$\ln\left[\frac{(d\alpha/dT)}{f(\alpha)}\right] = \ln \frac{A}{q} - \frac{E}{RT} \quad [\text{equação 35}]$$

Plotando-se o $\ln\left[\frac{(d\alpha/dT)}{f(\alpha)}\right]$ em função de $1/T$, obtém-se o valor

da energia de ativação do processo, além do valor do fator pré-exponencial de Arrhenius(A).

Existem outros métodos⁽²⁰⁷⁻²¹⁰⁾ que empregam equações diferenciais, mas de menor interesse para os nossos objetivos.

(b) Métodos Integrais

Integrando-se a equação 30, obtemos:

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \int_{T_0}^T \frac{A}{q} e^{-(E/RT)} dT \quad [\text{equação 36}]$$

ou ainda:

$$\int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{q} \int_{T_0}^T e^{-(E/RT)} dT \quad [\text{equação 37}]$$

Em se tratando de substâncias termicamente estáveis à temperatura ambiente, o valor da integração do lado direito da equação 37, nos limites de $T_0 = 0^{\circ}\text{K}$ até $T = 278,16^{\circ}\text{K}$ (isto é, desde o zero absoluto até à temperatura ambiente) são desprezíveis, quando comparados aos que se obtêm entre T_0 e as temperaturas T ordinárias de reação. Portanto, podemos substituir o valor de T_0 na integração, por 0 (zero).

Costuma-se usar uma representação simplificada para

$$\int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)}$$

dada por $g(\alpha)$.

As funções $g(\alpha)$ estão representadas na Tabela 3.

Semelhantemente, usa-se representar a integral do lado direito da equação 37, isto é,

$$\int_{T_0}^T e^{-(E/RT)} dT$$

por (i)⁽²²⁰⁾, a qual é chamada de integral de temperatura.

Tabela 3.* Valores de $g(\alpha)$ para cada mecanismo, segundo o tratamento integral.

$g(\alpha)$	mecanismo
$\alpha^2/2$	D_1
$2[1-(1-\alpha)^{1/2}]$	R_2
$3[1-(1-\alpha)^{1/3}]$	R_3
$-\ln(1-\alpha)$	F_1
$2[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$	A_2
$3[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$	A_3
$(1-\alpha)\ln(1-\alpha)+\alpha$	D_2
$3/2[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$	D_3
$3/2[1-2/3\alpha-(1-\alpha)^{2/3}]$	D_4

* Extraída de (219).

Portando, podemos ter a seguinte representação simplificada para a equação 37:

$$g(\alpha) = \frac{A}{q} i \text{ (E,T)}$$

[equação 38]

A integral de temperatura i , não apresenta forma analítica finita e por isso os cálculos baseados na equação 37, requerem o emprego de computadores numéricos e em alguns casos, tabelas dos valores de i , ou ainda o emprego de fórmulas aproximadas.

Resolvendo-se em separado, o valor da integral i , teremos:

$$i = \int_0^T e^{-(E/RT)} dT \quad [\text{equação 39}]$$

Substituindo-se o valor de (E/RT) por u , e explicitando-se o valor de T , tem-se:

$$E/RT = u \quad [\text{equação 40}]$$

ou

$$T = E/Ru \quad [\text{equação 41}]$$

Derivando-se a equação 41 com relação a T , tem-se:

$$\frac{d(T)}{dT} = 1 = \frac{E}{R} \cdot \frac{d}{dT} \left(\frac{1}{u} \right) = \frac{E}{R} \left(-\frac{1}{u^2} \right) \frac{du}{dT} \quad [\text{equação 42}]$$

Desta última relação, é possível escrever:

$$dT = \frac{E}{Ru^2} du \quad [\text{equação 43}]$$

Substituindo-se o valor de dT da equação 43 na equação 39, obtem-se:

$$i = \int_u^\infty e^{-u} \cdot \left(\frac{E}{R} \right) u^{-2} du = \frac{E}{R} \int_u^\infty e^{-u} u^{-2} du \quad [\text{equação 44}]$$

Costuma-se representar a integral $\int_u^\infty \frac{e^{-u}}{u^2} du$ pelo símbolo $p(u)$, ou

ainda tomando-se o limite $u=x$ (referente aos diversos pontos da cur

va termogravimétrica), tem-se:

$$x \int_0^{\infty} \frac{e^{-x}}{x^2} dx = p(x) \quad [\text{equação 45}]$$

onde $x = E/RT\alpha$

Tomando-se a equação 37 e fazendo-se as substituições até agora in troduzidas pelas equações 38, 44 e 45, teremos:

$$g(\alpha) = \frac{E.A.}{R.q} p(x) \quad [\text{equação 46}]$$

A equação 46 é uma equação básica, descrita por Doyle⁽²¹²⁾.

O valor de $p(x)$ ^(221,222) é conseguido utilizando-se um desenvolvimento em série. Com o emprego de uma série assintótica pro posta por Rainville⁽²²³⁾, pode-se expressar o valor de $p(x)$, por intermédio de:

$$p(x) = \int_0^{\infty} e^{-u} u^{-b} du \approx u^{1-b} e^{-u} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n (b)_n}{u^{n+1}} \quad [\text{equação 47}]$$

onde $b = 2$ (ver equações 40 e 41).

Murray e White⁽²²⁴⁾, empregaram a seguinte notação:

$$p(x) = \int_0^{\infty} \frac{e^{-x}}{x^2} dx \approx \frac{e^{-x}}{x^2} \left(1 + \frac{2!}{x} - \frac{3!}{x^2} + \dots \right) \quad [\text{equação 48}]$$

Segundo Rainville, o termo $(b)_n$, apresenta o seguinte significado:

$$b(n) = b(b+1)(b+2)\dots(b+n-1) \quad [\text{equação 49}]$$

onde: $n \geq 1$

e $(b)_0 = 1$ para $b \neq 0$

Pode-se então formar o seguinte conjunto de termos para o valor de $(b)_n$ no somatório expresso pela equação 47:

$$\begin{aligned} \text{para } n = 0 & \quad (b)_0 = 1 = 1! \\ n = 1 & \quad (b)_1 = 1 \cdot (2) = 2 = 2! \\ n = 2 & \quad (b)_2 = 1 \cdot (2) \cdot (3) = 6 = 3! \\ n = 3 & \quad (b)_3 = 1 \cdot (2) \cdot (3) \cdot (4) = 24 = 4! \end{aligned}$$

e assim sucessivamente...

$$\text{para } n = n \quad (b)_n = 1 \cdot (2) \cdot (3) \dots (n+1) = (n+1)!$$

Desenvolvendo-se cada termo do somatório da equação 47, vamos obter:

$$\begin{aligned} \text{para } n = 0 & \quad \sum_{n=0}^{\infty} = \frac{(-1)^0 \cdot 1!}{(E/RT)} = \frac{1}{(E/RT)} \\ n = 1 & \quad \sum_{n=0}^{\infty} = \frac{(-1)^1 \cdot 2!}{(E/RT)^2} = - \frac{2}{(E/RT)^2} \\ n = 2 & \quad \sum_{n=0}^{\infty} = \frac{(-1)^2 \cdot 3!}{(E/RT)^3} = \frac{3}{(E/RT)^3} \\ & \quad \vdots \\ n = n & \quad \sum_{n=0}^{\infty} = \frac{(-1)^n \cdot (n+1)!}{(E/RT)^{n+1}} \end{aligned}$$

Agrupando todos os termos do somatório, tem-se:

$$p(x) \cong \frac{e^{-(E/RT)}}{(E/RT)} \left[\frac{1}{(E/RT)} - \frac{2!}{(E/RT)^2} + \frac{3!}{(E/RT)^3} - \dots \right]$$

[equação 50]

Colocando-se o termo $1/(E/RT)$ da equação 46 em evidência, teremos:

$$\begin{aligned} p(x) &\cong \frac{e^{-(E/RT)}}{(E/RT)} \cdot \frac{1}{(E/RT)} \left[1 - \frac{2!}{(E/RT)} + \frac{3!}{(E/RT)^2} - \dots \right] = \\ &= \frac{e^{-(E/RT)}}{(E/RT)^2} \left[1 - \frac{2!}{(E/RT)} + \frac{3!}{(E/RT)^2} - \dots \right] \end{aligned} \quad \text{[equação 51]}$$

Substituindo-se o valor de $p(x)$ fornecido pela equação 51 na equação 46, virá:

$$g(\alpha) = \frac{E \cdot A \cdot}{R \cdot q} \cdot \frac{R^2 T^2}{E^2} \cdot e^{-(E/RT)} \cdot \left[1 - \frac{2!}{(E/RT)} + \frac{3!}{(E/RT)^2} - \dots \right]$$

[equação 52]

Simplificando-se os termos semelhantes na equação 48, obtemos finalmente:

$$g(\alpha) = \frac{ART^2}{E \cdot q} e^{-(E/RT)} \left[1 - \frac{2!}{(E/RT)} + \frac{3!}{(E/RT)^2} - \dots \right] \quad \text{[equação 53]}$$

Pode-se verificar experimentalmente que é possível desprezar os termos do somatório da equação 53, com exceção dos dois primeiros,

sem os quais pouca modificação quantitativa é observada.

Demonstração: Considerando-se um valor de energia de ativação igual a 30.000 cal/mol; $R = 1,98 \text{ cal/}^{\circ}\text{K.mol}$ e uma temperatura de $523,16^{\circ}\text{K}$, teremos:

$$(a) \text{ para 2 termos: } \left[1 - \frac{2!}{(E/RT)}\right] = 0,9309429$$

$$(b) \text{ para 3 termos: } \left[1 - \frac{2!}{(E/RT)} + \frac{3!}{(E/RT)^2}\right] = 0,9380962$$

$$(c) \text{ para 4 termos: } \left[1 - \frac{2!}{(E/RT)} + \frac{3!}{(E/RT)^2} - \frac{4!}{(E/RT)^3}\right] = 0,9371082$$

Assim, pode-se escrever uma forma simplificada para a equação 53, sem grandes prejuízos quantitativos, dada por:

$$g(\alpha) = \frac{A.R.T^2}{E.q} e^{-(E/RT)} \left[1 - \frac{2}{(E/RT)}\right] \quad [\text{equação 54}]$$

No conjunto dos Métodos Integrais, destacam-se algumas metodologias de abordagem que passaremos a caracterizar a seguir.

(I) O Método de Abordagem de Coats e Redfern⁽²¹³⁾, leva em consideração o seguinte rearranjo da equação 54:

$$\frac{g(\alpha)}{T^2} = \frac{A.R}{E.q} \cdot e^{-(E/RT)} \cdot \left[1 - \frac{2}{(E/RT)}\right] \quad [\text{equação 55}]$$

Tomando-se os ln de ambos os membros da equação 55, teremos:

$$\ln\left[\frac{g(\alpha)}{T^2}\right] = \ln\frac{A.R}{E.q} - \left(\frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T}\right) + \ln\left[1 - \frac{2}{(E/RT)}\right] \quad [\text{equação 56}]$$

a partir da qual, fazendo-se um gráfico de $\ln[\frac{g(\alpha)}{T^2}]$ em relação a

$\frac{1}{T}$, obtém-se uma reta, cuja inclinação fornecerá o valor de E/R .

(II) O Método de Abordagem de Murray e White⁽²²⁴⁾, considera o seguinte rearranjo da equação 54:

$$\frac{q}{T^2} = \frac{A.R}{E.g(\alpha)} \cdot e^{-(E/RT)} \cdot [1 - \frac{2}{(E/RT)}] \quad [\text{equação 57}]$$

Tomando-se os $\ln$ de ambos os membros da equação 53, teremos:

$$\ln(\frac{q}{T^2}) = \ln \frac{A.R}{E.g(\alpha)} - (\frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T}) + \ln[1 - \frac{2}{(E/RT)}] \quad [\text{equação 58}]$$

a partir da qual, fazendo-se um gráfico de $\ln(\frac{q}{T^2})$ em função de $\frac{1}{T}$

para um mesmo valor de α , resultará numa reta, cuja inclinação dará o valor de E/R .

(III) O Método de Abordagem de Zsakó⁽²⁰⁵⁾, corresponde a um tratamento simples e elegante, o qual por rearranjo da equação 46, resultará em:

$$\frac{A.E}{R.q} = \frac{g(\alpha)}{p(x)} \quad [\text{equação 59}]$$

Tomando-se os ln de ambos os membros da equação 59, teremos:

$$\ln\left(\frac{A \cdot E}{R \cdot q}\right) = \ln g(\alpha) - \ln p(x) = B \quad [\text{equação 60}]$$

onde B é uma constante que contém A, E, R e a taxa de aquecimento q. Admitindo-se diferentes mecanismos de reação $[g(\alpha)]$ e valores de energia de ativação, obtém-se uma série de valores de B, auxiliado pelos valores tabelados pelo próprio autor⁽²⁰⁵⁾. O desvio padrão de B é dado pela relação

$$\delta = \sqrt{\frac{(B_i - \bar{B})^2}{r}} \quad [\text{equação 61}]$$

onde: B_i - são os valores individuais de B,

$\bar{B}$ - a média aritmética dos diversos valores de B

e r - o número de dados experimentais utilizados para calcular $\bar{B}$.

O valor mínimo de δ , indicará o melhor valor da Energia de Ativação.

(IV) O Método de Abordagem de Gyulay e Greenhow⁽²²⁰⁾, leva em consideração os seguintes aspectos:

tomando-se a representação dada pela equação 39, isto é:

$$i = \int_0^T e^{-(E/RT)} dT$$

pode-se escrever a forma simplificada dada pela representação

$$g(\alpha) = (A/q)i \quad [\text{equação 62}]$$

Para dois pontos de uma mesma conversão, isto é, para dois pontos de mesmos valores de α , obtidos de duas cruvas termogravimétricas do mesmo material, mas obtidas a partir de diferentes velocidades de aquecimento (q) (e preferencialmente como o mesmo peso inicial), pode-se escrever as seguintes relações:

$$i_{11} = \int_0^{T_{11}} e^{-(E/RT)} dT ; i_{21} = \int_0^{T_{21}} e^{-(E/RT)} dT \quad [\text{equação 63}]$$

onde os índices 11 e 21 representam respectivamente o seguinte: o 1º algarismo representa a curva termogravimétrica empregada e o 2º um valor de conversão (α) particular.

De maneira semelhante podemos escrever:

$$g(\alpha)_{11} = (A/q_1)i_{11} ; g(\alpha)_{21} = (A/q_2)i_{21} \quad [\text{equação 64}]$$

considerando-se que:

$$g(\alpha)_{11} = g(\alpha)_{21} \quad [\text{equação 65}]$$

podemos escrever que:

$$g(\alpha)_{11}/g(\alpha)_{21} = (q_2/q_1)/(i_{11}/i_{21}) = 1 \quad [\text{equação 66}]$$

e portanto finalmente:

$$q_1/q_2 = i_{11}/i_{21} \quad [\text{equação 67}]$$

ou ainda genericamente:

$$q_K/q_L = i_{K1}/i_{L1} = i_{K2}/i_{L2} = \dots = i_{Kn}/i_{Ln} \quad [\text{equação 68}]$$

Para a relação da equação 64, admite-se que o valor de A é constante na região de conversão. Para a determinação da energia de ativação o método é aplicado da seguinte maneira: dois pontos de uma mesma conversão são tomados sobre duas curvas termogravimétricas obtidas a diferentes taxas de aquecimento (q_1 e q_2) e as respectivas temperaturas T_1 e T_2 anotadas. Os valores de $\ln i$ correspondentes a estas temperaturas a várias energias de ativação, podem ser obtidos a partir de valores tabelados⁽²⁰⁵⁾. Se fizermos um gráfico de $\ln(i_1/i_2)$ (aqui os subscritos 1 e 2 se referem aos valores correspondentes de T_1 e T_2) em relação a E, o valor desconhecido de E poderá ser localizado como aquele correspondente ao $\ln(q_1/q_2) = \ln(i_1/i_2)$. Se considerarmos o caso simples onde $f(\alpha)$ é igual a $(1-\alpha)^n$, poderemos determinar o valor de ordem da reação (n), da seguinte maneira: usando as duas curvas termogravimétricas empregadas para a determinação da energia de ativação.

Leve-se ainda em consideração que:

quando $f(\alpha) = (1-\alpha)^n$, a integral de conversão é dada por:

$$g(\alpha) = \int_{x_0}^x dx / (1-x)^n \quad [\text{equação 69}]$$

onde x_0 é usualmente tomado como zero.

(a) A expressão para $g(\alpha)$, quando $n \neq 1$ é dada por:

$$g(\alpha) = (1/(n-1))(1/(1-x)^{n-1}-1) \quad [\text{equação 70}]$$

(b) Para $n=1$, a expressão de $g(\alpha)$ será dada por:

$$g(\alpha) = -\ln(1-\alpha) \quad [\text{equação 71}]$$

O fator pré-exponencial A, poderá ser calculado da relação:

$$A = (q/i).g(\alpha) \text{ ou } \ln A = \ln q - \ln i + \ln g(\alpha) \quad [\text{equação 72}]$$

(c) Métodos Aproximados

Nos métodos aproximados, o lado direito da equação 37, isto é:

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{q} \int_{T_0}^T e^{-(E/RT)} dT$$

é resolvido por intermédio de uma aproximação empregando-se o valor da temperatura T_i , correspondente ao valor onde a velocidade de decomposição da amostra é máxima.

Horowitz e Metzger⁽²¹⁵⁾ ao analisarem exemplos de decomposições térmicas, nos quais a constante de velocidade envolve concentrações expressas por frações molares e onde o número de moles é constante, obtiveram a seguinte expressão:

$$\ln \ln \left(\frac{W_o - W_t}{W - W_t} \right) = \frac{E\theta}{RT_s^2} \quad [\text{equação 73}]$$

onde: W = a massa da amostra, a uma dada temperatura

W_o = massa inicial da amostra

W_t = massa final da amostra

θ = temperatura de referência.

Outros métodos aproximados foram desenvolvidos por Fuoss et al.⁽²¹⁶⁾, Berlin e Robinson⁽²¹⁷⁾ e por Reich⁽²¹⁸⁾.

[3] Nos últimos dez anos, verificamos um grande interesse de diversos pesquisadores ou grupos em torno do tema de determinação dos parâmetros cinéticos das reações de termodegradação. Anotamos, a partir do ano de 1977 (tomado como referência inicial), alguns trabalhos que foram considerados importantes como complemento ao nosso estudo. O estudo de Criado e Morales⁽²²⁵⁾ sobre a interpretação de mecanismos de processos de difusão e de fase de fronteira; o estudo de Fong e Chen⁽²²⁶⁾ sobre a dehidroxilação do $Mg(OH)_2$; os estudos da cinética de decomposição do $CaC_2O_4 \cdot 4H_2O$ por Röck⁽²²⁷⁾; o estudo comparativo de cálculos mecanísticos feitos por Böhme, Boy, Heide e Höland⁽²²⁸⁾; o estudo da cinética de termodegradação do $CdCO_3$, feito por Dharwadkar e col.⁽²²⁹⁾; os estudos de Reich e Stivala⁽²³⁰⁾ sobre parâmetros cinéticos; o cálculo de parâmetros cinéticos feitos por Altolfer⁽²³¹⁾; a análise computacional de curvas obtidas por TG e DTG de Criado, Morales e Rives⁽²³²⁾; o estudo de Agherghinei⁽²³³⁾ sobre o método de Reich; um novo método de cálculo

lo sugerido por Swaminathan e Madhavan⁽²³⁴⁾; o estudo sobre a cinética de curvas com reações térmicas independentes feito por Várhegyi⁽²³⁵⁾; o estudo de Arnold e col.⁽²³⁶⁾ sobre os problemas de caracterização dos processos termoanalíticos por intermédio de parâmetros cinéticos; o estudo comparativo entre os coeficientes de correlação e o mecanismo da reação, executado por Reich e Stivala⁽²³⁷⁾; o estudo da análise cinética de curvas que representam duas reações consecutivas, feito por Marcu e Segal⁽²³⁸⁾; uma longa série de trabalhos executados por Reich e Stivala⁽²³⁹⁻²⁴⁶⁾ sobre a determinação de parâmetros cinéticos a partir de estudos computacionais; o estudo do método combinado (diferencial e integral) feito por Bagchi e Sen⁽²⁴⁷⁾, sobre a decomposição do $Mg(OH)_2$; o estudo de Flóra⁽²⁴⁸⁾ sobre os cálculos cinéticos baseados em curvas termogravimétricas; a análise crítica sobre a determinação de constantes cinéticas feita por Smieszek e col.⁽²⁴⁹⁾; a análise gráfica de dados de TG, feita por Reich e Stivala⁽²⁵⁰⁾; um novo método de determinação de cinética de reação, proposto por Blečić e col.^(251,252); os estudos sobre a degradação térmica do polipropileno e do poliestireno feita por Vovelle e Mellottée⁽²⁵³⁾; o estudo cinético proposto por Prosad⁽²⁵⁴⁾; a sugestão de um método interativo numérico e gráfico para a determinação de parâmetros cinéticos, feita por House e Tcheng⁽²⁵⁵⁾; os estudos de análise computacional de dados de TG obtidos por métodos isotérmicos e não-isotérmicos, na proposta de Reich e Stivala⁽²⁵⁶⁾; o estudo sobre a discriminação das cinéticas do estado sólido, feita por Criado e Morales⁽²⁵⁷⁾, assim como o estudo destes mesmos autores⁽²⁵⁸⁾ sobre o método de análise combinando

curvas de TG e DTA; a determinação de mecanismos e da energia de ativação por análise computacional proposta por Reich e Stivala⁽²⁵⁹⁻²⁶²⁾; a determinação de velocidades de reação, feita por Salvador e Calva⁽²⁶³⁾; a avaliação das curvas de TG com aplicação ao caso dos polímeros feita por Schneider⁽²⁶⁴⁾; a avaliação e otimização de métodos integrais para a análise de dados termogravimétricos, feita por Kassman⁽²⁶⁵⁾.

Ao iniciarmos os nossos estudos sobre a degradação térmica de alguns polímeros, procuramos estabelecer alguns critérios de escolha quanto aos métodos a serem empregados. A nossa atneção se concentrou inicialmente na escolha de um método diferencial de ampla aplicação como o desenvolvido por Freeman e Carrol⁽²⁰⁶⁾.

Com os primeiros resultados obtidos e sem possibilidade de confirmação com dados da literatura, sentimos a necessidade de confrontarmos estes resultados com outro método. Escolhemos então um método integral que, semelhantemente ao primeiro, fosse amplo na sua aplicação. Nossas atenções se concentraram então no método proposto por Satava⁽²²²⁾. A próxima etapa se constituiu no desenvolvimento dos programas computacionais em linguagem Fortran que permitissem a realização dos cálculos necessários à aplicação dos métodos escolhidos.

Para o método de Freeman e Carrol⁽²⁰⁶⁾ (diferencial) foi desenvolver um programa que passou a se denominar - TERMO 9.F4. Para o método de Satava foi desenvolvido outro programa que passou a se chamar - TERMO5.F4. Dadas as limitações dos métodos acima citados, permaneceria uma pequena dúvida quanto à credibilidade e efi-

ciência das informações obtidas dos programas de computação até então desenvolvidos. Por isso procuramos desenvolver um terceiro programa que permitisse um confronto direto entre um segundo método diferencial e um segundo método integral, calculados simultânea e sucessivamente. O método diferencial envolvido no novo cálculo, foi escolhido com base na proposta de Achar e col.⁽²¹¹⁾ enquanto o método de Coats e Redfern⁽²¹³⁾, representa o método de cálculo integral, presente no mesmo programa. Assim, cada função analisada é calculada tanto por uma equação diferencial quanto por uma equação integral. O novo programa passou a ser denominado de TERMO1.F4. Os valores obtidos pelos três programas são então comparados utilizando-se dois métodos diferenciais e dois métodos integrais.

O programa TERMO1.F4, além de permitir uma confrontação entre os resultados obtidos pelos programas TERMO9.F4 e TERMO5.F4, executa uma tarefa de monitoração, testando curvas teóricas construídas.

Para os cálculos numéricos dos valores das curvas teóricas, foi desenvolvido um pequeno programa em linguagem Basic, denominado TERMO1.BAS, que utiliza um microcomputador.

Características dos programas utilizados

(a) O programa TERMO9.F4

Este programa permite o cálculo da Energia de Ativação (E), a partir da resolução das equações que compõem o conjunto de expressões representadas por $f(\alpha)$ [Tabela 2], responsáveis pelos princi-

país mecanismos de reações no estado sólido. Fornece ainda, o valor correspondente à ordem da reação (n) e o coeficiente de correlação (C) representativo de cada expressão analisada. A listagem, correspondente ao programa TERMO9.F4, encontra-se representada no Apêndice I.

(b) O programa TERMO5.F4

Este programa fornece uma indicação para o mais provável mecanismo de reação, tomando-se como referência o melhor dos coeficientes de correlação (C) oriundos da resolução das equações contidas no conjunto de expressões $g(\alpha)$, responsáveis pelos principais mecanismos de termodecomposições relacionadas na Tabela 3. Como se trata de um método de análise integral, baseado na abordagem feita por Satava⁽²²²⁾, é requerida uma atenção especial com relação ao valor da ordem da reação (n) que não é fornecida pelo programa, mas está intimamente relacionada às expressões a serem calculadas. Este programa leva em consideração a correspondência entre $\ln g(\alpha)$ e $1/T$. A listagem, correspondente ao programa TERMO5.F4, se encontra representado no Apêndice II.

(c) O programa TERMO1.F4

Trata-se de um programa auxiliar e complementar às análises iniciais executadas a partir da aplicação prévia dos dois programas anteriormente descritos. O seu principal emprego se faz com relação aos mecanismos do tipo $f(\alpha) = (1-\alpha)^n$, onde n pode ser igual ou diferente de 1 (um), muito comum no tratamento de análise cinética

aplicada aos polímeros. Como o valor da função $f(\alpha)$ deste mecanismo é dada pela expressão $(1-\alpha)^n$, esta ao sofrer integração para produzir o valor de $g(\alpha)$, gera expressões distintas para os valores de $n=1$ e para $n \neq 1$. Como um dos nossos objetivos é a determinação do valor de n (ordem da reação), optamos por um programa específico para este fim, o que evita o desenvolvimento de um programa muito extenso, onde se pudesse testar todos os mecanismos básicos, incluindo o F1, onde $n=1,0$.

Para o cálculo das funções $f(\alpha)$ por intermédio do tratamento diferencial, é empregada a relação:

$$\ln \left[\frac{(d\alpha/dt)}{f(\alpha)} \right]$$

em função de $1/T$, desenvolvida a partir dos estudos de Achar e col. [equação 35].

Para o cálculo integral das funções $g(\alpha)$, é empregada a relação:

$$\ln \left[\frac{g(\alpha)}{T^2} \right]$$

em função de $1/T$, baseada na equação 56, desenvolvida por Coats e Redfern. A introdução do fator $1/T^2$ no cálculo de $\ln g(\alpha)$, permite que se possa extrapolar o valor da energia de ativação no tratamento integral. É feita uma variação dos valores de n (ordem da reação) no intervalo compreendido entre 0,1 e 2,1, com um acréscimo de 0,1 unidade para cada novo valor. Por último, o programa TERM01.F4 per

mite ainda o cálculo do valor do fator pré-exponencial de Arrhenius tanto no tratamento diferencial quanto no integral, o que se constitui um dado adicional de extrema importância.

A listagem, correspondente ao programa TERMO1.F4, encontra-se representado no Apêndice III.

(d) O programa TERMO1.BAS

Este programa se destina ao cálculo dos valores de α e T de curvas teóricas, construídas a partir do fornecimento de algumas variáveis presentes na expressão do mecanismo $f(\alpha) = (1-\alpha)^n$. São fornecidos ao microcomputador informações hipotéticas como: a ordem da reação (n), a energia de ativação (E), o fator pré-exponencial de Arrhenius (A), a constante universal dos gases (R) e a taxa de aquecimento (q), para um determinado mecanismo escolhido.

A listagem do programa TERMO1.BAS para $f(\alpha) = (1-\alpha)^n$, se encontra no Apêndice IV.

Resultados Obtidos da Análise de Curvas Teóricas com o Emprego dos Diversos Programas Citados

Para a obtenção das curvas teóricas, que serão objeto do nosso estudo preliminar, foram tomadas em consideração os seguintes valores, fornecidos inicialmente ao tratamento do programa TERMO1.BAS.:

E.A. = 30.000 ("cal")

R = 1.986

$q = 1/60$ ("°K/min")
 $A = 1 \times 10^{13}$ (S⁻¹)
 $n = 0,5; 1,0$ e $1,6$ (respectivamente, para cada uma das 3 curvas)

Considerou-se para efeito de cálculo, que as curvas resultantes deveriam satisfazer as condições do mecanismo no qual $f(\alpha) = (1-\alpha)^n$. Os valores de α e T obtidos para as supostas curvas, foram em seguida submetidas como dados de entrada nos programas TERMO9.F4; TERMO5.F4 e TERMO1.F4, dos quais reproduzimos a seguir os resultados obtidos.

-Resultados Obtidos para $n = 1,0$

Tabela 4. Conjunto de valores teóricos (α , T , $d\alpha/dt$) obtidos pelo programa TERMO1.F4, para $n=1,0$.

α	T	$d\alpha/dt$	α	T	$d\alpha/dt$	α	T	$d\alpha/dt$
.0136	373.000	---	.1117	393.000	0.1085E-01	.5679	413.000	0.3375E-01
.0152	374.000	0.1700E-02	.1230	394.000	0.1175E-01	.6018	414.000	0.3400E-01
.0170	375.000	0.1900E-02	.1352	395.000	0.1280E-01	.6359	415.000	0.3395E-01
.0190	376.000	0.2100E-02	.1486	396.000	0.1390E-01	.6697	416.000	0.3360E-01
.0212	377.000	0.2300E-02	.1630	397.000	0.1500E-01	.7031	417.000	0.3295E-01
.0236	378.000	0.2600E-02	.1786	398.000	0.1620E-01	.7356	418.000	0.3200E-01
.0264	379.000	0.2900E-02	.1954	399.000	0.1745E-01	.7671	419.000	0.3075E-01
.0294	380.000	0.3150E-02	.2135	400.000	0.1875E-01	.7971	420.000	0.2915E-01
.0327	381.000	0.3500E-02	.2329	401.000	0.2010E-01	.8254	421.000	0.2735E-01
.0364	382.000	0.3900E-02	.2537	402.000	0.2150E-01	.8518	422.000	0.2530E-01
.0405	383.000	0.4300E-02	.2759	403.000	0.2285E-01	.8760	423.000	0.2305E-01
.0450	384.000	0.4700E-02	.2994	404.000	0.2425E-01	.8979	424.000	0.2065E-01
.0499	385.000	0.5226E-02	.3244	405.000	0.2545E-01	.9173	425.000	0.1815E-01
.0554	386.000	0.5750E-02	.3503	406.000	0.2705E-01	.9342	426.000	0.1575E-01
.0614	387.000	0.6269E-02	.3785	407.000	0.2860E-01	.9488	427.000	0.1335E-01
.0680	388.000	0.6900E-02	.4075	408.000	0.2960E-01	.9609	428.000	0.1105E-01
.0752	389.000	0.7600E-02	.4377	409.000	0.3075E-01	.9709	429.000	0.9000E-02
.0832	390.000	0.8300E-02	.4690	410.000	0.3180E-01	.9789	430.000	0.7100E-02
.0918	391.000	0.9050E-02	.5013	411.000	0.3265E-01	.9851	431.000	-----
.1013	392.000	0.9950E-02	.5343	412.000	0.3330E-01			

GRÁFICO DE ALFA VS TEMPERATURA

Y-MIN = 0.1360E-01 Y-MAX = 0.9851E+00
X-MIN = 0.3730E+03 X-MAX = 0.4310E+03

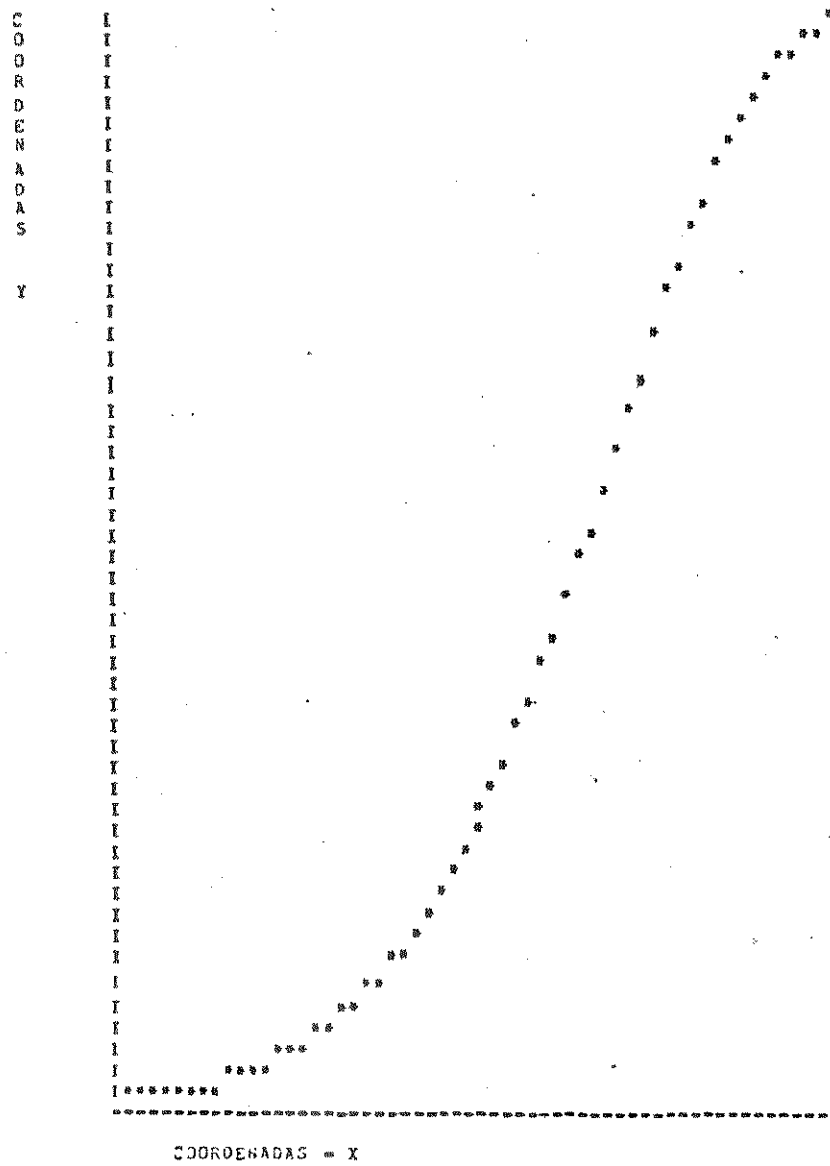


Figura 15. Gráfico de α em função de T, para os valores obtidos de uma curva calculada segundo o tratamento teórico da equação $f(\alpha) = (1-\alpha)^n$, onde $n=1,0$

GRAFICO DE DADI VS TEMPERATURA

Y-MIN = 0.1700E+02 Y-MAX = 0.3400E+01
X-MIN = 0.3740E+03 X-MAX = 0.4300E+03

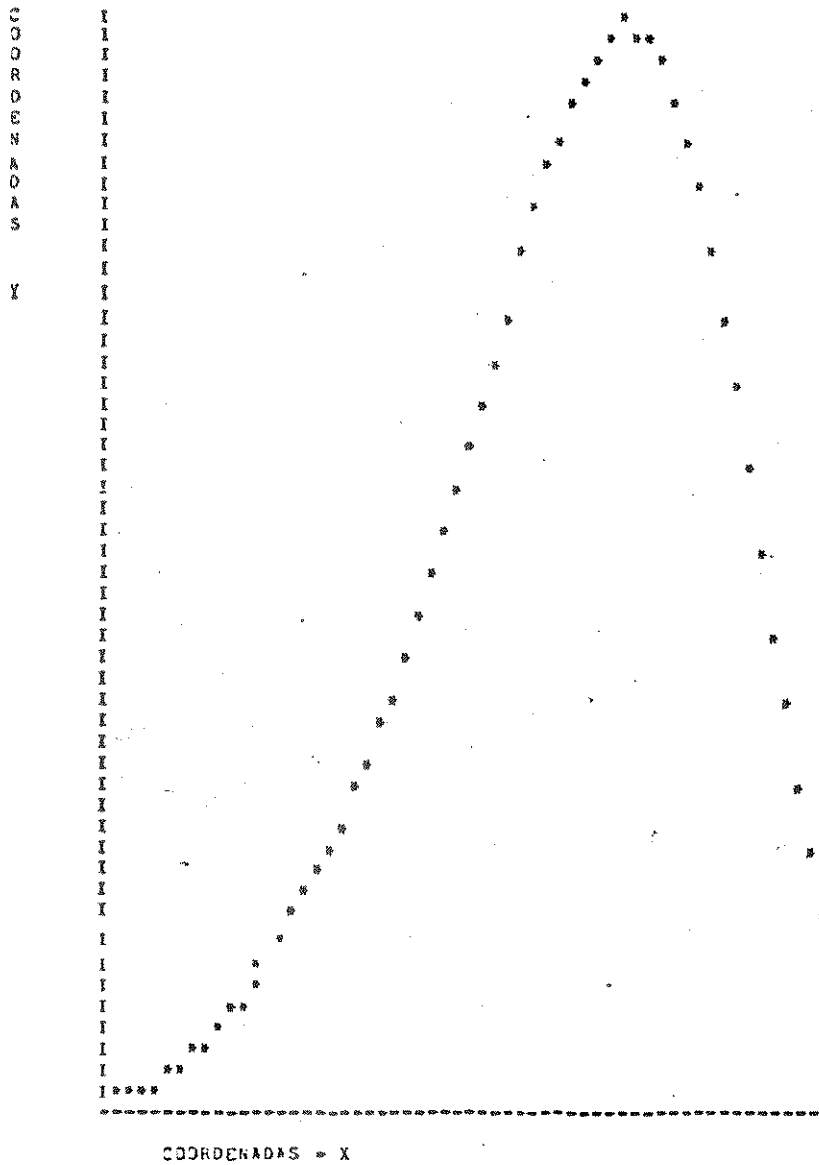


Figura 16. Gráfico de da/dt versus T , para os valores de uma curva calculada, segundo o tratamento teórico da equação $f(\alpha) = (1-\alpha)^n$, onde $n=1,0$.

Tabela 5. Valores de C (coeficiente de correlação) e E (energia de ativação) para cada equação cinética analisada, através do programa TERMO9.F4, considerando-se $n=1,0$.

Mecanismo	C	E. (Kcal/mol)
D ₁	0,9947	56,09
R ₂ , R ₃ , F ₁	0,9999	29,38
A ₂ , A ₃	0,0914	5,002
D ₂	0,8016	1966,
D ₃	1,0000	60,59
D ₄	0,9658	273,7

Tabela 6. Valores de C (coeficiente de correlação) relacionados às diversas equações cinéticas analisadas, através do programa TERMO5.F4, considerando-se $n=1,0$.

Mecanismo	C
D ₁	0,9872
R ₂	0,9961
R ₃	0,9982
F ₁	1,0000
A ₂	1,0000
A ₃	1,0000
D ₂	0,9934
D ₃	0,9983
D ₄	0,9954

Tabela 7. Correspondência entre os valores de n (ordem da reação), C (coeficiente de correlação), E (energia de ativação) e A (fator pré-exponencial de Arrhenius). Os resultados obtidos por tratamento diferencial e integral são confrontados e observa-se uma concordância entre eles ao se atingir o valor de n=1,0. As pequenas variações são fruto das aproximações nos valores de m (massa) e T (temperatura) fornecidos como dados de entrada no programa TERMO1.F4.

Tratamento Diferencial					Tratamento Integral				
n	C	E (Kcal/mol)	A (s ⁻¹)	ln A	n	C	E (Kcal/mol)	A (s ⁻¹)	ln A
0,1	0,8782	16,27	0,1660x10 ⁶	12,020	0,1	0,9916	24,43	0,4903x10 ¹⁰	22,313
0,2	0,9145	17,79	0,1214x10 ⁷	14,009	0,2	0,9932	24,96	0,9978x10 ¹⁰	23,024
0,3	0,9420	19,32	0,8884x10 ⁷	16,000	0,3	0,9947	25,51	0,2097x10 ¹¹	23,766
0,4	0,9622	20,85	0,6499x10 ⁸	17,990	0,4	0,9960	26,09	0,4557x10 ¹¹	24,543
0,5	0,9767	22,38	0,4755x10 ⁹	19,980	0,5	0,9972	26,70	0,1026x10 ¹²	25,354
0,6	0,9868	23,90	0,3478x10 ¹⁰	21,970	0,6	0,9982	27,33	0,2395x10 ¹²	26,202
0,7	0,9934	25,43	0,2544x10 ¹¹	23,960	0,7	0,9990	27,99	0,5806x10 ¹²	27,087
0,8	0,9974	26,96	0,1861x10 ¹²	25,950	0,8	0,9996	28,68	0,1462x10 ¹³	28,011
0,9	0,9994	28,49	0,1362x10 ¹³	27,940	0,9	0,9999	29,41	0,3831x10 ¹³	28,974
1,0	1,0000	30,01	0,9961x10 ¹³	29,930	1,0	1,0000	30,16	1,044x10 ¹³	29,977
1,1	0,9995	31,54	0,7287x10 ¹⁴	31,920	1,1	0,9998	30,94	0,2961x10 ¹⁴	31,019
1,2	0,9982	33,07	0,5331x10 ¹⁵	33,910	1,2	0,9993	31,75	0,8736x10 ¹⁴	32,101
1,3	0,9963	34,60	0,3900x10 ¹⁶	35,900	1,3	0,9986	32,60	0,2680x10 ¹⁵	33,222
1,4	0,9940	36,12	0,2853x10 ¹⁷	37,890	1,4	0,9975	33,47	0,8541x10 ¹⁵	34,381
1,5	0,9914	37,65	0,2087x10 ¹⁸	39,880	1,5	0,9962	34,37	0,2825x10 ¹⁶	35,577
1,6	0,9887	39,18	0,1527x10 ¹⁹	41,870	1,6	0,9946	35,30	0,9688x10 ¹⁶	36,810
1,7	0,9858	40,71	0,1117x10 ²⁰	43,860	1,7	0,9928	36,25	0,3440x10 ¹⁷	38,077
1,8	0,9829	42,23	0,8171x10 ²⁰	45,850	1,8	0,9908	37,24	0,1262x10 ¹⁸	39,377
1,9	0,9799	43,76	0,5977x10 ²¹	47,840	1,9	0,9885	38,24	0,4781x10 ¹⁸	40,709
2,0	0,9770	45,29	0,4373x10 ²²	49,830	2,0	0,9861	39,27	0,1866x10 ¹⁹	42,070
2,1	0,9741	46,82	0,3199x10 ²³	51,820	2,1	0,9836	40,32	0,7491x10 ¹⁹	43,460

-Resultados Obtidos para n = 0,5

Tabela 8. Valores de C (coeficiente de correlação) e E (energia de ativação) para cada equação cinética analisada, através do programa TERMO9.F4, considerando-se n=0,5.

Mecanismo	C	E.(Kcal/mol)
D ₁	0,9849	72,55
R ₂ , R ₃ , F ₁	0,9999	29,81
A ₂ , A ₃	0,9967	43,47
D ₂	0,9992	102,7
D ₃	1,0000	61,51
D ₄	0,9709	117,7

Tabela 9. Valores de C (coeficiente de correlação) relacionados às diversas equações cinéticas analisadas, através do programa TERMO5.F4, considerando-se n=0,5.

Mecanismo	C
D ₁	0,9959
R ₂	1,0000
R ₃	0,9994
F ₁	0,9945
A ₂	0,9940
A ₃	0,9935
D ₂	0,9993
D ₃	0,9994
D ₄	0,9999

Tabela 10. Correspondência entre os valores de n (ordem da reação), C (coeficiente de correlação), E (energia de ativação) e A (fator pré-exponencial de Arrhenius). Os resultados foram obtidos por tratamento diferencial e integral e ao serem comparados, demonstram haver uma concordância entre eles ao se atingir o valor de n=0,5. Programa TERMO1.F4.

Tratamento Diferencial					Tratamento Integral				
n	C	E (Kcal/ mol)	A (s ⁻¹)	ln A	n	C	E (Kcal/ mol)	A (s ⁻¹)	ln A
0,1	0,9721	20,40	0,4888x10 ⁸	17,705	0,1	0,9988	26,60	0,9965x10 ¹¹	25,325
0,2	0,9870	22,78	0,1014x10 ¹⁰	20,737	0,2	0,9993	27,48	0,3134x10 ¹²	26,471
0,3	0,9951	25,17	0,2101x10 ¹¹	23,768	0,3	0,9997	28,39	0,1030x10 ¹³	27,661
0,4	0,9989	27,55	0,4357x10 ¹²	26,800	0,4	0,9998	29,33	0,3546x10 ¹³	28,897
0,5	1,0000	29,94	0,9034x10 ¹³	29,832	0,5	0,9998	30,32	1,278x10 ¹³	30,179
0,6	0,9994	32,32	0,1873x10 ¹⁵	32,864	0,6	0,9995	31,34	0,4834x10 ¹⁴	31,509
0,7	0,9977	34,70	0,3883x10 ¹⁶	35,895	0,7	0,9990	32,40	0,1919x10 ¹⁵	32,888
0,8	0,9954	37,09	0,8052x10 ¹⁷	38,927	0,8	0,9983	33,50	0,8003x10 ¹⁵	34,316
0,9	0,9927	39,47	0,1669x10 ¹⁹	41,959	0,9	0,9974	34,63	0,3518x10 ¹⁶	35,797
1,0	0,9898	41,85	0,3461x10 ²⁰	44,991	1,0	0,9962	35,81	0,1617x10 ¹⁷	37,322
1,1	0,9869	44,24	0,7176x10 ²¹	48,022	1,1	0,9949	37,03	0,7832x10 ¹⁷	38,900
1,2	0,9840	46,62	0,1488x10 ²³	46,449	1,2	0,9933	38,29	0,3989x10 ¹⁸	40,527
1,3	0,9811	49,00	0,3085x10 ²⁴	54,086	1,3	0,9916	39,58	0,2135x10 ¹⁹	42,205
1,4	0,9783	51,39	0,6396x10 ²⁵	57,118	1,4	0,9897	40,92	0,1200x10 ²⁰	43,931
1,5	0,9757	53,77	0,1326x10 ²⁷	60,149	1,5	0,9876	42,29	0,7082x10 ²⁰	45,707
1,6	0,9731	56,16	0,2750x10 ²⁸	63,181	1,6	0,9854	43,70	0,4381x10 ²¹	47,529
1,7	0,9706	58,54	0,5701x10 ²⁹	66,213	1,7	0,9831	45,15	0,2839x10 ²²	49,398
1,8	0,9682	60,92	0,1182x10 ³¹	69,245	1,8	0,9807	46,64	0,1924x10 ²³	51,311
1,9	0,9660	63,31	0,2451x10 ³²	72,277	1,9	0,9782	48,16	0,1362x10 ²⁴	53,268
2,0	0,9638	65,69	0,5081x10 ³³	75,308	2,0	0,9757	49,71	0,1006x10 ²⁵	55,268
2,1	0,9618	68,07	0,1054x10 ³⁵	78,340	2,1	0,9731	51,30	0,7745x10 ²⁵	57,309

-Resultados Obtidos para $n = 1,6$

Tabela 11. Valores de C (coeficiente de correlação) e E (energia de ativação) para cada equação cinética analisada, através do programa TERMO9.F4, considerando-se $n=1,6$.

Mecanismo	C	E. (Kcal/mol)
D ₁	0,9983	45,95
R ₂ , R ₃ , F ₁	0,9993	29,74
A ₂ , A ₃	0,9618	19,17
D ₂	0,9964	102,3
D ₃	0,9998	61,41
D ₄	0,9969	390,2

Tabela 12. Valores de C (coeficiente de correlação) relacionados às diversas equações analisadas, através do programa TERMO5.F4, considerando-se $n=1,6$.

Mecanismo	C
D ₁	0,9380
R ₂	0,9698
R ₃	0,9785
F ₁	0,9916
A ₂	0,9900
A ₃	0,9879
D ₂	0,9616
D ₃	0,9804
D ₄	0,9688

Tabela 13. Correspondências entre os valores de n (ordem da reação), C (coeficiente de correlação), E (energia de ativação) e A (fator pré-exponencial de Arrhenius). Os resultados foram obtidos por tratamento diferencial e integral e ao serem comparados, desmonstraram haver uma concordância entre eles ao se atingir o valor de n=1,6. Programa TERMO1.F4.

Tratamento Diferencial					Tratamento Integral				
n	C	E (Kcal/mol)	A (s ⁻¹)	ln A	n	C	E (Kcal/mol)	A (s ⁻¹)	ln A
0,1	0,4333	5,001	0,6527x10 ⁻⁶	-14,242	0,1	0,9503	13,82	0,5518x10 ⁴	8,6158
0,2	0,2648	2,665	0,1243x10 ⁻⁴	-11,295	0,2	0,9565	14,52	0,1415x10 ⁵	9,5575
0,3	0,0365	0,0329	0,2366x10 ⁻³	- 8,349	0,3	0,9624	15,27	0,3848x10 ⁵	10,558
0,4	0,2345	2,006	0,4504x10 ⁻²	- 5,402	0,4	0,9680	16,07	0,1114x10 ⁶	11,621
0,5	0,4950	4,342	0,8575x10 ⁻¹	- 2,456	0,5	0,9733	16,92	0,3444x10 ⁶	12,750
0,6	0,6940	6,677	0,1633x10 ¹	0,4904	0,6	0,9781	17,83	0,1140x10 ⁷	13,947
0,7	0,8225	9,013	0,3108x10 ²	3,4366	0,7	0,9825	18,80	0,4055x10 ⁷	15,215
0,8	0,8987	11,35	0,5917x10 ³	6,383	0,8	0,9865	19,82	0,1552x10 ⁸	16,558
0,9	0,9427	13,68	0,1126x10 ⁵	9,329	0,9	0,9899	20,90	0,6402x10 ⁸	17,975
1,0	0,9681	16,02	0,2145x10 ⁶	12,276	1,0	0,9928	22,04	0,2850x10 ⁹	19,468
1,1	0,9828	18,36	0,4083x10 ⁷	15,222	1,1	0,9952	23,25	0,1369x10 ¹⁰	21,037
1,2	0,9912	20,69	0,7773x10 ⁸	18,169	1,2	0,9970	24,52	0,7096x10 ¹⁰	22,683
1,3	0,9960	23,03	0,1480x10 ¹⁰	21,115	1,3	0,9984	25,84	0,3962x10 ¹¹	24,403
1,4	0,9985	25,36	0,2817x10 ¹¹	24,062	1,4	0,9993	27,23	0,2379x10 ¹²	26,195
1,5	0,9997	27,70	0,5364x10 ¹²	27,008	1,5	0,9998	28,67	0,1532x10 ¹³	28,058
1,6	1,0000	30,03	1,021x10 ¹³	29,954	1,6	1,0000	30,17	1,056x10 ¹³	29,988
1,7	0,9998	32,27	0,1944x10 ¹⁵	32,901	1,7	0,9998	31,72	0,7706x10 ¹⁴	31,976
1,8	0,9992	34,70	0,3701x10 ¹⁶	35,847	1,8	0,9993	33,32	0,6060x10 ¹⁵	34,038
1,9	0,9984	37,04	0,7046x10 ¹⁷	38,794	1,9	0,9986	34,96	0,5010x10 ¹⁶	36,150
2,0	0,9975	39,38	0,1341x10 ¹⁹	41,740	2,0	0,9977	36,65	0,4371x10 ¹⁷	38,316
2,1	0,9965	41,71	0,2554x10 ²⁰	44,687	2,1	0,9967	38,39	0,4008x10 ¹⁸	40,532

Comentários sobre os Resultados Obtidos com as Curvas Teóricas

De um modo bastante generalizado, os estudos realizados na área da análise cinética das termodegradações, procuram caracterizar as melhores performances obtidas na determinação de parâmetros cinéticos, correlacionando-as aos valores mais representativos (melhores) dos coeficientes de correlação, associados a elas. Não nos cabe discutir tal fato, pelas evidências que em muitos casos isto se torna patente. No entanto, as discrepâncias que surgem em determinados casos, nos levam a pensar na necessidade de compatibilizarmos um número maior de concordâncias entre os diversos parâmetros obtidos, por técnicas de abordagem distintas. Cada método de análise aplicado na determinação de um dado parâmetro cinético, precisa ser ratificado pela aplicação de um outro, de preferência com uma abordagem diferente. Quanto maior o número de concordâncias obtidas, maior a credibilidade associada à determinação. Cada técnica de análise apresenta suas limitações, algumas das quais passíveis de correções, por isso é sempre conveniente a comparação com outras, sem a qual jamais estaremos confiantes nos nossos resultados. A ocorrência de vários artigos criticando os resultados encontrados de análises realizadas por diferentes autores, pode levar ao descrédito e ao desinteresse num campo tão fecundo. Na verdade, ainda há muito por fazer, dentro de critérios sérios e com o desenvolvimento de novas técnicas.

Ao realizarmos este trabalho, buscamos nos aproximar ao máximo destes objetivos, ao confrontarmos metodologias diferentes,

utilizando tratamentos matemáticos diferentes, tentando encontrar a maior compatibilidade possível entre eles.

Se tomarmos como exemplo inicial, a curva teórica para $n=1,0$, podemos destacar uma grande concordância entre os valores obtidos para os parâmetros determinados.

(19) O tratamento feito por intermédio do programa TERMO9.F4, aponta o mecanismo F_1 ($f(\alpha)=(1-\alpha)^n$ para $n=1,0$) como o mais provável, onde temos:

C (coeficiente de correlação) para $[f(\alpha)=(1-\alpha)^n]=0,9999$

E (energia de ativação) = 29,38 Kcal/mol

(29) O tratamento feito, utilizando-se o programa TERMO5.F4, também aponta o mecanismo F_1 como o mais provável, onde temos:

C (coeficiente de correlação) para $[g(\alpha)=F_1] = 1,0000$

(39) No tratamento mais completo, executado pelo programa TERMO1.

F4, são destacados vários itens, os quais demonstram estar em uma boa consonância. Analisando a Tabela 7, podemos verificar que os valores de (C), (E) e (A) variam continuamente desde $n=0,1$ até $n=2,1$, tanto no tratamento diferencial quanto do integral.

Destaca-se no entanto que, ao atingir o valor para $n=1,0$, os conjuntos destes parâmetros obtidos pelos dois tratamentos, são bem concordantes. Destaque-se ainda que, simultaneamente, os valores dos coeficiente de correlação para os dois tratamentos, são máximos. Isto é:

	n	C	E.A.	A
tratamento diferencial	- 1,0	1,0000	30,01x10 ³	0,9961x10 ¹³
tratamento integral	- 1,0	1,0000	30,16x10 ³	1,044x10 ¹³

OBS.: Mesmo se tratando de curvas teóricas, cujo conjunto de dados de entrada no computador é o mesmo, os valores resultantes não são totalmente coincidentes, como decorrência das limitações de cada tratamento matemático empregado.

(49) Ao compararmos os valores dos coeficientes de correlação do tratamento executado pelo programa TERM09.F4, para os mecanismos F_1 e D_3 , encontramos que estes são máximos (0,9999 e 1,0000 respectivamente). Comparados os valores das energias de ativação correspondentes a estes coeficientes, para os mesmos mecanismos temos: (29,38 Kcal/mol e 60,69 Kcal/mol, respectivamente), o que nos mostra que o valor atribuído ao mecanismo D_3 , é aproximadamente o dobro daquele apresentado pelo mecanismo F_1 . Este mesmo fato se repete no tratamento para as curvas teóricas onde $n \neq 1$ (0,5 e 1,6 respectivamente). Ao confrontarmos as equações utilizadas pelo tratamento de Freeman e Carrol para estes dois mecanismos, encontramos:

$$F_1 \text{ — } f(\alpha) = (1-\alpha)$$

$$\frac{\Delta \ln(\frac{d\alpha}{dt})}{\Delta \ln(1-\alpha)} = \frac{-x}{\Delta \ln(1-\alpha)} + 1$$

$$D_3 \text{ — } f(\alpha) = [1-(1-\alpha)^{1/3}]^{-1} (1-\alpha)^{2/3} \frac{\Delta \ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) + \Delta \ln[1-(1-\alpha)^{1/3}]}{\Delta \ln(1-\alpha)} =$$

$$= \frac{-x}{\Delta \ln(1-\alpha)} + \frac{2}{3}$$

onde $x = -E/R \cdot \Delta(1/T)$

e portanto podemos reportar aos termos $+\Delta \ln[1-(1-\alpha)^{1/3}]$ no primeiro membro e $+2/3$ no segundo, a causa desta diferença.

(59) O programa TERMO5.F4, executado em seguida, permite orientar para uma melhor decisão entre estes dois mecanismos, por intermédio da diferença entre os valores dos seus coeficientes de correlação correspondentes.

Fazendo-se um gráfico que destaque a relação existente entre os diversos coeficientes de correlação (C) e os correspondentes valores da ordem da reação (n), obtidos pelos tratamentos diferencial e integral, podemos obter os seguintes resultados:

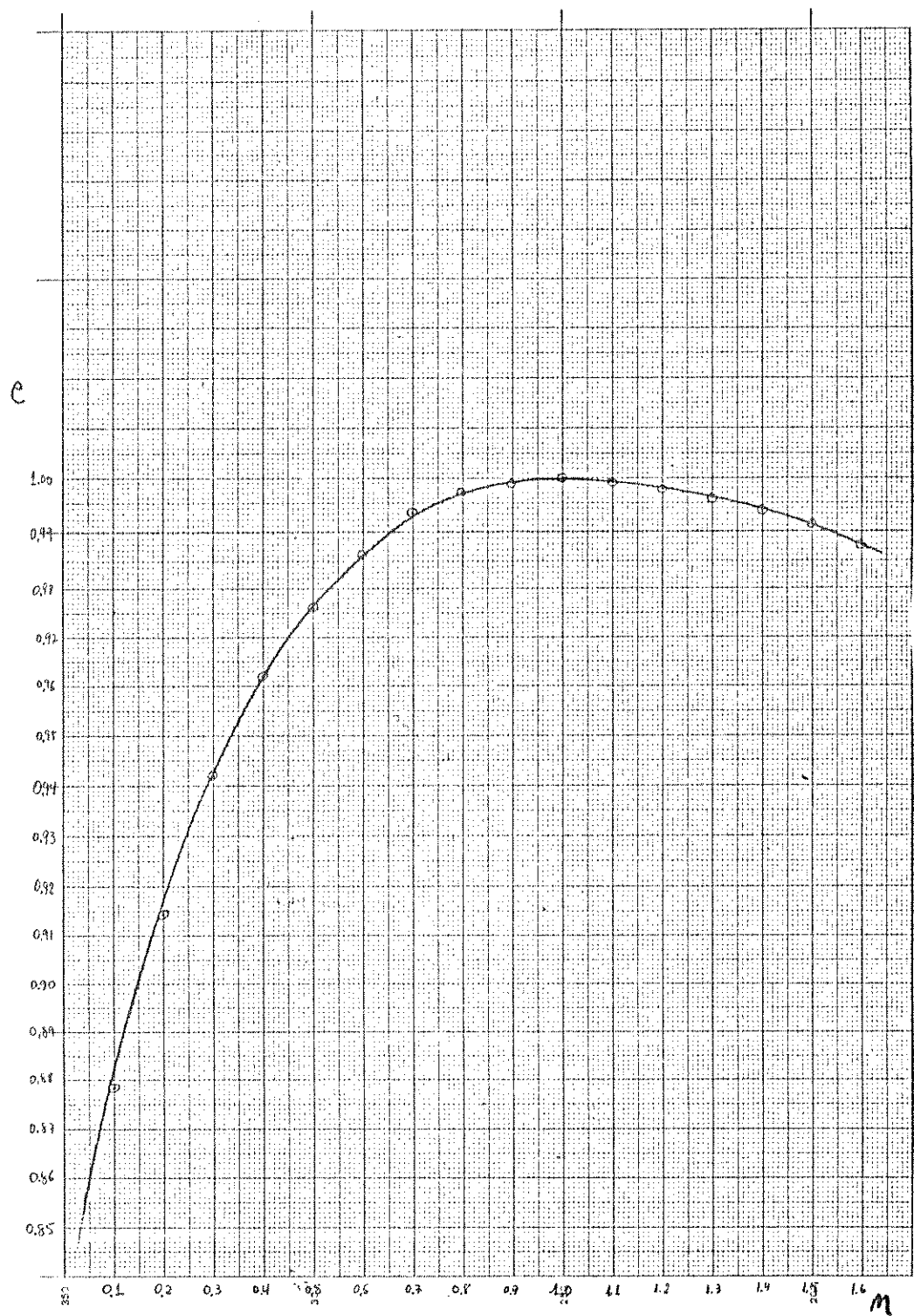


Figura 17. Variação dos valores de n com relação ao coeficiente de correlação para o tratamento diferencial. ($n=1,0$).

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

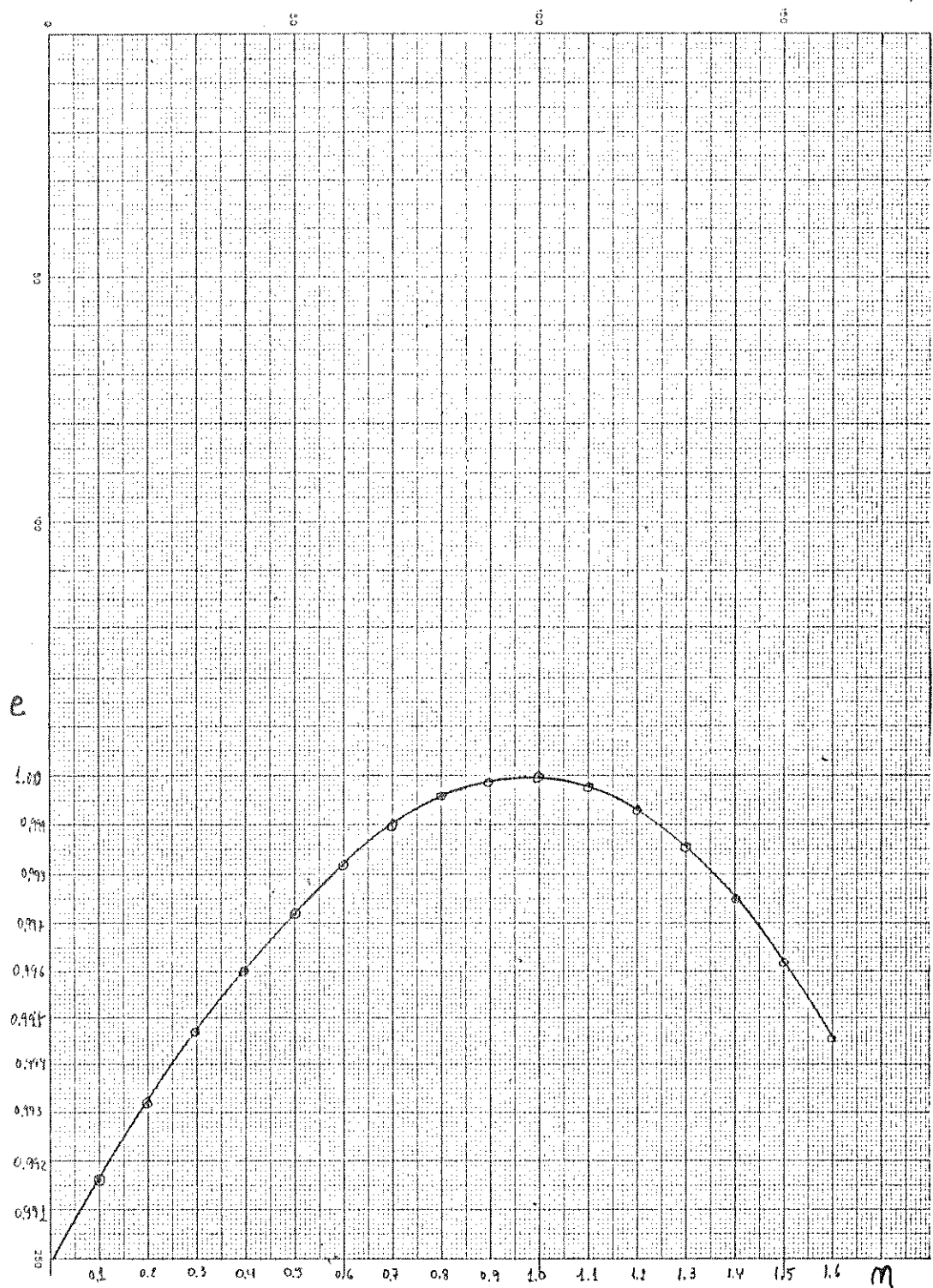


Figura 18. Variação dos valores de n com relação ao coeficiente de correlação para o tratamento integral. ($n=1,0$).

Como se pode observar, o valor máximo de C , é alcançado quando n atinge o valor $= 1,0$, tanto no tratamento diferencial quanto no integral.

Construindo agora um gráfico que descreve as relações existentes entre a energia de ativação (E) e a ordem da reação (n) nos dois tratamentos, obteremos o seguinte resultado:

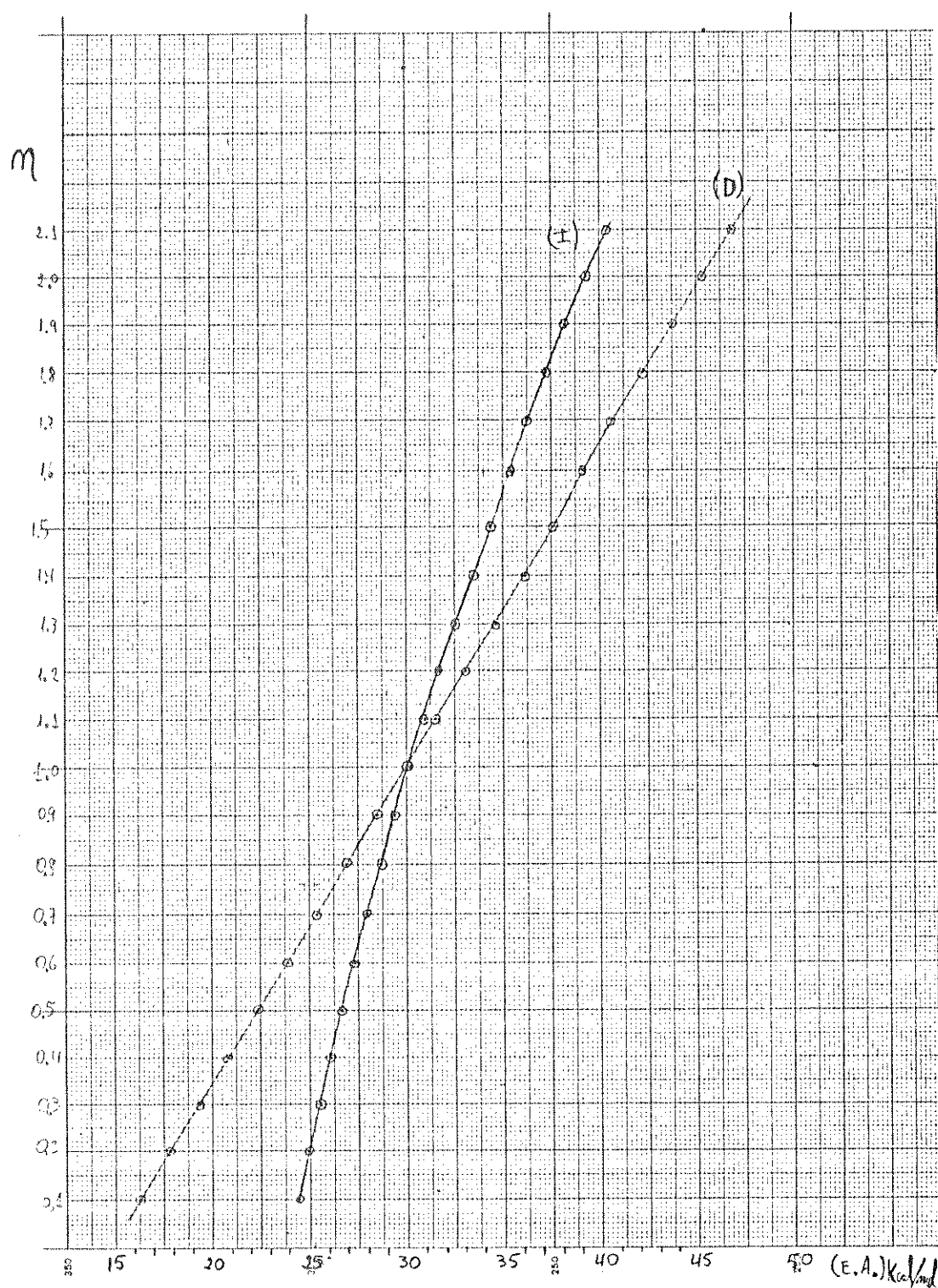


Figura 19. Variação dos valores da energia de ativação (E) com relação à ordem da reação (n), tanto no tratamento diferencial (D), quanto no tratamento integral (I). ($n=1,0$).

É de interesse particular, destacar um fato importante na figura 19. Ao longo das linhas representativas dos tratamentos diferencial e integral, ocorre um ponto comum. Neste ponto de cruzamento, os valores das energias de ativação são praticamente iguais, e se fazem corresponder simultaneamente ao mesmo valor de $n=1,0$. Portanto, o gráfico indica que ocorre uma concordância simultânea entre os métodos matemáticos empregados tanto com relação ao valor de (n) , quanto ao valor de E .

Numa observação mais atenta, se verificará que a linha representativa do tratamento diferencial é uma reta, enquanto a linha representativa do tratamento integral é uma curva suave. Isto ocorre em consequência das equações envolvidas e os desenvolvimentos algébricos necessários a cada tratamento.

Na construção do gráfico correspondente às relações entre os valores da energia de ativação (E) e o $\ln$ do fator pré-exponencial de Arrhenius ($\ln A$), observa-se o seguinte comportamento:

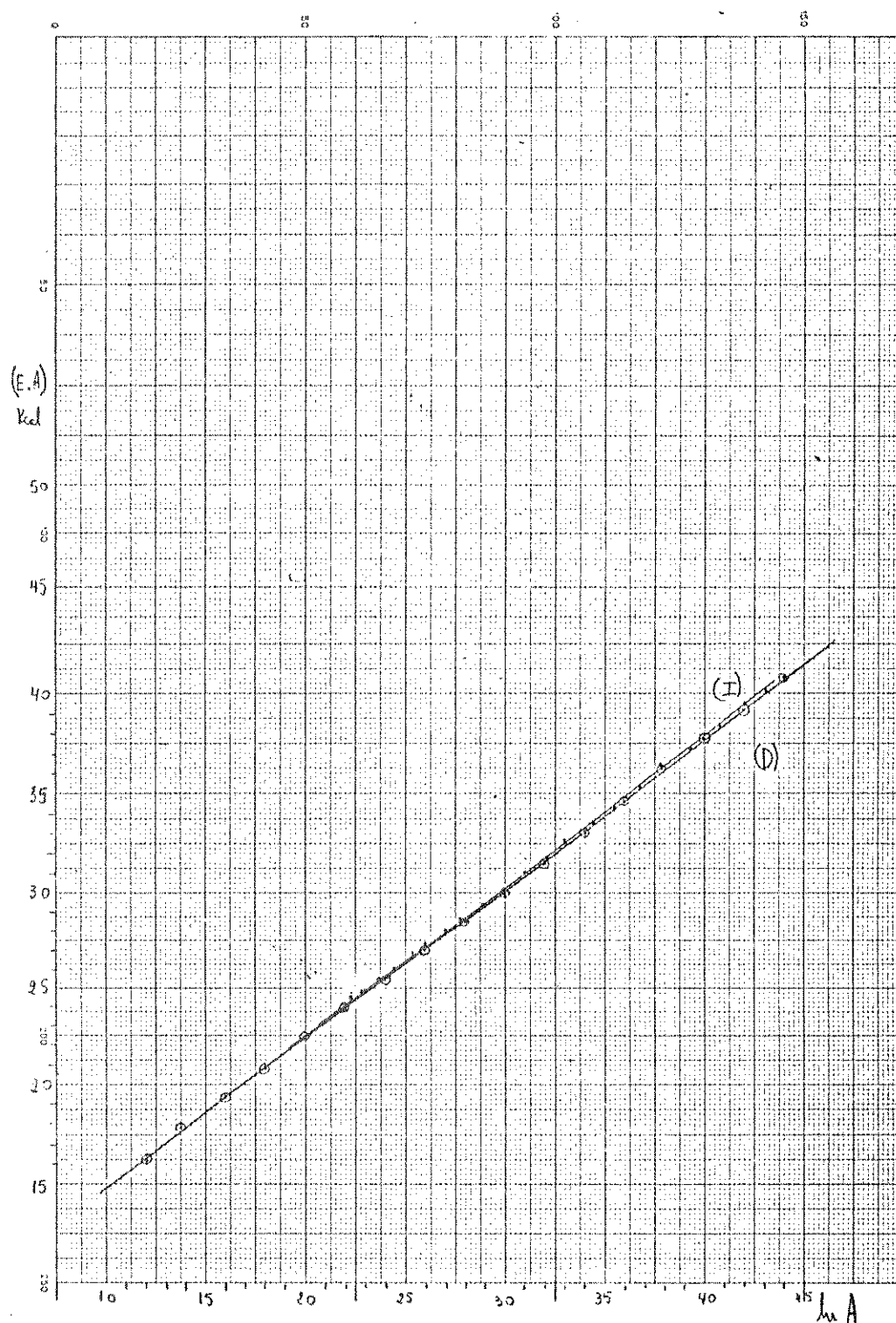


Figura 20. Variação dos valores da energia de ativação (E) com relação ao $\ln$ do fator pré-exponencial de Arrhenius ($\ln A$), tanto no tratamento diferencial (D), quanto no tratamento integral (I). ($n=1,0$).

Destacando-se num gráfico as relações entre a ordem da reação (n) e o $\ln$ do fator pré-exponencial de Arrhenius ($\ln A$), observa-se o seguinte comportamento.

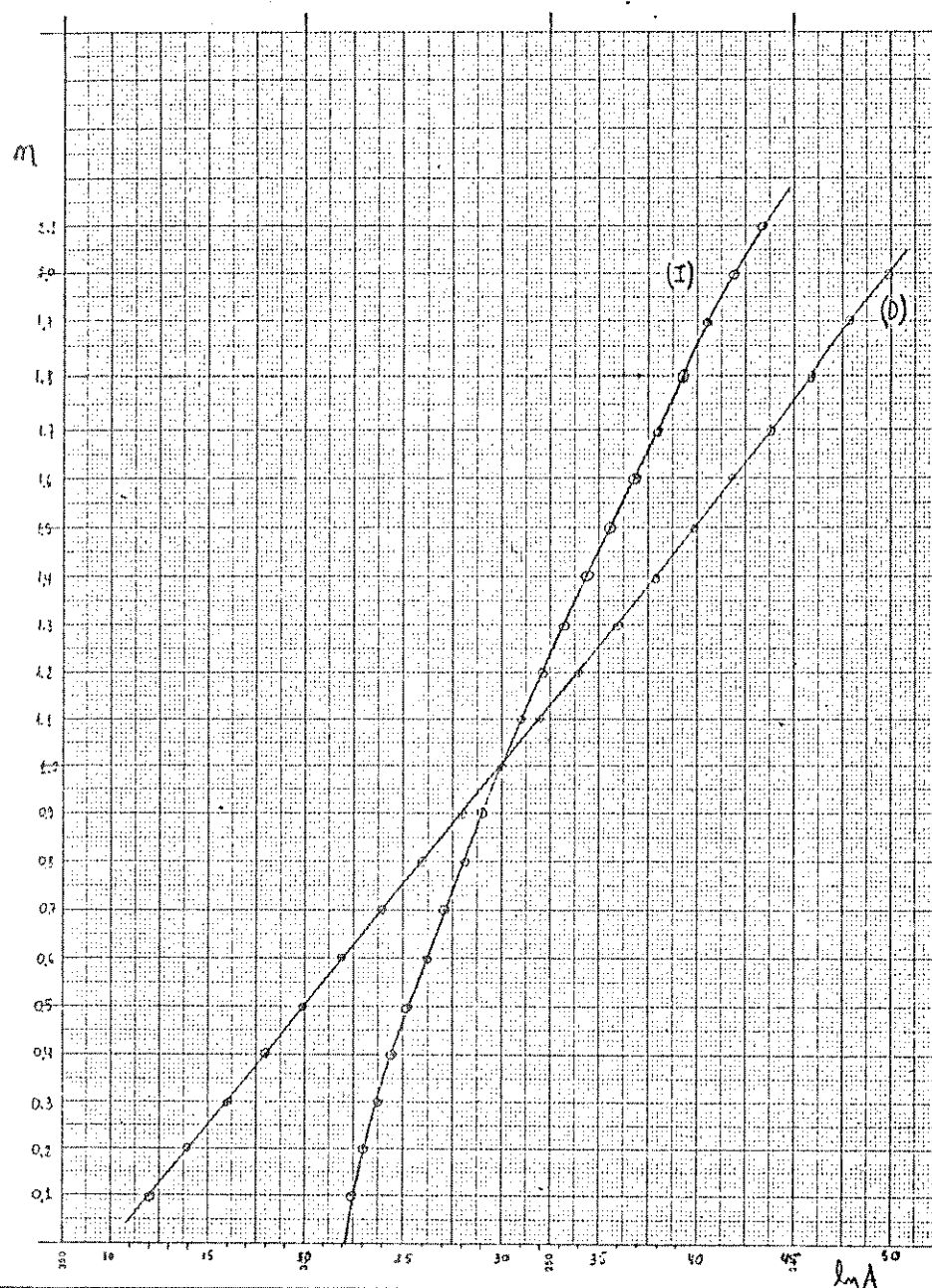


Figura 21. Variação dos valores do $\ln$ do fator pré-exponencial de Arrhenius ($\ln A$) com relação aos valores da ordem da reação (n), tanto no tratamento diferencial (D), quanto no tratamento integral (I). ($n=1,0$).

O tipo de relacionamento entre os valores obtidos para os parâmetros cinéticos n , E e A , seja pelo tratamento diferencial ou pelo tratamento integral, nos conduz à aceitação de um ponto de cruzamento comum entre os três parâmetros quando obtidos pelas duas abordagens matemáticas. Este ponto de convergência é, ao nosso ver, um elemento importante a ser considerado relativamente à concordância dos resultados obtidos para os parâmetros cinéticos de uma dada curva.

Para não nos tornarmos tão repetitivos, daremos a seguir apenas os gráficos de cruzamento das relações de E em função de n , para as curvas teóricas onde $n=0,5$ e $n=1,6$. Evidentemente, todas as conclusões destacadas nos diversos gráficos para $n=1,0$, se reproduzem no conjunto de dados para $n=0,5$ e $n=1,6$, figuras 22 e 23, respectivamente.

	n	C	$E.A.$	A
tratamento diferencial	- 0,5	1,0000	29,94	$0,9034 \times 10^{13}$
tratamento integral	- 0,5	0,9998	30,32	$1,278 \times 10^{13}$

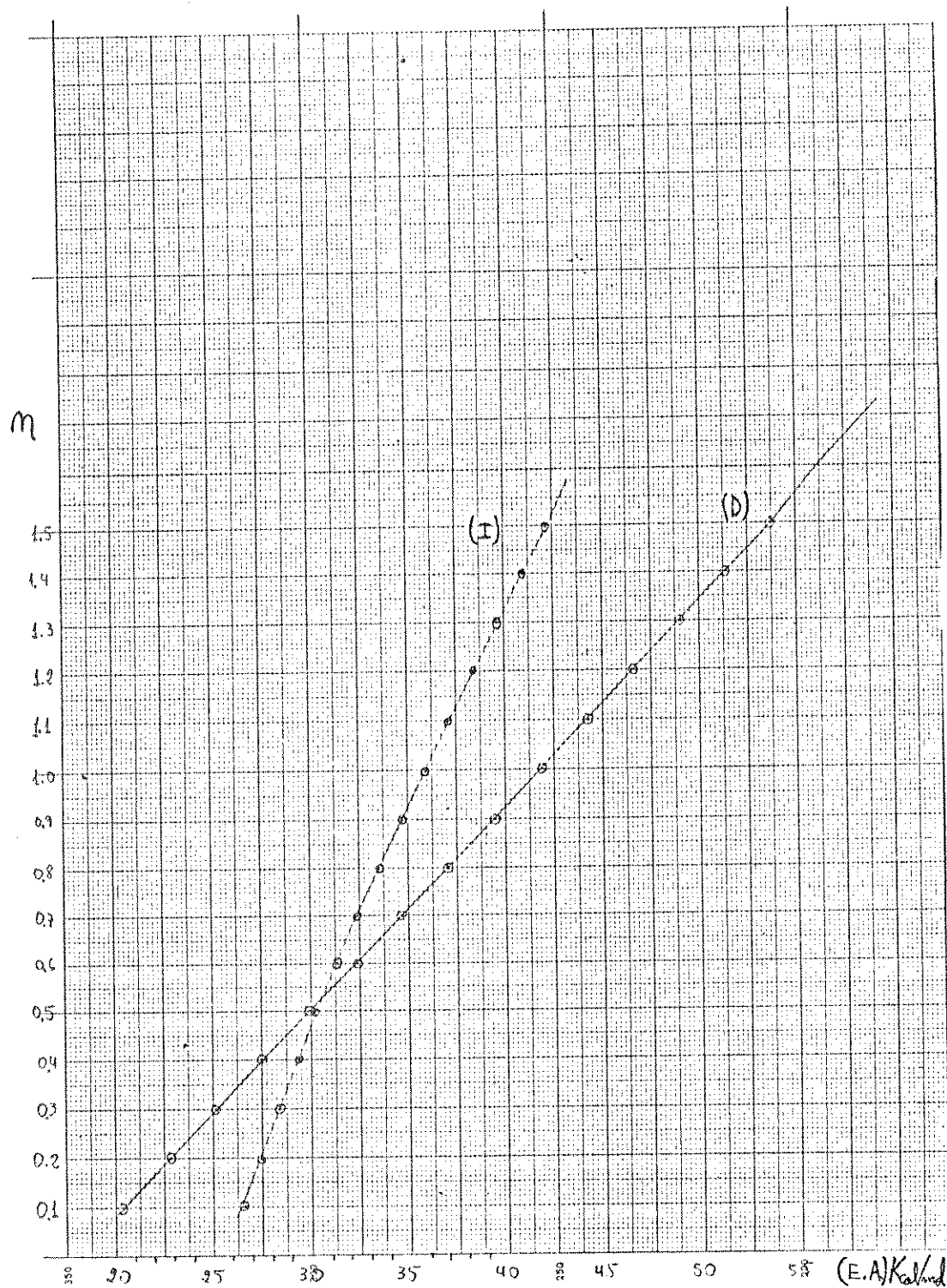


Figura 22. Variação dos valores de energia de ativação (E) com relação à ordem da reação (n), tanto no tratamento diferencial (D), quanto no tratamento integral (I). ($n=0,5$).

	n	C	E(Kcal/mol)	A(s ⁻¹)
tratamento diferencial -	1,6	1,0000	30,03	1,021x10 ¹³
tratamento integral	- 1,6	1,0000	30,17	1,056x10 ¹³

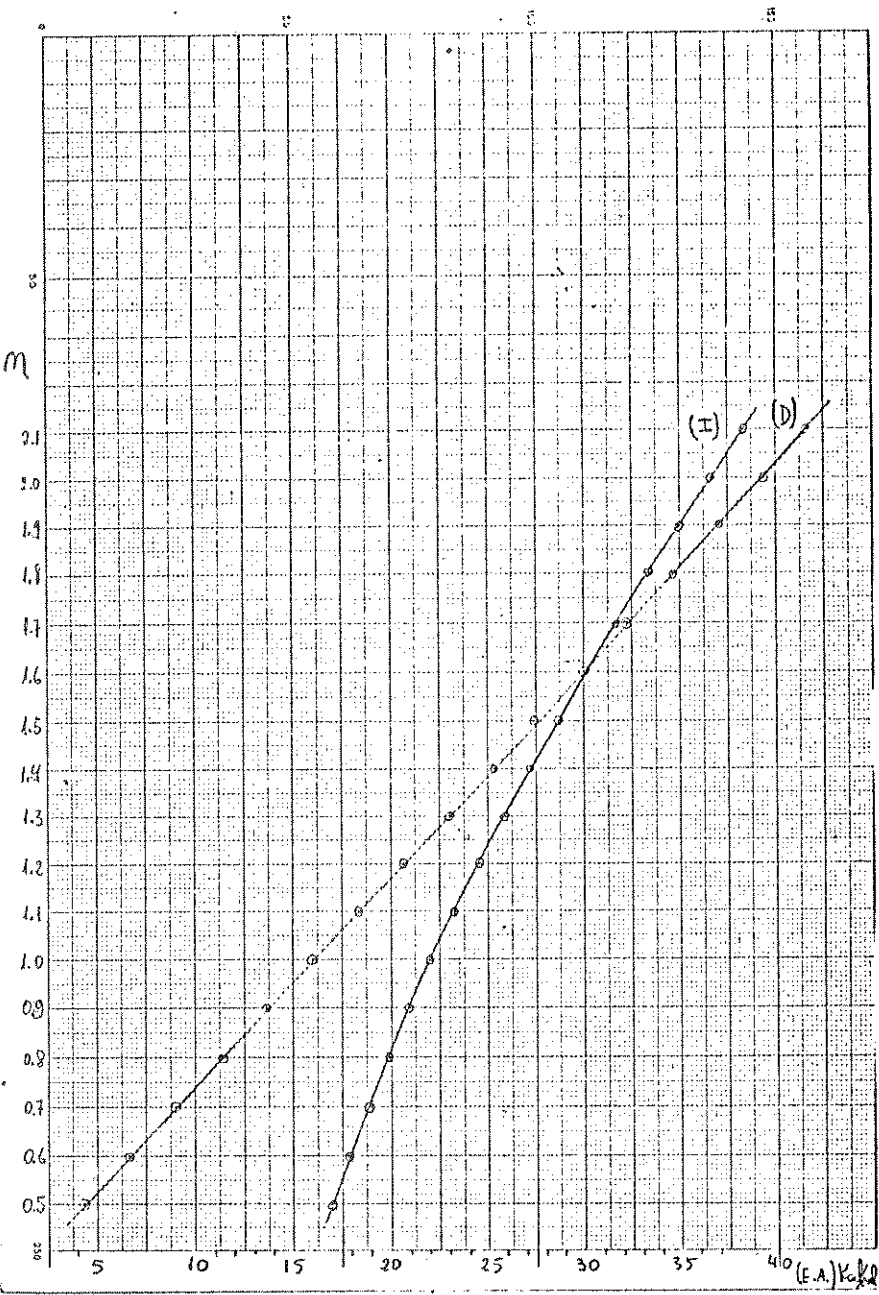


Figura 23. Variação dos valores de energia de ativação (E) com relação à ordem da reação (n), tanto no tratamento diferencial (D), quanto no tratamento integral (I). (n=1,6).

O tipo de análise cinética, executado em curvas construídas teóricas, nos conduz às seguintes conclusões:

- (a) Há uma boa concordância entre os valores de n (ordem da reação), E (energia de ativação) e A (fator pré-exponencial de Arrhenius), destacada pelos pontos de cruzamento comum entre estes parâmetros, obtidos por tratamentos matemáticos diferentes (diferencial e integral).
- (b) Os valores obtidos, não são totalmente coincidentes, embora ocorram diferenças desprezíveis, mesmo se tratando de curvas teóricas.
- (c) Os gráficos de n contra $\bar{C}$, apontam para uma faixa relativamente larga de valores aceitáveis, com pouco destaque para o coeficiente de correlação máximo ($C=1,0000$).
- (d) Acreditamos que tal tratamento possa ser útil, respeitados certos limites para o seu emprego em curvas experimentais.

Com a finalidade de se demonstrar a aplicabilidade dos diversos programas desenvolvidos anteriormente a um caso real conhecido na literatura, é apresentado a seguir todo o desenvolvimento proposto, tomando-se por base a decomposição térmica do $Mg(OH)_2$.

Em 1976, Fong e Chen ⁽²²⁶⁾, utilizaram um método numérico combinado e obtiveram resultados considerados satisfatórios pelos autores para a decomposição térmica de $Mg(OH)_2$. As comparações foram feitas tomando-se por base dados anteriores obtidos para o mesmo sistema e cálculos, segundo os métodos de Freeman e Carrol ⁽²⁰⁶⁾, Coats e Redfern ⁽²¹³⁾ e Satava ⁽²²²⁾. Em 1981, Bagchi e Sen ⁽²⁴⁷⁾ desenvolveram um tratamento matemático que combina métodos diferen-

ciais e integrais e o aplicaram à termodecomposição do $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Segundo estes autores, os resultados foram considerados muito satisfatórios, embora não completamente concordantes com os apresentados na análise de Fong e Chen⁽²²⁵⁾.

Tomando por base os dados fornecidos por Bagchi e Sen⁽²⁴⁶⁾, calculamos os valores da energia de ativação e da ordem da reação, da expressão da decomposição térmica do mesmo material.

Os resultados foram analisados utilizando-se duas curvas (Traço 1 e Traço 2) do mesmo material sob condições semelhantes de tratamento, e são concordantes entre si, demonstrando assim a reprodutividade dos métodos empregados.

Resultados Obtidos para a Termodecomposição do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ - Traço 1

Tabela 14. Valores de C (coeficiente de correlação) e E (energia de ativação) para cada equação cinética analisada, para a termodecomposição do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ - Traço 1, obtidos com o emprego do programa TERMO9.F4.

Mecanismo	$E \times 10^3$	C
D_1	42,41	0,3726
R_2, R_3, F_1	47,02	0,7794
A_2, A_3	11,23	0,0521
D_2	55,76	0,2303
D_3	114,4	0,9178
D_4	0,1892	0,0009

Tabela 15. Valores de C (coeficiente de correlação) relacionados às diversas equações cinéticas analisadas, para a termodecomposição do Mg(OH)_2 - Traço 1, obtidos com o emprego do programa TERM05.F4.

Mecanismo	C
D ₁	0,9889
R ₂	0,9942
R ₃	0,9955
F ₁	0,9978
A ₂	0,9978
A ₃	0,9978
D ₂	0,9924
D ₃	0,9955
D ₄	0,9936

Tabela 16. Correspondências entre os valores de n (ordem da reação), C (coeficiente de correlação), E (energia de ativação) e A (fator pré-exponencial de Arrhenius). Os resultados foram obtidos por tratamento diferencial e integral e ao serem comparados, demonstraram haver uma boa concordância entre si e entre os citados pela literatura. Análise feita para o conjunto de dados correspondentes ao Traço 1 da termodecomposição do $Mg(OH)_2$. Resultados obtidos com o emprego do programa TERMO1.F4.

Tratamento Diferencial					Tratamento Integral				
n	C	$E \times 10^3$	$A \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$\ln A$	n	C	$E \times 10^3$	$A \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$\ln A$
0,1	0,9515	29,26	$0,6455 \times 10^7$	15,680	0,1	0,9945	45,12	$0,1227 \times 10^{13}$	27,836
0,2	0,9614	30,94	$0,2476 \times 10^8$	17,025	0,2	0,9952	45,85	$0,2232 \times 10^{13}$	28,434
0,3	0,9693	32,63	$0,9500 \times 10^8$	18,369	0,3	0,9958	46,59	$0,4106 \times 10^{13}$	29,043
0,4	0,9757	34,31	$0,3645 \times 10^9$	19,714	0,4	0,9964	47,35	$0,7640 \times 10^{13}$	29,664
0,5	0,9809	35,99	$0,1398 \times 10^{10}$	21,058	0,5	0,9969	48,13	$0,1437 \times 10^{14}$	30,296
0,6	0,9849	37,67	$0,5364 \times 10^{10}$	22,403	0,6	0,9973	48,92	$0,2736 \times 10^{14}$	30,940
0,7	0,9882	39,36	$0,2058 \times 10^{11}$	23,748	0,7	0,9977	49,72	$0,5266 \times 10^{14}$	31,595
0,8	0,9907	41,04	$0,7894 \times 10^{11}$	25,092	0,8	0,9980	50,54	$0,1025 \times 10^{15}$	32,261
0,9	0,9927	42,72	$0,3028 \times 10^{12}$	26,436	0,9	0,9983	51,37	$0,2020 \times 10^{15}$	32,939
1,0	0,9942	44,40	$0,1162 \times 10^{13}$	27,781	1,0	0,9986	52,21	$0,4024 \times 10^{15}$	33,628
1,1	0,9952	46,08	$0,4457 \times 10^{13}$	29,125	1,1	0,9987	53,08	$0,8110 \times 10^{15}$	34,329
1,2	0,9960	47,77	$0,1710 \times 10^{14}$	30,470	1,2	0,9988	53,95	$0,1653 \times 10^{16}$	35,041
1,3	0,9965	49,45	$0,6560 \times 10^{14}$	31,815	1,3	0,9989	54,84	$0,3410 \times 10^{16}$	35,765
1,4	0,9967	51,13	$0,2517 \times 10^{15}$	33,159	1,4	0,9989	55,75	$0,7112 \times 10^{16}$	36,501
1,5	0,9968	52,81	$0,9654 \times 10^{15}$	34,504	1,5	0,9989	56,66	$0,1501 \times 10^{17}$	37,247
1,6	0,9967	54,50	$0,3704 \times 10^{16}$	35,848	1,6	0,9988	57,60	$0,3202 \times 10^{17}$	38,005
1,7	0,9965	56,18	$0,1421 \times 10^{17}$	37,193	1,7	0,9986	58,54	$0,6910 \times 10^{17}$	38,774
1,8	0,9962	57,86	$0,5451 \times 10^{17}$	38,537	1,8	0,9984	59,51	$0,1508 \times 10^{18}$	39,555
1,9	0,9958	59,54	$0,2091 \times 10^{18}$	39,882	1,9	0,9982	60,48	$0,3327 \times 10^{18}$	40,346
2,0	0,9954	61,23	$0,8022 \times 10^{18}$	41,226	2,0	0,9979	61,47	$0,7421 \times 10^{18}$	41,148
2,1	0,9948	62,91	$0,3978 \times 10^{19}$	42,571	2,1	0,9975	62,48	$0,1674 \times 10^{19}$	41,962

A seguir é apresentado um gráfico de E (energia de ativação) em função de n (ordem da reação), mostrando o ponto de cruzamento obtido pelo conjunto de pontos resultantes dos tratamentos diferencial e integral, realizado pelo programa TERMO1.F4 para o Traço 1 da termodecomposição do Mg(OH)_2 .

Mg(OH)_2 - Traço 1	n	C	E (Kcal/mol)	A (s^{-1})
tratamento diferencial	- 2,0	0,9954	61,23	$0,8022 \times 10^{18}$
tratamento integral	- 2,0	0,9979	61,47	$0,7421 \times 10^{18}$

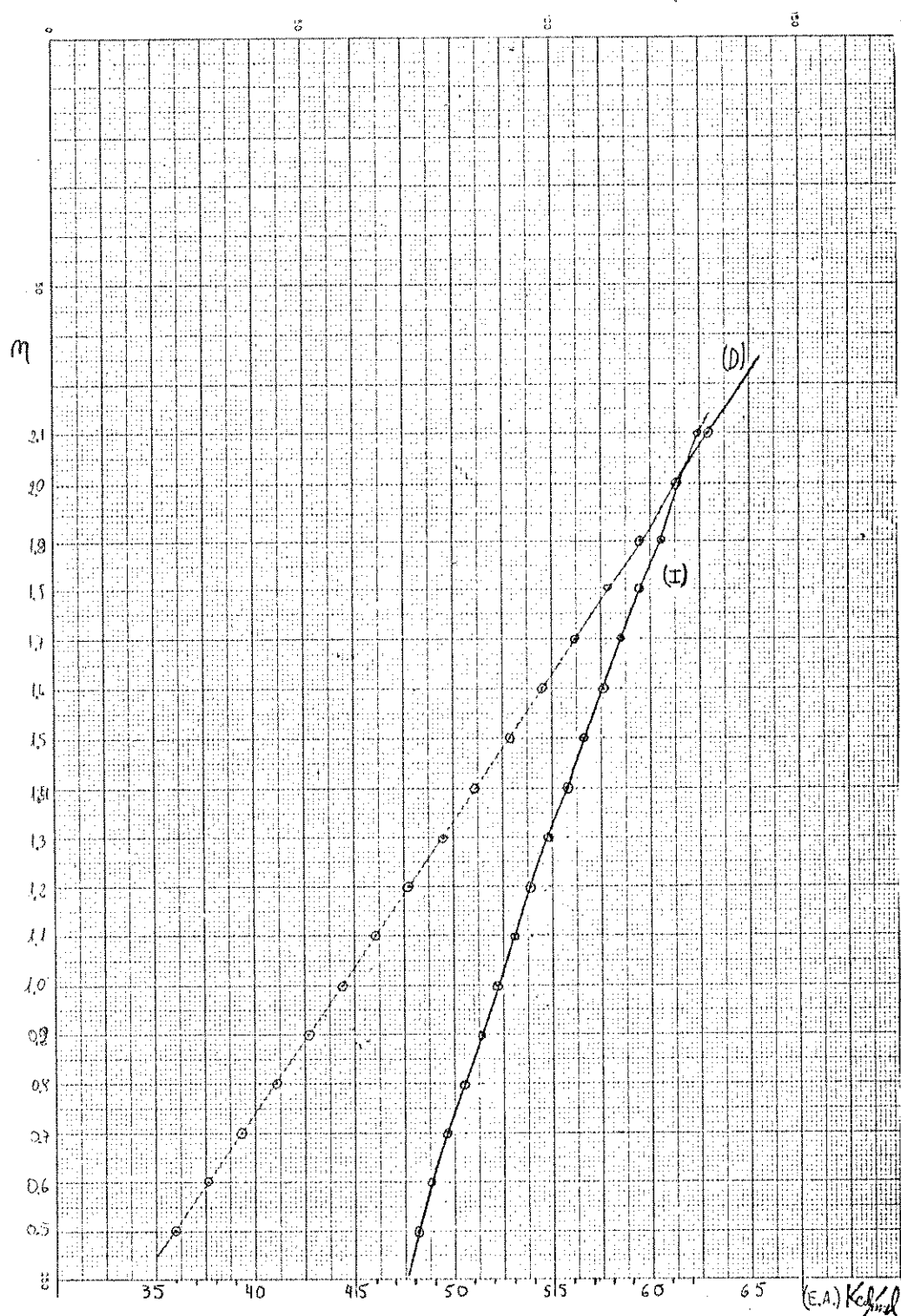


Figura 24. Variação dos valores da energia de ativação (E) com relação à ordem da reação (N), tanto no tratamento diferencial (D), quanto no tratamento integral (I).
(Traço 1 do $Mg(OH)_2$).

Resultados Obtidos para a Termodecomposição do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ - Traço 2

Tabela 17. Valores de C (coeficiente de correlação) e E (energia de ativação) para cada equação cinética analisada, para a termodecomposição do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ - Traço 2, obtidos com o emprego do programa TERMO9.F4.

Mecanismo	E X 10 ³	C
D ₁	50,19	0,7481
R ₂ , R ₃ , F ₁	59,35	0,9595
A ₂ , A ₃	15,13	0,1645
D ₂	118,2	0,7253
D ₃	122,8	0,9890
D ₄	463,6	0,8238

Tabela 18. Valores de C (coeficiente de correlação) relacionados às diversas equações cinéticas analisadas, para a termodecomposição do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ - Traço 2, obtidos com o emprego do programa TERMO5.F4.

Mecanismo	C
D ₁	0,9869
R ₂	0,9930
R ₃	0,9946
F ₁	0,9972
A ₂	0,9969
A ₃	0,9964
D ₂	0,9915
D ₃	0,9949
D ₄	0,9928

Tabela 19. Correspondências entre os valores de n (ordem da reação), C (coeficiente de correlação); E (energia de ativação) e A (fator pré-exponencial de Arrhenius). Os resultados foram obtidos por tratamento diferencial e integral e ao serem comparados, demonstraram haver uma boa concordância entre si e entre os citados pela literatura. Análise feita para o conjunto de dados correspondentes ao Traço 2 da termodecomposição do $Mg(OH)_2$. Resultados obtidos com o emprego do programa TERMO1.F4.

Tratamento Diferencial					Tratamento Integral				
n	C	$E \times 10^3$	$A \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$\ln A$	n	C	$E \times 10^3$	$A \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$\ln A$
0,1	0,9408	32,97	$0,1129 \times 10^9$	18,542	0,1	0,9939	47,73	$0,1028 \times 10^{14}$	29,961
0,2	0,9495	34,49	$0,4038 \times 10^9$	19,816	0,2	0,9946	48,40	$0,1784 \times 10^{14}$	30,512
0,3	0,9568	36,01	$0,1376 \times 10^{10}$	21,042	0,3	0,9952	49,09	$0,3122 \times 10^{14}$	31,072
0,4	0,9630	37,53	$0,4629 \times 10^{10}$	22,256	0,4	0,9957	49,78	$0,5515 \times 10^{14}$	31,641
0,5	0,9682	39,05	$0,1568 \times 10^{11}$	23,476	0,5	0,9962	50,49	$0,9833 \times 10^{14}$	32,219
0,6	0,9726	40,57	$0,5308 \times 10^{11}$	24,695	0,6	0,9967	51,20	$0,1770 \times 10^{15}$	32,807
0,7	0,9764	42,09	$0,1797 \times 10^{12}$	25,915	0,7	0,9971	51,93	$0,3215 \times 10^{15}$	33,404
0,8	0,9795	43,61	$0,6086 \times 10^{12}$	27,134	0,8	0,9974	52,67	$0,5895 \times 10^{15}$	34,010
0,9	0,9821	45,13	$0,2061 \times 10^{13}$	28,354	0,9	0,9978	53,43	$0,1091 \times 10^{16}$	34,626
1,0	0,9842	46,64	$0,6978 \times 10^{13}$	29,574	1,0	0,9980	54,19	$0,2039 \times 10^{16}$	35,251
1,1	0,9860	48,16	$0,2363 \times 10^{14}$	30,794	1,1	0,9983	54,97	$0,3845 \times 10^{16}$	35,885
1,2	0,9875	49,68	$0,8000 \times 10^{14}$	32,013	1,2	0,9984	55,76	$0,7321 \times 10^{16}$	36,530
1,3	0,9886	51,20	$0,2709 \times 10^{15}$	33,233	1,3	0,9986	56,56	$0,1407 \times 10^{17}$	37,183
1,4	0,9896	52,72	$0,9172 \times 10^{15}$	34,452	1,4	0,9987	57,37	$0,2730 \times 10^{17}$	37,846
1,5	0,9903	54,24	$0,3106 \times 10^{16}$	35,672	1,5	0,9987	58,20	$0,5345 \times 10^{17}$	38,518
1,6	0,9908	55,76	$0,1052 \times 10^{17}$	36,892	1,6	0,9987	59,03	$0,1056 \times 10^{18}$	39,198
1,7	0,9912	57,28	$0,3561 \times 10^{17}$	38,111	1,7	0,9987	59,88	$0,2107 \times 10^{18}$	39,889
1,8	0,9914	58,80	$0,1206 \times 10^{18}$	39,331	1,8	0,9986	60,74	$0,4242 \times 10^{18}$	40,589
1,9	0,9915	60,32	$0,4083 \times 10^{18}$	40,551	1,9	0,9985	61,61	$0,8617 \times 10^{18}$	41,298
2,0	0,9915	61,84	$0,1382 \times 10^{19}$	41,770	2,0	0,9983	62,49	$0,1767 \times 10^{19}$	42,016
2,1	0,9915	63,36	$0,4681 \times 10^{19}$	42,990	2,1	0,9981	63,38	$0,3654 \times 10^{19}$	42,742

A seguir é apresentado um gráfico de E (energia de ativação) em função de n (ordem da reação), mostrando o ponto de cruzamento obtido pelo conjunto de pontos resultantes dos tratamentos diferencial e integral realizado pelo programa TERMO1.F4 para o Traço 2 da termodecomposição do Mg(OH)_2 .

Mg(OH)_2 - Traço 2	n	C	E (Kcal/mol)	A (s^{-1})
tratamento diferencial	- 2,1	0,9915	63,36	$0,4681 \times 10^{19}$
tratamento integral	- 2,1	0,9981	63,38	$0,3654 \times 10^{19}$

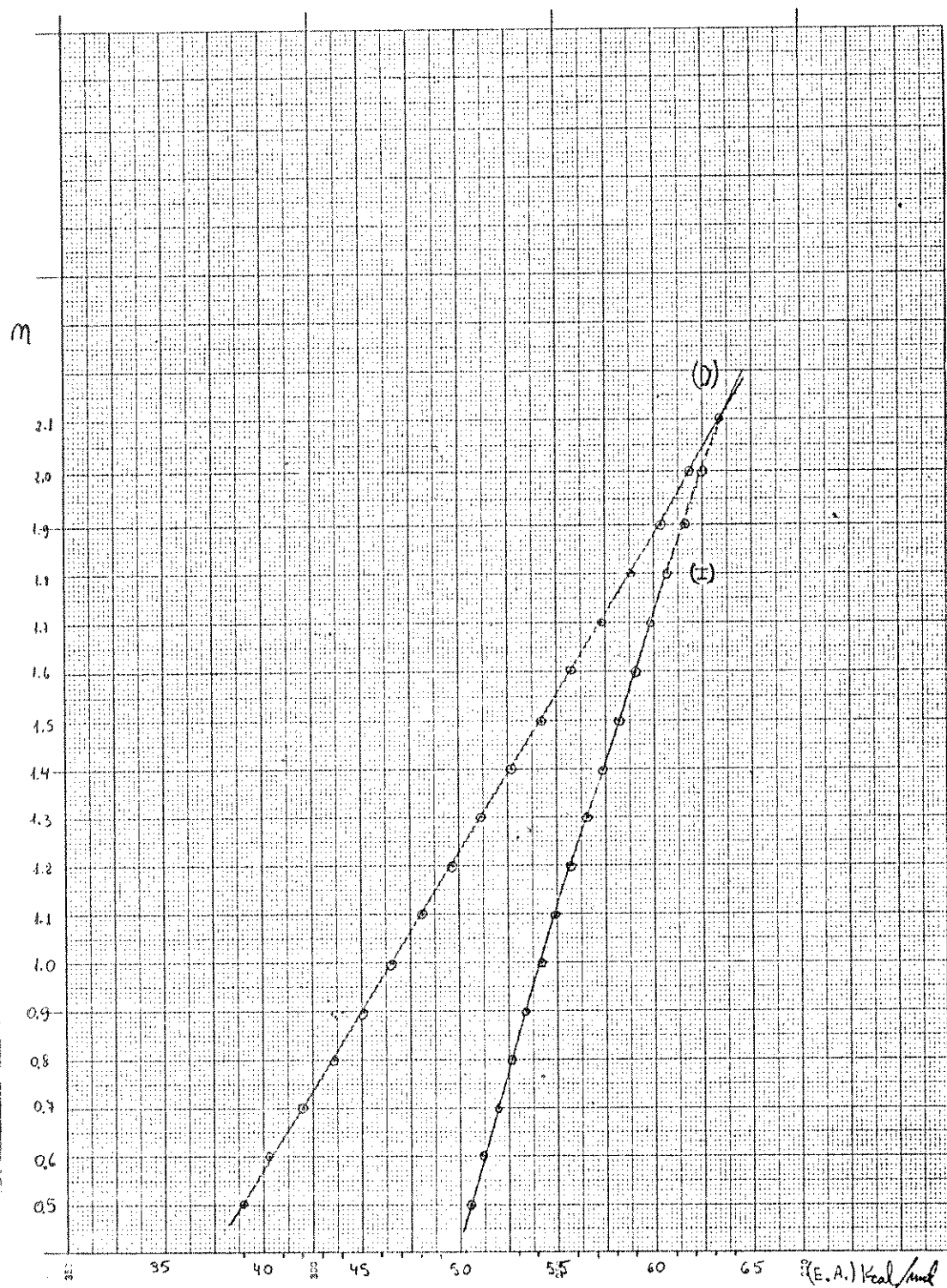


Figura 25. Variação dos valores da energia de ativação (E) com relação à ordem da reação (n), tanto no tratamento diferencial (D), quanto no tratamento integral (I). (Traço 2 do $Mg(OH)_2$).

Comentários sobre a Aplicação do Método ao $\text{Mg}(\text{OH})_2$

De acordo com os valores fornecidos no trabalho de Fong e Chen⁽²²⁶⁾, no qual são confrontados alguns resultados obtidos por outros métodos, temos a seguinte tabela para o Traço 1 da curva de termodecomposição do $\text{Mg}(\text{OH})_2$:

Tabela 20. Resultados comparativos apresentados por Fong e Chen para a termodecomposição do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ - Traço 1, a uma taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

Método	n	E(Kcal/mol)	A(s ⁻¹)
Freeman e Carrol	1,7	57,2	$3,7 \times 10^{17}$
Coats e Redfern	1,5	55,3	$3,7 \times 10^{15}$
Satava	1,5	55,5	$3,8 \times 10^{15}$
Fong e Cheng	1,6	53,0	$1,2 \times 10^{15}$

Utilizando condições semelhantes à primeira determinação, estes autores repetiram a experiência com o mesmo produto e obtiveram os seguintes resultados para o Traço 2 da curva de termodecomposição do $\text{Mg}(\text{OH})_2$:

Tabela 21. Resultados comparativos apresentados por Fong e Chen para a termod decomposição do $Mg(OH)_2$ - Traço 2 a uma taxa de aquecimento de $5^{\circ}C/min$.

Método	n	E(Kcal/mol)	A(s ⁻¹)
Freeman e Carrol	1,5	53,0	$1,4 \times 10^{16}$
Coats e Redfern	1,5	56,3	$0,1 \times 10^{15}$
Satava	1,5	56,6	$9,1 \times 10^{15}$
Fong e Cheng	1,6	53,4	$1,6 \times 10^{15}$

Comparando os dados obtidos (tabelas 20 e 21), Fong e Chen, optaram por apresentar como resultados conclusivos, os seguintes valores médios dos parâmetros analisados:

$n = 1,6$ $E = 53,2 \text{ Kcal/mol}$ $A = 1,4 \times 10^{15} \text{ (s}^{-1}\text{)}$

Se agora recorrermos aos resultados obtidos pelo programa TERM01.F4 (tabelas 16 e 19) desenvolvido no presente trabalho e extrairmos os valores de E e A para o valor de $n = 1,6$ (segundo a proposta feita por Fong e Chen), teremos os seguintes resultados:

Tabela 22. Resultados obtidos pelo tratamento com o programa TERMO1.F4, para a termodecomposição (Traços 1 e 2) do Mg(OH)_2 , considerando o valor de $n = 1,6$ e a uma taxa de aquecimento de 5°C/min .

Traço 1 da Termodegradação do Mg(OH)_2

Método	n	E (Kcal/mol)	A (s^{-1})
Diferencial	1,6	54,50	$3,7 \times 10^{15}$
Integral	1,6	57,60	$3,2 \times 10^{16}$

Traço 2 da Termodegradação do Mg(OH)_2

Método	n	E (Kcal/mol)	A (s^{-1})
Diferencial	1,6	55,76	$1,05 \times 10^{16}$
Integral	1,6	59,03	$1,05 \times 10^{17}$

Fazendo-se uma comparação entre os valores médios sugeridos por Fong e Chen, e aqueles obtidos com a aplicação do programa TERMO1.F4 desenvolvido neste trabalho, podemos verificar que existe uma boa concordância entre eles.

Posteriormente, Bagchi e Sen recalcularam os parâmetros da termodegradação do Mg(OH)_2 , introduzindo uma correção no fator de temperatura, com a qual obtiveram novos valores, que podem ser assim tabelados.

Tabela 23. Resultados obtidos por Bagchi e Sen para a decomposição térmica do Mg(OH)_2 - Traço 1.

Método	E (Kcal/mol)	A (s^{-1})
Diferencial	60,99	$0,590 \times 10^{16}$
Integral	61,24	$0,750 \times 10^{16}$

Tabela 24. Resultados obtidos por Bagchi e Sen para a decomposição térmica do Mg(OH)_2 - Traço 2.

Método	E (Kcal/mol)	A (s^{-1})
Diferencial	64,22	$0,738 \times 10^{17}$
Integral	63,82	$0,566 \times 10^{17}$

Segundo estes autores, os resultados obtidos são mais coerentes com o mecanismo de difusão (D_4), representado pela equação de Ginstling-Brounshtein, onde temos:

$$f(\alpha) = [(1-\alpha)^{-1/3} - 1]^{-1} \quad (\text{para o tratamento diferencial})$$
 e

$$g(\alpha) = 3/2 [1 - 2/3\alpha - (1-\alpha)^{2/3}] \quad (\text{para o tratamento integral})$$

Analisando-se os resultados obtidos pelo tratamento do programa TERMO1.F4 (tabelas 16 e 19) desenvolvido no presente trabalho e procurando estabelecer as melhores correspondências entre os diver

sos parâmetros calculados, vamos destacar os seguintes valores:

Tabela 25. Resultados obtidos com o emprego do programa TERMO1.F4 para a decomposição térmica do $Mg(OH)_2$ - Traço 1.

Método	n	E (Kcal/mol)	A (s^{-1})
Diferencial	2,0	61,23	$8,02 \times 10^{17}$
Integral	2,0	61,47	$7,42 \times 10^{17}$

Tabela 26. Resultados obtidos com o emprego do programa TERMO1.F4 para a decomposição térmica do $Mg(OH)_2$ - Traço 2.

Método	n	E (Kcal/mol)	A (s^{-1})
Diferencial	2,1	63,36	$4,68 \times 10^{18}$
Integral	2,1	63,38	$3,65 \times 10^{18}$

A ocorrência de um ponto de cruzamento para os valores das energias de ativação, calculadas pelos tratamentos diferencial e integral, em $n = 2,0$ para o Traço 1 (fig. 24, pag.144) e $n = 2,1$ no Traço 2 (fig. 25, pag.148), das curvas de termodecomposição, mostram uma coerência de resultados que pode representar uma suges
tão de mecanismo para esta reação. Segundo este tratamento apresen
tado, pode-se sugerir um mecanismo de segunda ordem ($n = 2,0$ ou $n = 2,1$). Nota-se também uma boa concordância dos valores calculados

para o fator pré-exponencial de Arrhenius em ambos os tratamentos, e não muito diferentes dos propostos por Bagchi e Sen.

Utilizando os mesmos procedimentos descritos anteriormente, passaremos a aplicar o método de análise cinética proposto, a dois dos polímeros sintetizados neste trabalho: o P/PTC 3 e o P/PTC 5.

Resultados Obtidos para a Termodecomposição do P/PTC 3 - Traço 1

Tabela 27. Valores de C (coeficiente de correlação) e E (energia de ativação) para cada equação cinética analisada, para a termodecomposição do P/PTC 3 - Traço 1, obtidos com o emprego do programa TERMO9.F4.

Mecanismo	E(Kcal/mol)	C
D ₁	121,5	0,9505
R ₂ , R ₃ , F ₁	74,03	0,9615
A ₂ , A ₃	38,70	0,2148
D ₂	155,5	0,3764
D ₃	123,8	0,9843
D ₄	109,3	0,8705

Tabela 28. Valores de C (coeficiente de correlação) relacionados às diversas equações cinéticas analisadas, para a termod decomposição do P/PTC3 - Traço 1, obtidos com o emprego do programa TERMO5.F4.

Mecanismo	C
D ₁	0,9824
R ₂	0,9929
R ₃	0,9953
F ₁	0,9979
A ₂	0,9977
A ₃	0,9975
D ₂	0,9897
D ₃	0,9955
D ₄	0,9921

Tabela 29. Correspondências entre os valores de n (ordem da reação), C (coeficiente de correlação), E (energia de ativação) e A (fator pré-exponencial de Arrhenius). Os resultados foram obtidos por tratamento diferencial e integral e ao serem comparados, demonstraram uma boa concordância entre si. Análise feita para o conjunto de dados correspondentes ao Traço 1 da termodecomposição do P/PTC 3. Resultados obtidos com o emprego do programa TERMO1.F4.

Tratamento Diferencial					Tratamento Integral				
n	C	E (Kcal/ mol)	A (s ⁻¹)	ln A	n	C	E (Kcal/ mol)	A (s ⁻¹)	ln A
0,1	0,5162	16,70	0,2356x10 ⁴	7,764	0,1	0,9879	40,87	0,2467x10 ¹³	28,534
0,2	0,6294	21,10	0,1108x10 ⁶	11,615	0,2	0,9899	42,38	0,9589x10 ¹³	29,892
0,3	0,7222	25,51	0,5210x10 ⁷	15,466	0,3	0,9917	43,97	0,3976x10 ¹⁴	31,314
0,4	0,7951	29,92	0,2450x10 ⁹	19,317	0,4	0,9933	45,63	0,1764x10 ¹⁵	32,804
0,5	0,8505	34,33	0,1152x10 ¹¹	23,167	0,5	0,9947	47,37	0,8389x10 ¹⁵	34,363
0,6	0,8918	38,73	0,5418x10 ¹²	27,018	0,6	0,9959	49,19	0,4287x10 ¹⁶	35,994
0,7	0,9220	43,14	0,2548x10 ¹⁴	30,869	0,7	0,9969	51,10	0,2357x10 ¹⁷	37,699
0,8	0,9440	47,55	0,1198x10 ¹⁶	34,719	0,8	0,9976	53,10	0,1397x10 ¹⁸	39,478
0,9	0,9600	51,96	0,5634x10 ¹⁷	38,570	0,9	0,9982	55,18	0,8934x10 ¹⁸	41,334
1,0	0,9714	56,36	0,2650x10 ¹⁹	42,421	1,0	0,9984	57,35	0,6167x10 ¹⁹	43,266
1,1	0,9796	60,77	0,1246x10 ²¹	46,272	1,1	0,9985	59,61	0,4596x10 ²⁰	45,274
1,2	0,9853	65,18	0,5859x10 ²²	50,122	1,2	0,9983	61,96	0,3696x10 ²¹	47,359
1,3	0,9893	69,59	0,2755x10 ²⁴	53,973	1,3	0,9980	64,39	0,3207x10 ²²	49,520
1,4	0,9919	73,99	0,1296x10 ²⁶	57,824	1,4	0,9974	66,91	0,2977x10 ²³	51,754
1,5	0,9936	78,40	0,6093x10 ²⁷	61,674	1,5	0,9960	69,51	0,3014x10 ²⁴	54,063
1,6	0,9946	82,81	0,2865x10 ²⁹	65,525	1,6	0,9956	72,20	0,3253x10 ²⁵	56,442
1,7	0,9950	87,22	0,1347x10 ³¹	69,375	1,7	0,9945	74,97	0,3763x10 ²⁶	58,890
1,8	0,9950	91,62	0,6336x10 ³²	73,226	1,8	0,9933	77,81	0,4652x10 ²⁷	61,405
1,9	0,9947	96,03	0,2979x10 ³⁴	77,077	1,9	0,9920	80,73	0,6133x10 ²⁸	63,983
2,0	0,9942	100,40	0,1401x10 ³⁶	80,928	2,0	0,9905	83,72	0,8595x10 ²⁹	66,624
2,1	0,9935	104,80	0,2836x10 ³⁷	83,935	2,1	0,9890	86,78	0,1277x10 ³¹	69,322

OBS.: Os dados acima foram calculados para as seguintes condições: (a) taxa de aquecimento = 50C/min; (b) intervalo de temperatura entre 296,09°C e 339,56°C; (C) valores de α compreendidos entre 0,0920 e 0,9522.

A seguir é apresentado um gráfico de E (energia de ativação) em função de n (ordem da reação), mostrando a região do cruzamento obtida pelo conjunto de pontos resultantes dos tratamentos diferencial e integral, realizado pelo programa TERM01.F4 para o Traço 1 da termodegradação do P/PTC 3.

P/PTC 3 (Traço 1)	n	C	E (Kcal/mol)	A (s ⁻¹)
tratamento diferencial	- 1,1	0,9796	60,77	1,246x10 ²⁰
tratamento integral	- 1,1	0,9985	59,61	0,4596x10 ²⁰

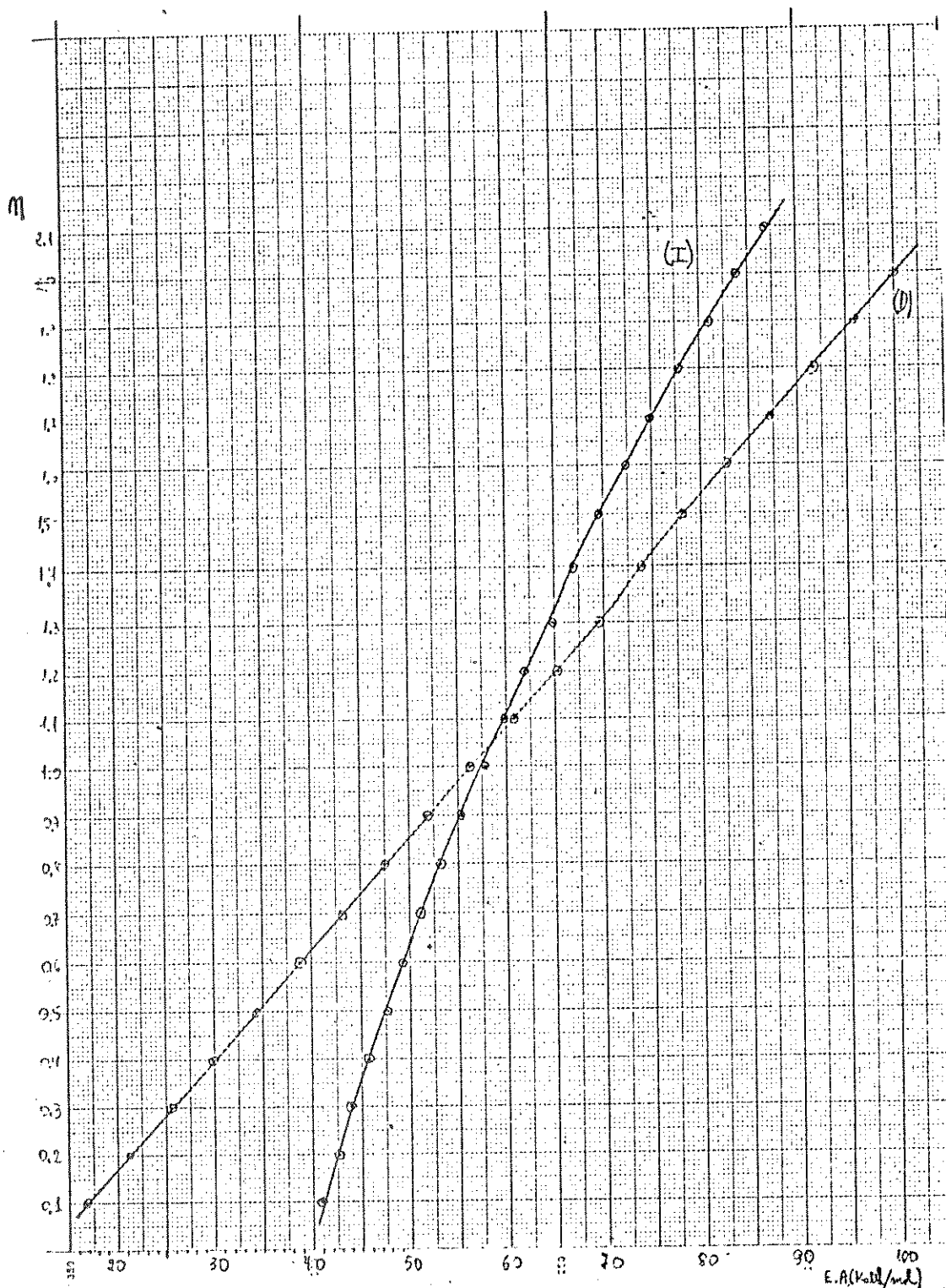


Figura 26. Variação dos valores da energia de ativação (E) com relação à ordem da reação (n), tanto no tratamento diferencial (D), quanto no tratamento integral (I). (Traço 1 do P/PTC 3).

Resultados Obtidos para a Termodecomposição do P/PTC 3 - Traço 2

Tabela 30. Valores de C (coeficiente de correlação) e E (energia de ativação) para cada equação cinética analisada, para a termodecomposição do P/PTC 3 - Traço 2, obtidos com o emprego do programa TERMO9.F4.

Mecanismo	E (Kcal/mol)	C
D ₁	151,4	0,9509
R ₂ , R ₃ , F ₁	78,83	0,9753
A ₂ , A ₃	88,84	0,5254
D ₂	174,2	0,3887
D ₃	125,6	0,9876
D ₄	1287,	0,8973

Tabela 31. Valores de C (coeficiente de correlação) relacionados às diversas equações cinéticas analisadas, para a termodecomposição do P/PTC 3 - Traço 2, obtidos com o emprego do programa TERMO5.F4.

Mecanismo	C
D ₁	0,9839
R ₂	0,9950
R ₃	0,9970
F ₁	0,9977
A ₂	0,9975
A ₃	0,9973
D ₂	0,9914
D ₃	0,9972
n	n n n n n

Tabela 32. Correspondências entre os valores de n (ordem da reação), C (coeficiente de correlação), E (energia de ativação) e A (fator pré-exponencial de Arrhenius). Os resultados foram obtidos por tratamento diferencial e integral e ao serem comparados, demonstraram uma boa concordância entre si. Análise feita para o conjunto de dados correspondentes ao Traço 2 da termodecomposição do P/PTC 3. Resultados obtidos com o emprego do programa TERMO1.F4.

Tratamento Diferencial					Tratamento Integral				
n	C	E (Kcal/ mol)	A (s ⁻¹)	ln A	n	C	E (Kcal/ mol)	A (s ⁻¹)	ln A
0,1	0,4626	15,87	0,1210x10 ⁴	7,0984	0,1	0,9899	40,87	0,2201x10 ¹³	28,420
0,2	0,6125	21,69	0,1865x10 ⁶	12,136	0,2	0,9918	42,70	0,1125x10 ¹⁴	30,051
0,3	0,7322	27,51	0,2875x10 ⁸	17,174	0,3	0,9936	44,64	0,6320x10 ¹⁴	31,777
0,4	0,8205	33,33	0,4431x10 ¹⁰	22,212	0,4	0,9951	46,70	0,3926x10 ¹⁵	33,604
0,5	0,8823	39,15	0,6829x10 ¹²	27,250	0,5	0,9964	48,87	0,2710x10 ¹⁶	35,536
0,6	0,9241	44,98	0,1053x10 ¹⁵	32,288	0,6	0,9973	51,18	0,2087x10 ¹⁷	37,577
0,7	0,9517	50,80	0,1622x10 ¹⁷	37,325	0,7	0,9979	53,62	0,1802x10 ¹⁸	39,733
0,8	0,9696	56,62	0,2500x10 ¹⁹	42,363	0,8	0,9982	56,19	0,1748x10 ¹⁹	42,005
0,9	0,9811	62,44	0,3853x10 ²¹	47,401	0,9	0,9981	58,90	0,1911x10 ²⁰	44,397
1,0	0,9881	68,26	0,5939x10 ²³	52,438	1,0	0,9977	61,75	0,2358x10 ²¹	46,910
1,1	0,9922	74,08	0,9153x10 ²⁵	57,476	1,1	0,9969	64,75	0,3285x10 ²²	49,544
1,2	0,9943	79,90	0,1411x10 ²⁸	62,514	1,2	0,9959	67,88	0,5164x10 ²³	52,299
1,3	0,9951	85,72	0,2174x10 ³⁰	67,552	1,3	0,9945	71,15	0,9141x10 ²⁴	55,172
1,4	0,9950	91,54	0,3351x10 ³²	72,589	1,4	0,9928	74,56	0,1818x10 ²⁶	58,162
1,5	0,9943	97,36	0,5164x10 ³⁴	77,627	1,5	0,9909	78,10	0,4048x10 ²⁷	61,265
1,6	0,9932	103,2	0,7959x10 ³⁶	82,665	1,6	0,9888	81,77	0,1005x10 ²⁹	64,477
1,7	0,9918	109,0	0,2836x10 ³⁷	83,935	1,7	0,9866	85,56	0,2769x10 ³⁰	67,793
1,8	0,9902	114,8			1,8	0,9842	89,47	0,8423x10 ³¹	71,209
1,9	0,9886	120,6			1,9	0,9818	93,49	0,2814x10 ³³	74,717
2,0	0,9869	126,5			2,0	0,9793	97,61	0,1027x10 ³⁵	78,315
2,1	0,9852	132,3			2,1	0,9768	101,8	0,4074x10 ³⁶	81,995

OBS.: Os dados acima foram calculados para as seguintes condições: (a) Taxa de aquecimento = 5°C/min; (b) intervalo de temperatura entre 302,32°C e 341,28°C; (c) valores de α compreendidos entre 0,1298 e 0,9807. Os últimos quatro valores de A e ln A para o tratamento diferencial não foram apresentados em virtude de terem extrapolado o limite de cálculo do computador.

A seguir é apresentado um gráfico de E (energia de ativação) em função de n (ordem da reação), mostrando a região de cruzamento obtida pelo conjunto de pontos resultantes dos tratamentos diferencial e integral realizado pelo programa TERMO1.F4, para o Traço 2 da termod decomposição do P/PTC 3.

P/PTC 3 (Traço 2)	n	C	E (Kcal/mol)	A (s^{-1})
tratamento diferencial	- 0,8	0,9696	56,62	$0,2500 \times 10^{19}$
tratamento integral	- 0,8	0,9982	56,19	$0,1748 \times 10^{19}$

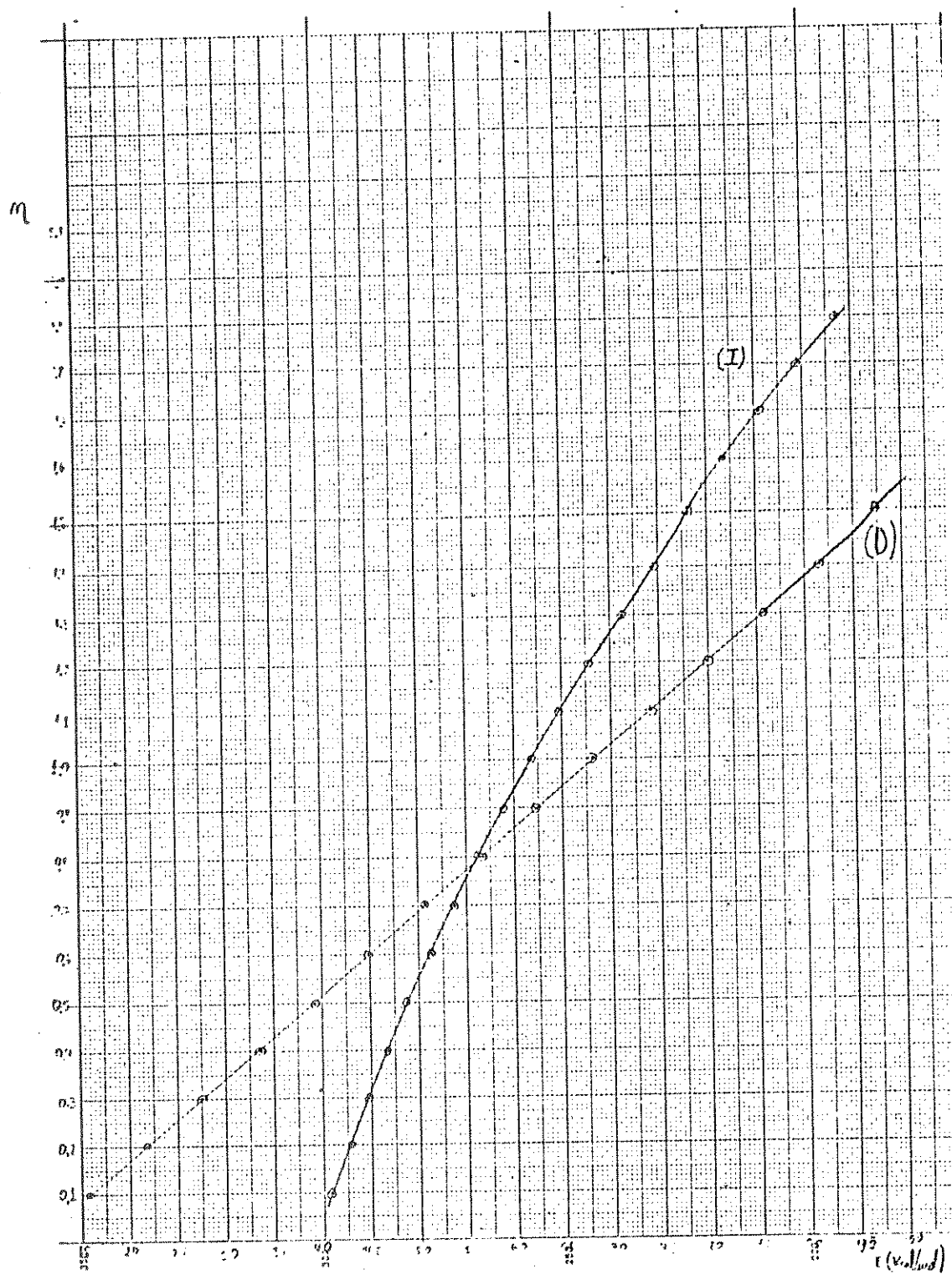


Figura 27. Variação dos valores da energia de ativação (E), com relação à ordem da reação (n), tanto no tratamento diferencial (D), quanto no tratamento integral (I). (Traço 2 do P/PTC 3).

Resultados Obtidos para a Termodecomposição do P/PTC 5 - Traço 1

Tabela 33. Valores de C (coeficiente de correlação) e E (energia de ativação) para cada equação cinética analisada, para a termodecomposição do P/PTC 5 - Traço 1, obtidos com o emprego do programa TERMO9.F4.

Mecanismo	E (Kcal/mol)	C
D ₁	111,40	0,9420
R ₂ , R ₃ , F ₁	33,87	0,8306
A ₂ , A ₃	17,03	0,0712
D ₂	188,30	0,3299
D ₃	90,65	0,9720
D ₄	330,80	0,8524

Tabela 34. Valores de C (coeficiente de correlação) relacionados com as diversas equações cinéticas analisadas, para a termodegradação do P/PTC 5 - Traço 1, obtidos com o emprego do programa TERMO5.F4.

Mecanismo	C
D ₁	0,9777
R ₂	0,9914
R ₃	0,9946
F ₁	0,9985
A ₂	0,9983
A ₃	0,9981
D ₂	0,9875
D ₃	0,9949
D ₄	0,9905

Tabela 35. Correspondências entre os valores de n (ordem da reação), C (coeficiente de correlação), E (energia de ativação) e A (fator pré-exponencial de Arrhenius). Os resultados foram obtidos por tratamento diferencial e integral e ao serem comparados, demonstraram haver uma boa concordância entre si. Análise feita para o conjunto de dados correspondentes ao Traço 1 da termodecomposição do P/PTC5. Resultados obtidos com o emprego do programa TERMO1.F4.

Tratamento Diferencial					Tratamento Integral				
n	C	$E \times 10^3$	$A \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$\ln A$	n	C	$E \times 10^3$	$A \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$\ln A$
0,1	0,4718	9,061	$0,1868 \times 10^1$	0,624	0,1	0,9842	36,50	$0,5502 \times 10^{10}$	22,428
0,2	0,6383	12,97	$0,4542 \times 10^2$	3,816	0,2	0,9868	37,85	$0,1729 \times 10^{11}$	23,573
0,3	0,7607	16,88	$0,1104 \times 10^4$	7,006	0,3	0,9891	39,27	$0,5729 \times 10^{11}$	24,771
0,4	0,8437	20,78	$0,2684 \times 10^5$	10,198	0,4	0,9913	40,76	$0,2005 \times 10^{12}$	26,024
0,5	0,8975	24,69	$0,6524 \times 10^6$	13,388	0,5	0,9932	42,32	$0,7422 \times 10^{12}$	27,333
0,6	0,9317	28,60	$0,1586 \times 10^8$	16,579	0,6	0,9949	43,94	$0,2912 \times 10^{13}$	28,700
0,7	0,9533	32,50	$0,3855 \times 10^9$	19,770	0,7	0,9963	45,64	$0,1212 \times 10^{14}$	30,126
0,8	0,9667	36,41	$0,9371 \times 10^{10}$	22,961	0,8	0,9974	47,42	$0,5358 \times 10^{14}$	31,612
0,9	0,9750	40,32	$0,2278 \times 10^{12}$	26,152	0,9	0,9983	49,27	$0,2518 \times 10^{15}$	33,160
1,0	0,9800	44,23	$0,5537 \times 10^{13}$	29,342	1,0	0,9988	51,19	$0,1259 \times 10^{16}$	34,769
1,1	0,9828	48,13	$0,1346 \times 10^{15}$	32,533	1,1	0,9991	53,19	$0,6690 \times 10^{16}$	36,439
1,2	0,9841	52,04	$0,3272 \times 10^{16}$	35,724	1,2	0,9992	55,27	$0,3781 \times 10^{17}$	38,171
1,3	0,9846	55,95	$0,7953 \times 10^{17}$	38,915	1,3	0,9990	57,43	$0,2271 \times 10^{18}$	39,964
1,4	0,9844	59,86	$0,1933 \times 10^{19}$	42,106	1,4	0,9985	59,65	$0,1484 \times 10^{19}$	41,841
1,5	0,9838	63,76	$0,4699 \times 10^{20}$	45,296	1,5	0,9979	61,95	$0,9797 \times 10^{19}$	43,729
1,6	0,9830	67,67	$0,1142 \times 10^{22}$	48,487	1,6	0,9970	64,33	$0,7018 \times 10^{20}$	45,698
1,7	0,9819	71,58	$0,2777 \times 10^{23}$	51,678	1,7	0,9960	66,77	$0,5316 \times 10^{21}$	47,722
1,8	0,9808	75,48	$0,6750 \times 10^{24}$	54,869	1,8	0,9948	69,28	$0,4250 \times 10^{22}$	49,801
1,9	0,9796	79,39	$0,1641 \times 10^{26}$	58,060	1,9	0,9935	71,85	$0,3578 \times 10^{23}$	51,932
2,0	0,9784	83,30	$0,3988 \times 10^{27}$	61,251	2,0	0,9921	74,48	$0,3167 \times 10^{24}$	54,112
2,1	0,9772	87,21	$0,9695 \times 10^{28}$	64,441	2,1	0,9905	77,18	$0,2940 \times 10^{25}$	56,340

OBS.: Os dados acima foram calculados para as seguintes condições: (a) taxa de aquecimento = 5°C/min; (b) intervalo de temperatura entre 335,30°C e 388,32°C; (c) valores de α compreendidos entre 0,0729 e 0,9479.

A seguir é apresentado um gráfico de E (energia de ativação) em função de n (ordem da reação), mostrando a região de cruzamento obtida pelo conjunto de pontos resultantes dos tratamentos diferencial e integral, realizado pelo programa TERMO1.F4 para o Traço 1 da termodegradação do P/PTC 5.

P/PTC 5 (Traço 1)	n	C	E (Kcal/mol)	A (s^{-1})
tratamento diferencial	- 1,4	0,9844	59,86	$0,1933 \times 10^{19}$
tratamento integral	- 1,4	0,9985	59,65	$0,1484 \times 10^{19}$

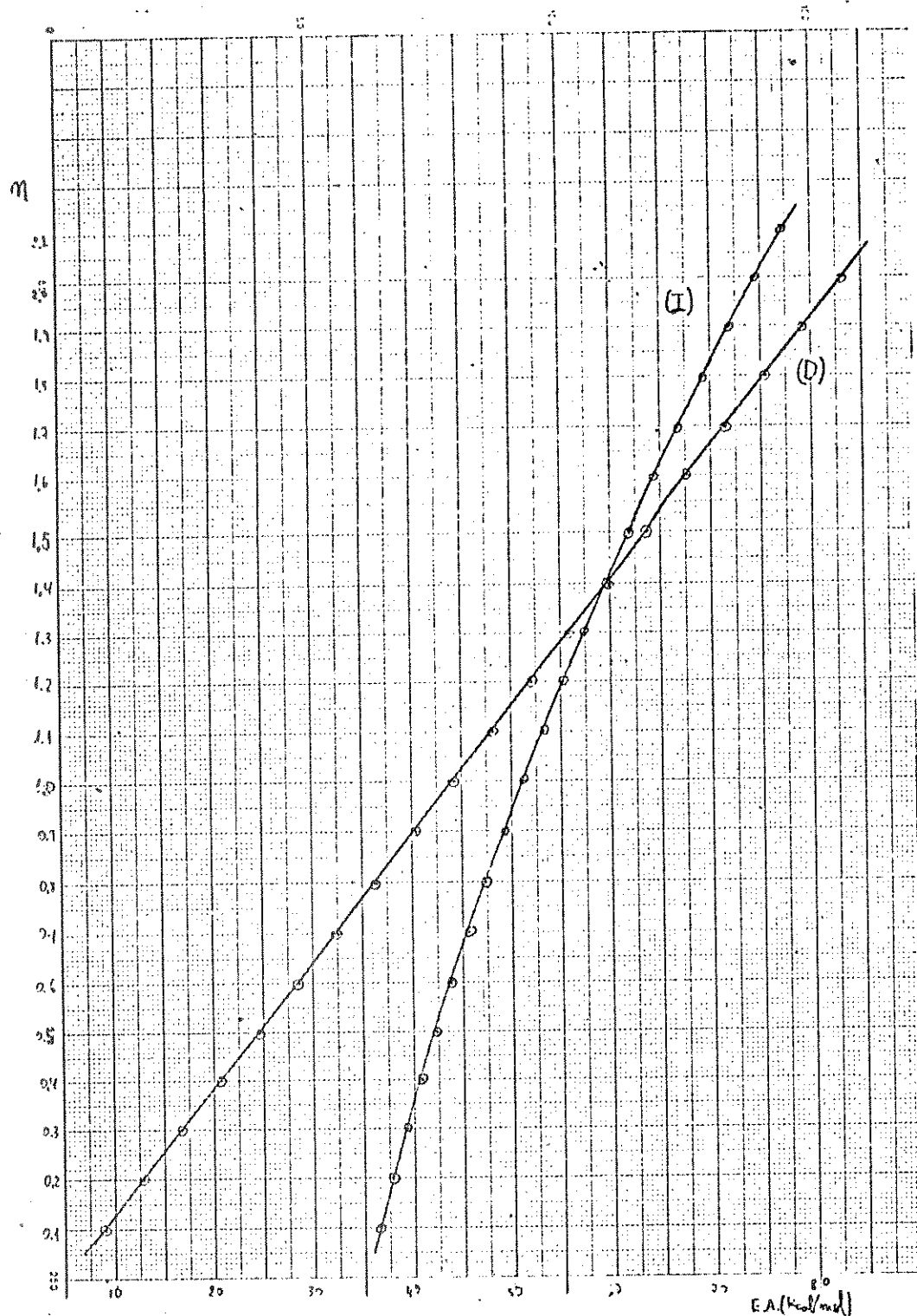


Figura 28. Variação dos valores da energia de ativação (E) com relação à ordem da reação (n), tanto no tratamento diferencial (D), quanto no tratamento integral (I).
(Traço 1 do P/PTC 5).

Resultados Obtidos para a Termodecomposição do P/PTC 5 - Traço 2

Tabela 36. Valores de C (coeficiente de correlação) e E (energia de ativação) para cada equação cinética analisada, para a termodecomposição do P/PTC 5 - Traço 2, obtidos com o emprego do programa TERMO9.F4.

Mecanismo	E (Kcal/mol)	C
D ₁	121,6	0,9543
R ₂ , R ₃ , F ₁	58,16	0,8831
A ₂ , A ₃	19,94	0,0390
D ₂	197,7	0,1487
D ₃	121,5	0,9684
D ₄	65,60	0,7648

Tabela 37. Valores de C (coeficiente de correlação) relacionados com as diversas equações cinéticas analisadas, para a termodecomposição do P/PTC 5 - Traço 2, obtidos com o emprego do programa TERMO5.F4.

Mecanismo	C
D ₁	0,9838
R ₂	0,9960
R ₃	0,9982
F ₁	0,9999
A ₂	0,9998
A ₃	0,9998
D ₂	0,9923
D ₃	0,9983
D ₄	0,9950

Tabela 38. Correspondências entre os valores de n (ordem da reação), C (coeficiente de correlação), E (energia de ativação) e A (fator pré-exponencial de Arrhenius). Os resultados foram obtidos por tratamento diferencial e integral e ao serem comparados, demonstraram haver uma boa concordância entre si. Análise feita para o conjunto de dados correspondentes ao Traço 2 da termodecomposição do P/PTC 5. Resultados obtidos com o emprego do programa TERMO1.F4.

Tratamento Diferencial					Tratamento Integral				
n	C	E (Kcal/mol)	A (s ⁻¹)	ln A	n	C	E (Kcal/mol)	A (s ⁻¹)	ln A
0,1	0,4188	8,47	0,1718x10 ¹	0,5411	0,1	0,9899	41,13	0,2597x10 ¹²	26,283
0,2	0,6612	14,66	0,2502x10 ³	5,5223	0,2	0,9921	43,21	0,1465x10 ¹³	28,013
0,3	0,8124	20,85	0,3643x10 ⁵	10,503	0,3	0,9940	45,40	0,9015x10 ¹³	29,830
0,4	0,8961	27,04	0,5306x10 ⁷	15,484	0,4	0,9957	47,71	0,6076x10 ¹⁴	31,738
0,5	0,9410	33,22	0,7727x10 ⁹	20,465	0,5	0,9971	50,13	0,4497x10 ¹⁵	33,740
0,6	0,9651	39,41	0,1125x10 ¹²	25,446	0,6	0,9982	52,67	0,3665x10 ¹⁶	35,838
0,7	0,9780	45,60	0,1639x10 ¹⁴	30,428	0,7	0,9990	55,34	0,3295x10 ¹⁷	38,034
0,8	0,9850	51,78	0,2387x10 ¹⁶	35,409	0,8	0,9995	58,13	0,3275x10 ¹⁸	40,330
0,9	0,9885	57,97	0,3476x10 ¹⁸	40,390	0,9	0,9998	61,05	0,3603x10 ¹⁹	42,728
1,0	0,9900	64,16	0,5062x10 ²⁰	45,371	1,0	0,9998	64,10	0,4389x10 ²⁰	45,228
1,1	0,9904	70,34	0,7372x10 ²²	50,352	1,1	0,9995	67,28	0,5923x10 ²¹	47,831
1,2	0,9902	76,53	0,1074x10 ²⁵	55,333	1,2	0,9990	70,58	0,8852x10 ²²	50,535
1,3	0,9895	82,72	0,1563x10 ²⁷	60,314	1,3	0,9983	74,01	0,1464x10 ²⁴	53,341
1,4	0,9886	88,90	0,2277x10 ²⁹	65,295	1,4	0,9975	77,57	0,2674x10 ²⁵	56,246
1,5	0,9876	95,09	0,3316x10 ³¹	70,276	1,5	0,9964	81,25	0,5388x10 ²⁶	59,249
1,6	0,9865	101,3	0,4829x10 ³³	75,257	1,6	0,9953	85,06	0,1195x10 ²⁸	62,348
1,7	0,9854	107,5	0,7033x10 ³⁵	80,239	1,7	0,9940	88,98	0,2907x10 ²⁹	65,540
1,8	0,9843	113,6	0,2836x10 ³⁷	83,935	1,8	0,9926	93,01	0,7739x10 ³⁰	68,821
1,9	0,9833	119,8			1,9	0,9911	97,15	0,2247x10 ³²	72,190
2,0	0,9822	126,0			2,0	0,9896	101,4	0,7092x10 ³³	75,642
2,1	0,9812	132,2			2,1	0,9881	105,8	0,2424x10 ³⁵	79,173

OBS.: Os dados acima foram calculados para as seguintes condições; (a) taxa de aquecimento = 5°C/min; (b) intervalo de temperatura entre 349,85°C e 381,52°C; (c) valores de α compreendidos entre 0,1957 e 0,9500. Os últimos três valores de A e ln A para o tratamento diferencial não foram apresentados em virtude de terem extrapolado o limite de cálculo do computador.

A seguir é apresentado um gráfico de E (energia de ativação) em função de n (ordem da reação), mostrando a região de cruzamento obtida pelo conjunto de pontos resultantes dos tratamentos diferencial e integral, realizado pelo programa TERM01.F4 para o Traço 2 da termodegradação do P/PTC 5.

P/PTC 5 (Traço 2)	n	C	E (Kcal/mol)	A (s^{-1})
tratamento diferencial -	1,0	0,9900	64,16	$0,5062 \times 10^{20}$
tratamento integral -	1,0	0,9998	64,10	$0,4389 \times 10^{20}$

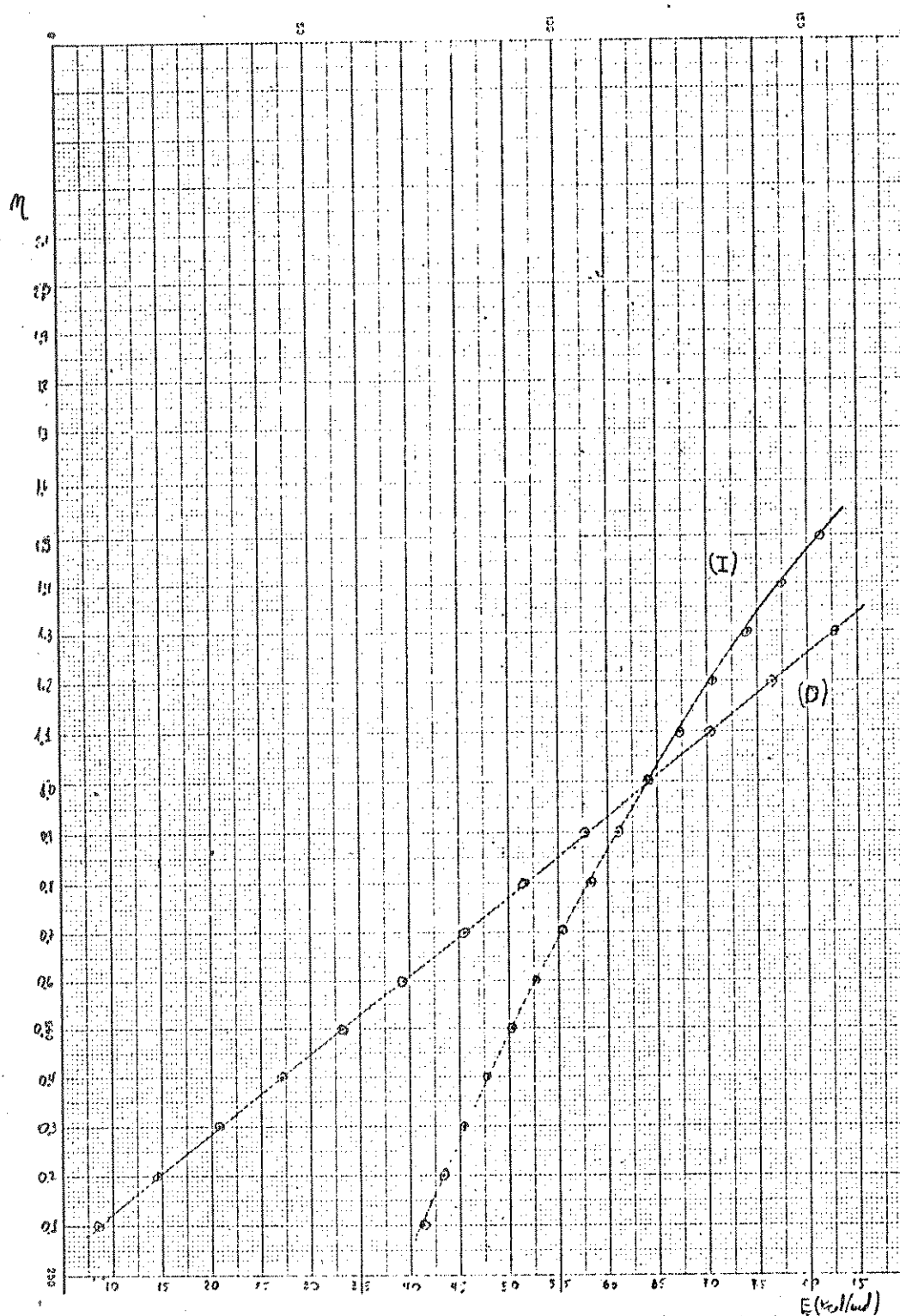


Figura 29. Variação dos valores da energia de ativação (E) com relação à ordem da reação (n), tanto no tratamento diferencial (D), quanto no tratamento integral (I). (Traço 2 do P/PTC 5).

Comentários sobre a Aplicação do Método aos Compostos P/PTC 3 e P/PTC 5

Os resultados conseguidos com a aplicação do método descrito neste trabalho, relativamente aos produtos P/PTC 3 e P/PTC 5, estão de acordo com a nossa proposta de tratamento matemático comparativo. Encontramos uma boa coerência com relação ao ponto de cruzamento das linhas obtidas pelos tratamentos diferencial e integral em ambos os casos. Destacamos a seguir os valores calculados com a aplicação do programa TERMO1.F4 para o Traço 1 e o Traço 2 de ambos os produtos.

P/PTC 3 - Traço 1	n	C	E (Kcal/mol)	A (s^{-1})
tratamento diferencial -	1,1	0,9796	60,77	$1,246 \times 10^{20}$
tratamento integral -	1,1	0,9985	59,61	$0,4596 \times 10^{20}$

P/PTC 3 - Traço 2	n	C	E (Kcal/mol)	A (s^{-1})
tratamento diferencial -	0,8	0,9696	56,62	$0,2500 \times 10^{19}$
tratamento integral -	0,8	0,9982	56,19	$0,1748 \times 10^{19}$

P/PTC 5 - Traço 1	n	C	E (Kcal/mol)	A (s^{-1})
tratamento diferencial -	1,4	0,9844	59,86	$0,1933 \times 10^{19}$
tratamento integral -	1,4	0,9985	59,65	$0,1484 \times 10^{19}$

P/PTC 5 - Traço 2	n	C	E (Kcal/mol)	A (s^{-1})
tratamento diferencial -	1,0	0,9900	64,16	$0,5062 \times 10^{20}$
tratamento integral -	1,0	0,9998	64,10	$0,4389 \times 10^{20}$

Cronologicamente, as curvas correspondentes aos Traços 2 de ambos os produtos, foram conseguidas três meses após a obtenção das curvas representativas dos Traços 1. Este fato está diretamente ligado à necessidade de se comprovar a reprodutibilidade do método de análise matemática que é proposto neste trabalho. No entanto, durante este intervalo de tempo, a aparelhagem sofreu um problema técnico, representado por uma perda de massa superior a que deveria ser registrada (da ordem de 4%) ao longo do traço das curvas. Em termos qualitativos, isto pouco pode representar na análise comparativa, mas em termos quantitativos, pode ser encarada como uma das causas para a não observância de valores mais próximos daqueles obtidos com as primeiras determinações.

Comparados os resultados dos parâmetros determinados para o P/PTC 3 e para o P/PTC5, nos traços 1 e 2 respectivamente, torna-se evidenciado que ocorre uma boa equivalência quanto à reprodutibilidade dos resultados obtidos.

É interessante observar que o P/PTC 5 se ajusta melhor ao modelo mecanístico proposto, do que o P/PTC 3.

No caso do P/PTC 5-Traço 1, o coeficiente de correlação é máximo para o tratamento integral, quando $n=1,4$, enquanto no tratamento diferencial ele é máximo para $n=1,5$. Com relação ao Traço 2, des-

te mesmo produto, o coeficiente de correlação é máximo no tratamento integral para $n=1,0$, enquanto no tratamento diferencial ele alcança o valor máximo para $n=1,1$.

Já no caso do P/PTC 3 o valor máximo do coeficiente de correlação obtido pelo tratamento integral ocorre para $n=1,1$, enquanto o valor máximo deste coeficiente no tratamento diferencial só ocorrerá para o valor de $n=1,7$. O mesmo fato se repete no Traço 2 onde o coeficiente de correlação é máximo no tratamento integral em $n=0,8$, enquanto no tratamento diferencial só ocorrerá para $n=1,3$.

Os resultados obtidos com a aplicação dos programas TERM09.F4 e TERM05.F4, guardadas as respectivas proporções, também são concordantes no tratamento as duas curvas de cada produto.

Os valores das temperaturas empregadas nos diversos cálculos dos programas utilizados, foram corrigidas a partir de uma curva de calibração obtida segundo os padrões sugeridos pelo fabricante do termoanalisador TGS-1 da Perkin-Elmer.

É importante ressaltar ainda que a escolha de apenas dois dos seis produtos disponíveis, se prendeu principalmente ao fato destes apresentarem curvas simples. Os outros produtos, que apresentam curvas de termodecomposição, caracterizadas por reações sucessivas e consecutivas, não puderam sofrer o mesmo tratamento matemático, em virtude de serem casos que carecem de um estudo especial.

BIBLIOGRAFIA

1. Parker, A.J.: Chem. Rev. 69, 1 (1969).
2. Makosza, M.: Pure Appl. Chem. 43, 439 (1975).
3. Brandström, A., Gustavii, K.: Acta Chem. Scand. 23, 1215 (1969).
4. Starks, C.M., Napier, D.R.: Ital. Patent 832, 967 (1968), Brit Patent 1, 227, 144 (1971), French Patent 1, 573, 164 (1969), Chem. Abst. 72, 115271(1970).
5. Starks, C.M.: J. Am. Chem. Soc. 93, 195 (1971).
6. Gokel, G.W., Weber, W.P.: J. Chem. Ed., 55, 350 (1978).
7. Pedersen, C.J.: J. Am. Chem. Soc. 89, 2495, 7017 (1967).
8. Dietrich, B., Lehn, J.M., Sauvage, J.P.: Tetrahedron Lett. 2885, 2889 (1969).
9. Landini, D., Maia, A., Montanari, F.: J. Am. Chem. Soc. 100, 2796 (1978).
10. Herriott, A.W., Picker, D.: J. Am. Chem. Soc. 97, 2345 (1975).
11. Montanari, F., Landini, D., Rolla, F.: Topics in Current Chemistry, 101, 147 (1982).
12. Gordon, J.E., Kutina, R.E.: J. Am. Chem. Soc. 99, 3903 (1977).
13. Landini, D., Maia, A., Montanari, F.: J. Chem. Soc. Chem. Commun. 112 (1977).
14. Brandström, A.: Principles of Phase-Transfer Catalysis by Quaternary Ammonium Salts. In: Adv. Phys. Org. Chem. 15, Fold, V. 267-330, N.Y. Academic Press (1977).
15. Fendler, J.H., Fendler, E.J.: Catalysis in Micellar and Macromolecular Systems. N.Y.: Academic Press (1975).

16. Hennis, H.E., Easterly, J.P., Collins, L.R., Thompson, L.R.:
Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 6, 193 (1967).
17. Makosza, M.: Pure and Appl. Chem. 43, 439 (1975).
18. Herriott, A.W., Picker, D.: Synthesis, 447 (1975).
19. Holmberg, K., Hansen, B.: Tetrahedron Lett., 2303 (1975).
20. Lee, G.A., Friedman, H.H.: Tetrahedron Lett., 1641 (1976).
21. Antoine, J.P. et al.: Bull. Soc. Chim. Fr. II, 207 (1980).
22. Childs, M.E., Weber, W.P.: J. Org. Chem. 41, 3486 (1976).
23. Zubrick, J.W., Dumbar, B.I., Durst, H.D.: Tetrahedron Lett.
71 (1975).
24. Kheifets, V.L., Yakovleva, N.A., Krasil'schik, B.Ya: Zh. Prikl.
Khim. 46, 549 (1973); Chem. Abstr. 79, 10505 (1973).
25. Makosza, M.: Survey of Progress in Chemistry 9, 1 (1980) Acad.
Press, N.Y.
26. Herriot, A.W. and Picker, D.: Tetrahedron Lett. 4517 (1972).
27. Starks, C.M., Liotta, C.: Phase Transfer Catalysis. Principles
and Techniques. N.Y., Academic Press (1978).
28. Zanger, M., Vander Werf, C.A., McEwen, W.E.: J. Am. Chem. Soc.
81, 3806 (1959).
29. McEwen, W.E. et al.: J. Am. Chem. Soc. 86, 2378 (1964).
30. McEwen, W.E. et al.: J. Am. Chem. Soc. 87, 3948 (1965).
31. Pagilagan, R.V., McEwen, W.E.: Chem. Commun. 652 (1966).
32. Gibson, N.A., Hasking, J.W.: Aust. J. Chem. 18, 123 (1965).
33. Pocker, Y., Parker, A.J.: J. Org. Chem. 31, 1526 (1966).
34. Islam, Md.N., Leffek, K.T.: J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2,
958 (1977).

35. Landini, D., Maia, A., Montanari, F.: *Nouv. J. Chim.* 4, 723 (1980).
36. Reeves, W.P., White, M.R.: *Synth. Comm.* 6, 193 (1976).
37. Reeves, W.P., White, M.R., Hilbrich, R.G., Biegest, L.L.: *Synth. Comm.* 6, 509 (1976).
38. Reeves, W.P., Hilbrich, R.G.: *Tetrahedron* 32, 2235 (1976).
39. Dehmlow, E.V.: *Tetrahedron Lett.* 91 (1976).
40. Pedersen, C.J.: *J. Am. Chem. Soc.* 89, 2495 (1967).
41. Pedersen, C.J.: *J. Am. Chem. Soc.* 89, 7017 (1967).
42. Christensen, J.J., Eatough, D.J., Izatt, R.M.: *Chem. Rev.* 74, 351 (1974).
43. Sam, D.J., Simmons, H.E.: *J. Am. Chem. Soc.* 94, 4024 (1972).
44. Dietrich, B., Lehn, J.M., Sauvage, J.P.: *Tetrahedron Lett.* 2889 (1969).
45. Simmons, H.E., Park, C.H.: *J. Am. Chem. Soc.* 90, 2429 (1968).
46. Stott, D.E., Bradshaw, J.S., Parish, W.W.: *J. Am. Chem. Soc.* 102, 4810 (1980).
47. Vögtle, F., Weber, E.: *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 18, 753 (1979).
48. Menger, F.M., Rhee, J.U., Rhee, H.K.: *J. Org. Chem.* 40, 3803 (1975).
49. Lee, D.G., Chang, V.S.: *J. Org. Chem.* 43, 1532 (1978).
50. Lehn, J.M.: *Structure and Bonding* 16, 1 (1973).
51. Lehmkuhl, H., Rabet, F., Hauschild, K.: *Synthesis* 184 (1977).
52. Tomoi, M. et al.: *Bull. Chem. Soc. Japan* 52, 1653 (1979).
53. Mikolajczyk, M. et al.: *Tetrahedron Lett.* 3757 (1975).

54. Samaan, S., Rolla, F.: Phosphorus Sulfur 4, 145 (1978).
55. Vander Swan, M.C., Hartner, F.W.: J. Org. Chem. 43, 2655 (1978).
56. Hayashi, Y.: Chem. Abstr. 88, 104653 (1978).
57. Tanaka, T., Mukaiyama, T.: Chem. Lett. 1259 (1976).
58. Armstrong, D.W., Kornahrens, H.: Tetrahedron Lett. 4525 (1979).
59. Dietrich, B. et al.: Helv. Chim. Acta 62, 2763 (1979).
60. Regen, S.L.: Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 18, 421 (1979).
61. Regen, S.L.: J. Am. Chem. Soc. 97, 5956 (1975).
62. Tundo, P.: J. Org. Chem. 44, 2048 (1979).
63. Tundo, P., Venturello, P.: Synthesis 952 (1979).
64. Angeletti, E., Tundo, P., Venturello, P.: J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1127 (1980).
65. Wittig, G., Heintzeler, M., Netterling, M.H.: Annalen 557, 201 (1947).
66. Jarrousse, M.J.: C. R. Acad. Sci., Ser. C. 232, 1424 (1951).
67. Poos, G.I., Arth, G.E., Beyler, R.E., Sarret, L.H.: J. Am. Chem. Soc. 75, 422 (1953).
68. Maerker, G., Carmichael, J.F., Port, W.S.: J. Org. Chem. 26, 2681 (1961).
69. Gibson, N.A., Hosking, J.W.: Aust. J. Chem. 18, 123 (1965).
70. Kuwajima, I., Nakamura, E.: J. Am. Chem. Soc. 97, 3257 (1975).
71. Singh, R.K., Danishefsky, S.: J. Org. Chem. 40, 2969 (1975).
72. d'Ican, E., Seyden-Penne, J.: Synthesis 516 (1975).
73. Blanchard, J., Collignon, N.: Synthesis 655 (1975).
74. Merz, A., Märkl, G.: Angew. Chem. 85, 868 (1973).
75. McKillop, A., Fiand, J.C., Hug, R.P.: Tetrahedron 30, 1379 (1974).

76. Merker, R.I., Scott, M.J.: J. Org. Chem. 26, 5180 (1961).
77. Holmberg, K., Hausen, B.: Tetrahedron Lett. 2303 (1975).
78. Dockx, J.: Synthesis 441 (1973).
79. Jocz, J., Fredoynski, M., Makosza, M.; Tetrahedron Lett. 23, 2395 (1972).
80. Schwart, S., Weber, G.: Z. Chem. 15, 270 (1975).
81. Bochi, V. y M.: Synthesis 414 (1976).
82. Landini, D., Rolla, F.: Synthesis 565 (1974).
83. Herriott, A.W., Picker, D.: J. Am. Chem. Soc. 97, 2345 (1975).
84. Herriott, A.W., Picker, D.: Synthesis 447 (1975).
85. Vennstra, G.E., Zwaneburg, B.: Synthesis 519 (1975).
86. Makosza, M.: Tetrahedron Lett. 677 (1969).
87. Landini, D., Quici, S., Rolla, F.: Synthesis 430 (1975).
88. Landini, D., Rolla, F.: Chem. and Ind. 533(1974).
89. Kwon, S., Nishimura, Y., Ikoda, M., Tamura, Y.: Synthesis 249 (1976).
90. Weyerstahl, P., Blume, G.: Tetrahedron 28, 5281 (1972).
91. Dehmlow, E.V., Klabuhn, H., Hass, E.C.: Ann 1063 (1973).
92. Blume, G., Neumann, T., Weyerstahl, P.; Ann 201 (1975).
93. Tsunetsugu, J., Sato, M., Ebine, S.: J. Chem. Soc. Chem. Commun. 363 (1973).
94. Makosza, M., Ludwikow, M.: Angew. Chem. Int. Ed. 13, 665 (1974).
95. Dehmlow, E.V., Höfle, G.: Chem. Ber. 107, 2760 (1976).
96. Hiyama, T., Ozaki, Y., Nozaki, H.: Tetrahedron 30, 2661 (1974).
97. Makosza, M., Kacprowicz, A.: Roczn. Chem. 48, 2129 (1974).
98. Gokel, G.W., Widera, R.P., Weber, W.P.: Organic Synthesis 55,

96 (1975).

99. Hiyama, T., Sawada, H., Tsukanaka, M., Nozaki, H.; *Tetrahedron Lett.* 3013 (1975).
100. Barlet, M.R.: *C. R. Acad. Sci. Paris* 278C, 621 (1974).
101. Makosza, M., Wawrzyniewicz, M.; *Tetrahedron Lett.* 4659 (1969).
102. Fedorynski, M., Makosza, M.; *J. Organomet. Chem.* 51, 89 (1973).
103. Graefe, J.: *Z. Chem.* 14, 469 (1974).
104. Weber, W.P., Gokel, G.W., Ugi, J.K.: *Angew. Chem.* 84, 587 (1972).
105. Newman, M.S., Gromelski, S.J.: *J. Org. Chem.* 37, 3220 (1972).
106. Newman, M.S., Din, Z.U.: *J. Org. Chem.* 38, 547 (1973).
107. Patrick, T.B.: *Tetrahedron Lett.* 1407 (1974).
108. Merz, A.: *Synthesis* 724 (1974).
109. Landini, D., Quici, S., Rolla, F.: *Synthesis* 397 (1975).
110. Roblet, G., Meyer, G., Viout, P.; *Tetrahedron Lett.* 2331 (1975).
111. Weber, W.P., Shepherd, J.P.: *Tetrahedron Lett.* 4907 (1972).
112. Newman, M.S., Dali, H.M., Hung, W.M.: *J. Org. Chem.* 40, 262 (1975).
113. Lee, G.A., Freedman, H.H.: *Tetrahedron Lett.* 1641 (1976).
114. Menger, F.M., Rhee, J.U., Rhee, H.K.; *J. Org. Chem.* 40, 3803 (1975).
115. Sam, D.J., Simmons, H.E.: *J. Am. Chem. Soc.* 94, 4024 (1972).
116. Cardillo, G., Orena, M., Sandri, S.: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 190 (1976).
117. Cardillo, G., Orena, M., Sandri, S.: *Tetrahedron Lett.* 3985

- (1976).
118. Zwierzak, A.: *Synthesis* 507 (1976).
119. Herriott, A.W., Picker, D.: *Tetrahedron Lett.* 1511 (1974).
120. Brandström, A., Junggren, V., Lamm, B.: *Tetrahedron Lett.* 3173 (1972).
121. Hutchins, R.O., Kandasasny, D.: *J. Am. Chem. Soc.* 95, 6131 (1973).
122. Borgogno, G., Colonna, S., Fornasier, R.: *Synthesis* 529 (1975).
123. Märkl, G., Merz, A.: *Synthesis* 295 (1973).
124. Tagaki, W., Inoue, I., Yano, Y., Okonogi, T.: *Tetrahedron Lett.* 2587 (1974).
125. Hünig, S., Stemmler, I.: *Tetrahedron Lett.* 3151 (1974).
126. Piechucki, C.: *Synthesis* 869 (1974).
127. Mikolajczyk, M., Grzejszczak, S., Midura, W., Zatorski, A.: *Synthesis* 278 (1975).
128. Piechucki, C.: *Synthesis* 187 (1976).
129. Mikolajczyk, M., Grzejszczak, S., Midura, W., Zatorski, A.: *Synthesis* 396 (1976).
130. Cardillo, G., Savoia, D., Umanironchi, A.: *Synthesis* 453 (1975).
131. Dryauska, V., Ivanov, C.: *Tetrahedron Lett.* 41, 3519 (1975).
132. Solodar, J.: *Tetrahedron Lett.* 287 (1971).
133. Tagaki, W., Hara, H.: *Chem. Commun* 891 (1973).
134. Merz, A., Märkl, G.: *Angew. Chem.* 85, 867 (1973).
135. Yano, Y., Okonogi, T., Junaga, M., Tagaki, W.: *Chem. Commun.* 527 (1973).

136. Spillane, M.: Tetrahedron Lett. 2269 (1976).
137. Schnell, H.; Angew. Chem. 68, 633 (1956).
138. Boileau, S., Kaempf, B., Lehn, J.M., Schuë, F.: Polymer Let. 12, 203 (1974).
139. Hemery, P., Boileau, S., Sigwalt, P., Kaempf, B.: Polymer Let. 13, 49 (1975).
140. Boileau, S., Hemery, P., Kaempf, B., Schuë, F., Viguier, M.: Polymer Let. 12 217 (1974).
141. Boileau, S., Kaempf, B., Raynal, S., Lacoste, J., Schuë, F.: Polymer Let. 12, 211 (1974).
142. Deffieux, A., Boileau, S.: Macromolecules 9, 369 (1976).
143. Fréchet, J.M.J.: J. Macromol. Sci.-Chem. A15(5), 877 (1981).
144. Riffle, J.S., Freelin, R.G., Banthia, A.K., McGrath, J.E.: J. Macromol. Sci.-Chem. A15(5), 967 (1981).
145. Banthia, A.K., Lunsford, D., Webster, D.C., McGrath, J.E.: J. Macromol. Sci.-Chem. A15(5), 943 (1981).
146. Imai, Y.: J. Macromol. Sci.-Chem. A15(5), 833 (1981).
147. Cameron, G.G., Buchan, G., Law, K.S.: Polymer 22, 558 (1981).
148. Ueda, M., Oishi, Y., Sakai, N.: Macromolecules 15, 248 (1982).
149. Tagle, L.H. et al.: XVI Congresso Latino Americano de Química (Supl.) 519(1984)
150. Sutter, C.M., J. Am. Chem. Soc. 53, 1112 (1931).
151. Dann, A.T.: J. Chem. Soc. 2460 (1929).
152. Nakanishi, K., Solomon, P.H.: "Infrared Absorption Spectroscopy" sec.ed. Holden-Day, Inc., London (1977).
153. Silverstein, R.M., Bassler, G.C., Marrill, T.C., "Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos", Guanabara Dois, Rio de Janeiro (1979).

154. Arnold, C. Jr.: J. Macromol. Sci., Macromol. Rev., 14, 265 (1978), John Wiley Sons (N.Y.).
155. Schnabel, W.: "Polymer Degradation-Principles and Practical Applications" _ Hanser International (1981).
156. Jeliinek, H.H.G.: "Aspects of Degradation and Stabilization of Polymers", Elsevier Scientific Publish. Company (1978).
157. Speth, S.: Chem. Ing. Techn. 45, 526 (1973).
158. Grassie, N., "Chemistry of High Polymer Degradation Processes", Butterworth, London (1956).
159. Madorsky, S.L., "Thermal Degradation of Organic Polymers", Polym. Rev. 7, Interscience, New York (1964).
160. TGL 17274, DIM 53460, UDE 0302/III.43, ASTM D 1525-85T.
161. TGL 14071, DIM 53458, DIM 53462.
162. ASTM-D 648-56, DIM 53461.
163. Murphy, C.B.: Anal. Chem. 50, 143R (1978).
164. Levy, P.F., DuPont Instruments Reprint, RL-32, Jan. (1970).
165. Doyle, C.: WADD Techn. Report, 60-283 (1960).
166. McNeill, I.C.: European Polym. J. 3, 409 (1967).
167. Lüderwald, I., Proc. 5th Europ. Symp. Polym. Spectroscopy, Cologne (1978), D.O. Hummel (ed.), Verlag Chemie, Weinheim-New York (1979).
168. Hummel, D.O., Schüddemage, H.D., Rübenacker, K.; "Mass Spectroscopy" in D.O. Hummel (ed.), "Polymer Spectroscopy", Verlag Chemie, Weinheim (1974).
169. Lukaszewski and Redfern: Lab. Prat. 10, 721 (1961).
170. Gordon, S., Campbell, C.: Anal. Chem. 32, 271R (1960).

171. Jacque, L., Guiochon, G., Gendrel, P.: Bull. Soc. Chim. France 1061 (1961).
172. Dewal, C.: "Inorganic Thermogravimetric Analysis", 2nd ed. Elsevier, Amsterdam (1963).
173. Reatch, C.J., Dollimore, D.: "An Introduction to Thermogravimetry", 2nd ed., Heyden and Sons, London (1975).
174. Hergenrother, P.M., Chemtech. 496, August (1984).
175. Wendlandt, W.W.: "Thermal Methods of Analysis"- Wiley Interscience Public, John Wiley and Sons, N.Y. vol. 19 (1974).
176. Doyle, C.D.: "Techniques and Methods of Polymer Evaluation", Marcel Dekker, Inc., N.Y., vol. 1 (1966).
177. Newkirk, A.E.: Anal. Chem. 32(2), 1558 (1960).
178. Freeman, E.S., Carroll, B.: J. of Phys. Chem. 62, 394 (1958).
179. Galwey, A.K.: "Chemistry of Solids", Chapman and Hall, London (1967).
180. Jacobs, P.W.M., Tompkins, F.C.: "Chemistry of the Solid State", W.E. Garner (ed.), Butterworth, London (1955).
181. Mampel, K.L.: Z. Phys. Chem. Abt. A. 187 (1940).
182. Garner, W.E., Hailes, H.R.: Proc. R. Soc. London, Ser. A. 139, 576 (1933).
183. Prout, E.G., Tompkins, F.C.: Trans. Faraday Soc. 40, 488 (1944).
184. Erofe'ev, B.V., Dokl, C.R.: Acad. Sci. URSS 52, 511 (1946).
185. Avrami, M.: J. Chem. Phys. 7, 1103 (1939).
186. Avrami, M.; J. Chem. Phys. 8, 212 (1940).
187. Erofe'ev, B.V., Mitskevich, N.I.: "Reactivity of Solids",

- Proc. 4th Intern. Symp., Elsevier, Amsterdam, 273 (1961).
188. Hulbert, S.F.: J. Br. Ceram. Soc. 6, 11 (1969).
 189. Jander, W., Angew. Chem. 41, 79 (1928).
 190. Ginstling, A.M., Brounshtein, B.I.: Zh. Prikl. Khim. 23 1327 (1950).
 191. Moriya, T., Sakaino, T.: Bull. Tokyo Inst. Technol. Ser.B., 2, 13 (1955).
 192. Carter, R.E.: J. Chem. Phys. 35, 1137 (1961).
 193. Valensi, G.: J. Chem. Phys. 47, 489 (1950).
 194. ^USesták, J.: Talanta 13, 567 (1966).
 195. D'Alelio, G.F., Schoenig, R.K.: J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem 3(1), 105 (1969).
 196. Vogel, H.A.; J. Polym. Sci. A1 8, 2035 (1970).
 197. Dine-Hart, R.A., Moore, B.J.C., Wright, W.W.: J. Polym. Sci. B2, 369 (1964).
 198. Preston, J.: Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem. Prepr. 6(1), 42 (1965).
 199. Nishizaki, S., Fukani, A.: J. Polym. Sci. A-1 6, 1769 (1968).
 200. Johnson, R.N.: "Enciclopedia de Ciência dos Polímeros" 11, 447.
 201. Imai, Y., Ueda, M., Iizawa, T.: J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 17(5), 1483 (1979).
 202. Korshak, V.V., Manucharova, A.A., Vinogradova, S.V., Pankrotov, A.: Polym Sci. USSR 1, 1966 (1965).
 203. Schiller, A.M., Petropoulos, C.S.H., Chen, J.: J. Appl. Polym. Sci. 8(4), 1699 (1964).

204. Doyle, C.D.: "Techniques and Methods of Polymer Evaluation",
P.E. Slade and L.T. Jenkins, eds. Marcel-Dekker, New York,
1966.
205. Zsakó, J.: J. Phys. Chem. 72, 2406 (1968).
206. Freeman, E.S., Carrol. B.: J. Phys. Chem. 62, 394 (1958).
207. Ingraham, T.R., Marrier, P.: Can. J. Chem. Eng. 161 (1964).
208. Vachuska, J., Voboril, M.: Thermoch. Acta 2, 379 (1971).
209. Magnuson, J.A.: Anal. Chem. 36, 1807 (1964).
210. Newkirk, A.E.: Anal. Chem. 32, 1558 (1960).
211. Achar, B.N.N., Brindley, G.W., Sharp, J.H.: Proc. Int. Clay
Conf., Jerusalem, 1, 67 (1966).
212. Doyle, C.D.: J. Appl. Polymer Sci. 5, 285 (1961).
213. Coats, A.W., Redfern, J.P.; Nature 201, 68 (1964).
214. Turner, R.C., Hofman, J., Chen, D.: Can. J. Chem. 41, 243
(1963).
215. Horowitz, H.H., Metzger, G.: Anal. Chem. 35, 1464 (1963).
216. Fuoss, R.M., Sayler, I.O., Wilson, H.S.: J. Polym. Sci. 2,
3147 (1964).
217. Berlin, A., Robinson. T.: Anal. Chim. Acta. 27, 50 (1962).
218. Reich, L.: J. Polym. Sci. B2, 621 (1964).
219. Heide, K., Holand, W., Golker, H., Seyfarth, K., Muller, B.,
Sauer, R.: Thermoch. Acta 13, 365 (1975).
220. Gyulai, G., Greenhow, E.J.: J. Thermal Anal. 6, 279 (1974).
221. Šatava, V., Škvára, F.: J. Am. Ceram. Soc. 52, 591 (1969).
222. Šatava, V.: Thermoch. Acta 2, 423 (1971).
223. Rainville, E.D.: "Special Functions", Chelsea Publishing

Company-New York (1960).

224. Murray, P., White, J.: Trans. Br. Ceram. Soc. 54, 204 (1955).
225. Criado, J.M., Morales, J.: Thermoch. Acta 19, 305 (1977).
226. Fong, H.P., Chen, D.T.Y.: Thermoch. Acta 18, 273 (1977).
227. Röck, R.: Thermoch. Acta 24, 182 (1978).
228. Böhme, K., Boy, S.: Thermoch. Acta 23, 17 (1978).
229. Dharwadkar, S.R. and col.: Thermoch. Acta 25, 372 (1978).
230. Reich, L., Stivala, S.S.: Thermoch. Acta 24, 9 (1978).
231. Altorfer, R.: Thermoch. Acta 24, 17 (1978).
232. Criado, J.M., Morales, J., Rives, V.: J. Thermal Anal. 14,
221 (1978).
233. Agherghinei, I.: J. Thermal Anal. 17, 191 (1979).
234. Swaminathan, V., Madhavan, N.S.: Thermoch. Acta 33, 367 (1979).
235. Várhegyi, G.: Thermoch. Acta 28, 367 (1979).
236. Arnold, M., Veress, G.E., Paulik, J., Paulik, F.: J. Thermal
Anal. 17, 507 (1979).
237. Reich, L., Stivala, S.S.: Thermoch. Acta 34, 287 (1979).
238. Marcu, V., Segal E.: Thermoch. Acta 35, 43 (1980).
239. Reich, L., Stivala, S.S.: Thermoch. Acta 36, 103 (1980).
240. Reich, L., Stivala, S.S.: Thermoch. Acta 41, 391 (1980).
241. Reich, L., Stivala, S.S.: Thermoch. Acta 52, 337 (1982).
242. Reich, L., Stivala, S.S.: Thermoch. Acta 53, 121 (1982).
243. Reich, L., Stivala, S.S.: Thermoch. Acta 55, 385 (1982).
244. Reich, L., Stivala, S.S.: Thermoch. Acta 58, 383 (1982).
245. Reich, L., Stivala, S.S.: Thermoch. Acta 61, 361 (1983).
246. Reich, L., Stivala, S.S.: Thermoch. Acta 68, 379 (1983).

247. Bagchi, T.P., Sen, P.K.: *Thermoch. Acta* 51, 175 (1981).
248. Flóra, T.: *Thermoch. Acta* 65, 113 (1983).
249. Smieszek, Z. and col.: *J. Thermal Anal.* 25, 377 (1982).
250. Reich, L., Stivala, S.S.: *Thermoch. Acta* 59, 247 (1982).
251. Blečić, D. and col.: *Thermoch. Acta* 60, 61 (1983).
252. Blečić, D., Živković, Ž.D.: *Thermoch. Acta* 60, 69 (1983).
253. Vovelle, C., Mellottée, H.: *European Polymer Journal* 19(5), 387 (1983).
254. Prasad, T.P.: *Thermoch. Acta* 65, 147 (1983).
255. House, J.E., Tcheng, D.K.: *Thermoch. Acta* 64, 195 (1983).
256. Reich, L., Stivala, S.S.: *Thermoch. Acta* 62, 129 (1983).
257. Criado, J.M., Ortega, A.: *J. Thermal Anal.* 29, 1225 (1984).
258. Criado, J.M., Ortega, A.: *Thermoch. Acta* 75(1-2), 161 (1984).
259. Reich, L., Stivala, S.S.: *Thermoch. Acta* 73, 165 (1984).
260. Reich, L., Stivala, S.S.: *Thermoch. Acta* 75, 405 (1984).
261. Reich, L., Stivala, S.S.: *Thermoch. Acta* 76(3), 395 (1984).
262. Reich, L., Stivala, S.S.: *Thermoch. Acta* 84, 385 (1985).
263. Salvador, A.R., Calvo, E.G.: *Thermoch. Acta* 78(1-3), 93 (1984).
264. Schneider, H.A.: *Thermoch. Acta* 83(1), 59 (1985).
265. Kassman, A.J.: *Thermoch. Acta* 84, 89 (1985).

APÊNDICE IPROGRAMA TERMO9.F4

```

        DIMENSION DDIT(101),A(101,101),XA(101),DADT(101),YD(101)
        DIMENSION / IY(101),YB(101),YC(101),IX(101),IYD(101),LINE(101)
        DIMENSION X(101),YA(101),DLADT(101),DDATLA(101)
        DIMENSION Y(101),TX(101)
        TYPE 99993
99993  FORMAT(/,1X,'QUAL E O INTERVALO?')
        ACCEPT 1,NI
        TYPE 99990
99990  FORMAT(/,1X,'QUAL O NUMERO DE COLUNAS(>15 E <100)?' '$)
        ACCEPT 1,KX
        TYPE 99991
99991  FORMAT(/,1X,'QUAL O NUMERO DE LINHAS (>15 E <50)?' '$)
        ACCEPT 1,KY
        WRITE(21,22)
22     FORMAT(T26,'PROGRAMA PARA CALCULAR ENERGIA DE ATIVACAO',/
        *,T26,'VIA INTERCALACAO DOS DADOS A UM DETERMINADO INTERVALO')
        READ(20,1)NCP
1      FORMAT(G)
        DO 2 J=1,NCP
        READ(20,423)WI,WF
423    FORMAT(F6.4,F6.4)
        WRITE(21,402)WI,WF
402    FORMAT(T26,'MASSA INICIAL =',F6.4,/,T26,'MASSA FINAL =',
        *F6.4)
        READ(20,20)N
20     FORMAT(G)
        SA=FLOAT(N)
        DO 10 I=1,N
        READ(20,102)Y(I),X(I)
        YA(I)=(WI-Y(I))/(WI-WF)
        TX(I)=X(I)+273.16
        WRITE(21,105)Y(I),X(I),YA(I),TX(I)
105    FORMAT(F5.3,2X,F7.3,2X,F5.3,2X,F7.3)
102    FORMAT(F5.3,1X,F7.3)
10     CONTINUE
        WRITE(21,450)
450    FORMAT(/,'GRAFICO DE ALFA VS TEMPERATURA')
        CALL GRAF2(N,YA,TX,KY,KX)
        DO 7 I=2,N-1
        DADT(I)=(YA(I+1)-YA(I-1))/(TX(I+1)-TX(I-1))
7      CONTINUE
        WRITE(21,399)
399    FORMAT(/,'GRAFICO DE DADT VS TEMPERATURA')
        NAN=N-2
        DO 454 I=1,N-2
        Y(I)=DADT(I+1)

```

```

X(I)=TX(I+1)
454 CONTINUE
CALL GRAF2(NAN,Y,X,KY,KX)
NAN=N-2
WRITE(21,21)NI
21 FORMAT(T26,'INTERVALO (NI)= ',I3)
WRITE(21,601)
601 FORMAT(/,T26,'EQUAÇÃO NUMERO 10(MEC D1),8,2')
NA=N-NI-1
DO 9 I=2,NA
DLADAT(I)=ALOG(DADT(I+NI))-ALOG(DADT(I))
DLA=ALOG(YA(I+NI))-ALOG(YA(I))
DIT=(1./TX(I+NI)-1./TX(I))
DDATLA(I)=DLADAT(I)/DLA
DDIT(I)=DIT/DLA
WRITE(21,100)DADT(I),DDATLA(I),DDIT(I),X(I),Y(I),YA(I)
100 FORMAT(3(3X,E11.4),F7.3,2(2X,F5.3))
9 CONTINUE
CALL COR(NA,DDATLA,DDIT,KY,KX)
WRITE(21,501)
501 FORMAT(/,T26,'EQUAÇÃO NUMERO 7(MEC R2 OU R3), 15
*(MEC F1),16')
DO 8 I=2,NA
DL1MA=ALOG(1.-YA(I+NI))-ALOG(1.-YA(I))
DDATLA(I)=DLADAT(I)/DL1MA
DIT=1./TX(I+NI)-1./TX(I)
DDIT(I)=DIT/DL1MA
8 CONTINUE
CALL COR (NA,DDATLA,DDIT,KY,KX)
WRITE(21,503)
503 FORMAT(/,T26,'EQUAÇÃO NUMERO 6(MECA2 OU A3)')
DO 504 I=2,NA
AL1MA=ALOG(1.-YA(I+NI))
AL1MAO=ALOG(1.-YA(I))
DLL1MA=ALOG(-AL1MA)-ALOG(-AL1MAO)
DDATLA(I)=(DLADAT(I)-(AL1MA-AL1MAO))/DLL1MA
DIT=1./TX(I+NI)-1./TX(I)
DDIT(I)=DIT/DLL1MA
504 CONTINUE
CALL COR(NA,DDATLA,DDIT,KY,KX)
WRITE(21,507)
507 FORMAT(/,T26,'EQUAÇÃO NUMERO 13(MEC D2)')
DO 508 I=2,NA
AL1MA=ALOG(1.-YA(I+NI))
AL1MAO=ALOG(1.-YA(I))
DLL1MA=ALOG(-AL1MA)-ALOG(-AL1MAO)
DDATLA(I)=DLADAT(I)/DLL1MA
DIT=1./TX(I+NI)-1./TX(I)
DDIT(I)=DIT/DLL1MA
508 CONTINUE
CALL COR(NA,DDATLA,DDIT,KY,KX)

```

```

511  WRITE(21,511)
      FORMAT(//,T26,'EQUAÇÃO NUMERO 9 (NAO FAZ PARTE DOS
*MECANISMOS BASICOS')
      DO 512 I=2,NA
        DLA1MA=ALOG(YA(I+NI)*(1.-YA(I+NI)))-ALOG(YA(I)*(1.-YA(I)))
        DDATLA(I)=DLADAT(I)/DLA1MA
        DIT=1./TX(I+NI)-1./TX(I)
        DDIT(I)=DIT/DLA1MA
512  CONTINUE
      CALL COR(NA,DDATLA,DDIT,KY,KX)
      WRITE(21,515)
515  FORMAT(//,T26,'EQUAÇÃO NUMERO 14 (MEC D3)')
      DO 516 I=2,NA
        DL1MA=ALOG(1.-YA(I+NI))-ALOG(1.-YA(I))
        DL1M1MA=ALOG(1.-(1.-YA(I+NI))**(1./3.))
        DL1M1MA-DL1M1MA-ALOG(1.-(1.-YA(I))**(1./3.))
        DDATLA(I)=(DLADAT(I)+DL1M1MA)/DL1MA
        DIT=1./TX(I+NI)-1./TX(I)
        DDIT(I)=DIT/DL1MA
516  CONTINUE
      CALL COR(NA,DDATLA,DDIT,KY,KX)
      WRITE(21,519)
519  FORMAT(//,T26,'EQUAÇÃO NUMERO 11 (MEC D4)')
      DO 520 I=2,NA
        DL1MAM1=ALOG((1.-YA(I+NI))**(-1./3.))-1.)
        DL1MAM1=DL1MAM1-ALOG((1.-YA(I))**(-1./3.))-1.)
        DDATLA(I)=DLADAT(I)+DL1MAM1
        DDIT(I)=(1./TX(I+NI)-1./TX(I))
520  CONTINUE
      CALL COR(NA,DDATLA,DDIT,KY,KX)
2    CONTINUE
      CALL EXIT
      END

```

SUBROUTINE COR(N,Y,X,KY,KX)

```

      DIMENSION(101),YD(101),X(101)
      SA=FLOAT(N)
      N=N-2
      DO 4 I=1,N
        Y(I)=Y(I+1)
        X(I)=X(I+1)
4    CONTINUE
      D=0
      C=0
      E=0
      F=0
      H=0
      DO 14 I=1,N
        C=C+X(I)
        H=H+Y(I)**2
14   CONTINUE

```

```

E=E+Y(I)
D=D+X(I)**2
14 F=F+X(I)*Y(I)
XM=C/FLOAT(N)
YM=E/FLOAT(N)
DA=0
DF=0
DB=0
DO 5 I=1,N
DF=DF+(Y(I)-YM)**2
DA=DA+(X(I)-XM)**2
5 DB=DB+(X(I)-XM)*Y(I)
BM=DB/DA
AC=YM-BM*XM
DI=0
DO 6 I=1,N
6 DI=DI+(Y(I)-BM*X(I)-AC)**2
DEB=DI/(DA*(SA-2.))
DEBM=SQRT(DEB)
DEA=((1./SA)+XM**2/DA)*(DI/(SA-2.))
DEAC=SQRT(DEA)
EPM=(DEBM/BM)*100
EPC=(DEA/AC)*100
WRITE(21,530)
530 FORMAT(4X,'DDATLA',5X,'DDIT',5X,'RESIDUO')
DO 531 I=1,N
531 YD(I)=BM*X(I)+AC-Y(I)
CONTINUE
WRITE(21,532)(YD(I),I=1,N)
532 FORMAT(14F7.3)
WRITE(21,9)BM,DEBM,EPM,AC,DEAC,EPC
9 FORMAT(////,T26,'SENDO A RETA Y=M* X+C'.T26,'M=',E11.4,
*3X,'DETM=',E11.4,3X,'ERRO PERCENTUAL=',F9.3,/,T26.'C= '
*,F9.3,3X,'DELTAC= ',F9.3,3X,'ERRO PERCENTUAL=',F9.3)
WRITE(21,300)N
300 FORMAT(////,T26,'NUMERO DE PONTOS=',I4)
COEF1=DB/SQRT(DA*DF)
WRITE(21,40)COEF1
ENA=BM*8.314/4.184
WRITE(21,420)ENA
420 FORMAT(T26,'ENERGIA DE ATIVACAO=',E11.4,'CAL/MOL')
40 FORMAT(//,T26,'COEF. DE CORRELACAO=',F7.4)
CALL GRAF2(N,Y,X,KY,KX)
N=N+2
RETURN
END

```

SUBROUTINE GRAF2(N,Y,X,KY,KX)

INTEGER A,BLANK,BAR,STAR
 DIMENSION IYD(14), LINE(101)

```

DIMENSION A(101,101),X(101),Y(101);IY(101),IX(101)
DATA IYD/'C','O','R','D','E','N','A','D','A','S',' ',
*' ','Y'/
DATA BLANK,BAR,IORD,STAR ' ','I','-','*'/
IF(KY.LT.15)KY=20
IF(KX.LT.15)KX=50
XMAX=X(1)
XMIN=X(1)
YMAX=Y(1)
YMIN=Y(1)
DO 5 I=2,N
IF(X(I).GT.XMAX)XMAX=X(I)
IF(X(I).LT.XMIN)XMIN=X(I)
IF(Y(I).GT.YMAX)YMAX=Y(I)
IF(Y(I).LT.YMIN)YMIN=Y(I)
5 CONTINUE
DELTX=(XMAX-XMIN)
DELT=(YMAX-YMIN)
WRITE(21,49)YMIN,YMAX,XMIN,XMAX
49 FORMAT(//'Y-MIN = 'E14.4,' Y-MAX = 'E14.4/' X-MIN = 'E14.4,
*' X-MAX = 'E14.4,///)
DO 14 I=1,N)
IY(I)=IFIX(FLOAT(KY)*(Y(I)-YMIN)/DELT)
14 IX(I)=IFIX(FLOAT(KX)*(X(I)-XMIN)/DELTX)
KY1=KY+1
KX1=KX+1
DO 7 I=1,KY1
DO 7 J=1,KX1
IJ=KY1-I+1
A(IJ,J)=BLANK
II=I-1
JJ=J-1
DO 7 K=1,N
IF(II.EQ.IY(K).AND.JJ.EQ.IX(K))A(IJ,J)=STAR
7 CONTINUE
DO 8 I=1,KY1
IF(I.LT.15)GOTO 10
WRITE(21,9)BAR,(A(I,J),J=1,KX1)
GOTO 8
10 WRITE(21,19)IYD(I),BAR,(A(I,J),J=1,KX1)
8 CONTINUE
DO 15 I=1,KX1
15 LINE(I)=IORD
WRITE(21,9)(LINE(I),I=1,KX1)
WRITE(21,39)
9 FORMAT(10X,103A1)
19 FORMAT(3X,A2,5X,103A1)
39 FORMAT(/15X'COORDENADAS - X'//)
RETURN
END

```

APÊNDICE IIPROGRAMA TERMO5.F4

```

      DIMENSION DDIT(101),A(101,101),XA(101),DADT(101),YD(101)
      DIMENSION IY(101),IX(101),YB(101),YC(101),IYD(14),LINE(101)
      DIMENSION X(101),YA(101),DLADT(101),DDATLA(101)
      DIMENSION Y(101),TX(101)
      TYPE 99990
99990  FORMAT(/,1X,'QUAL O NUMERO DE COLUNAS(>15 e <100)?'$)
      ACCEPT 1,KX
      TYPE 99991
99991  FORMAT(/,1X,'QUAL O NUMERO DE LINHAS (>15 E <50)?'$)
      ACCEPT 1,KY
      WRITE(21,22)
22     FORMAT(T26,'PROGRAMA PARA LOG(F(ALFA)) VS 1/TEMPERATURA')
      READ(20,1)NCP
1      FORMAT(G)
      DO 2 J=1,NCP
      READ(20,423)WI,WF
423    FORMAT(F6.4,F6.4)
      WRITE(21,402)WI,WF
402    FORMAT(T26,'MASSA INICIAL =', F6.4,/,T26,'MASSA FINAL =',
*      F6.4)
      READ(20,20)N
20     FORMAT(G)
      SA=FLOAT(N)
      DO 10 I=1,N
      READ(20,102)Y(I),X(I)
      YA(I)=(WI-Y(I))/(WI-WF)
      XA(I)=X(I)-273.16
      WRITE(21,102)YA(I),XA(I)
102    FORMAT(F6.3,F7.3)
10     CONTINUE
      WRITE(21,450)
450    FORMAT(/,'GRAFICO DE ALFA VS TEMPERATURA')
      CALL GRAF2(N,YA,XA,KY,KX)
      DO 452 I=1,N
      Y(I)=YA(I)
      X(I)=XA(I)
452    CONTINUE
      DO 453 I= 1,N
      YA(I)=Y(I)
      XA(I)=1./X(I)
      X(I)=XA(I)
      WRITE(21,102)YA(I),XA(I)
453    CONTINUE
      WRITE(21,500)
500    FORMAT(///,T26,'CORRELAÇÃO DE ALFA VS TEMPO',/
*,/MECANISMO D1',/)
      CALL COR(N,Y,KY,KX)

```

```

DO 511 I=1,N
Y(I)=2.*(1.-(1.-YA(I))**.5)
X(I)=XA(I)
511 CONTINUE
WRITE(21,512)
512 FORMAT(///,T25,'CORRELAÇÃO DE 2(1-(1-ALFA**.5) VS TEMPO',/
*, 'MECANISMO R2',/)
CALL COR(N,Y,X,KY,KX)
DO 513 I=1,N
Y(I)=3.*(1.-(1.-YA(I))**(1./3.))
X(I)=XA(I)
513 CONTINUE
WRITE(21,514)
514 FORMAT(///,T26,'CORRELAÇÃO DE 3(1-(1-ALFA**(1/3) VS TEMPO',/
*, 'MECANISMO R3',/)
CALL COR(N,Y,X,KY,KX)
DO 515 I=1,N
Y(I)=-ALOG(1-YA(I))
X(I)=XA(I)
515 CONTINUE
WRITE(21,516)
516 FORMAT(///,T26,'CORRELAÇÃO DE -LN(1-ALFA VS TEMPO',/
*, 'MECANISMO F1',/)
CALL COR(N,Y,X,KY,KX)
DO 519 I=1,N
Y(I)=2*(-ALOG(1-YA(I)))**.5
X(I)=XA(I)
519 CONTINUE
WRITE(21,520)
520 FORMAT(///,T26,'CORRELAÇÃO DE 2+(LN(1-ALFA))**.5 VS TEMPO',/
*, 'MECANISMO A2',/)
CALL COR(N,Y,X,KY,KX)
DO 521 I=1,N
Y(I)=3*(-ALOG(1-YA(I)))**(1./3.)
X(I)=XA(I)
521 CONTINUE
WRITE(21,522)
522 FORMAT(///,T26,'CORRELAÇÃO DE 3*(LN(1-ALFA)**(1/3) VS TEMPO',
*, 'MECANISMO A3',/)
CALL COR(N,Y,X,KY,KX)
DO 527 I=1,N
Y(I)=(1.-YA(I))*ALOG(1.-YA(I))+YA(I)
X(I)=XA(I)
527 CONTINUE
WRITE(21,528)
528 FORMAT(///,T26,'CORRELAÇÃO DE (1-ALFA)*LN(1-ALFA)+ALFA VS
* TEMPO',/, 'MECANISMO D2',/)
CALL COR(N,Y,X,KY,KX)
DO 529 I=1,N
Y(I)=3./2.*(1.-(1.-YA(I))**(1./3.))**2
X(I)=XA(I)
529 CONTINUE

```

```

530  WRITE(21,530)
      FORMAT(///,T26,'CORRELAÇÃO DE  $3/2*(1-(1-ALFA)**1/3)**2$  VS
      *TEMPO',/,'MECANISMO D3',/)
      CALL COR(N,Y,X,KY,KX)
      DO 531 I=1,N
        Y(I)=3./2.*(1.-2./3.*YA(I)-(1.-YA(I))**(2./3.))
        X(I)=XA(I)
531  CONTINUE
      WRITE(21,532)
532  FORMAT(///,T26,'CORRELAÇÃO DE  $3/2*(1-2/3*ALFA-(1-ALFA)**(2/3))$ 
      *VS TEMPO',/,'MECANISMO D4',/)
      CALL CORN(N,Y,X,KY,KX)
2    CONTINUE
      CALL EXIT
      END

```

SUBROUTINE COR(N,Y,X,KY,KX)

```

      DIMENSION Y(101),YD(101),X(101)
      D=0.
      C=0.
      E=0.
      F=0.
      H=0.
      SA=FLOAT(N)
      D= 4 I=1,N
      Y(I)=ALOG(Y(I)*X(I)**2)
      C=C+X(I)
      H=H+Y(I)**2
      E=E+Y(I)
      D=D+X(I)**2
4     F=F+X(I)*Y(I)
      XM=C/FLOAT(N)
      YM=E/FLOAT(N)
      DA=0.
      DF=0.
      DB=0.
      DO 5 I=1,N
        DF=DF+(Y(I)-YM)**2
        DA=DA+(X(I)-XM)**2
5     DB=DB+(X(I)-XM*Y(I))
      BM=DB/DA
      AC=YM-BM*XM
      DI=0.
      DO 6 I=1,N
6     DI=DI+(Y(I)-BM*X(I)-AC)**2
      DEB=DI/(DA*(SA-2.))
      DEBM=SQRT(DEB)
      DEA=((1./SA)+XM**2/DA)*(DI/(SA-2.))
      DEAC=SQRT(DEA)
      EPM=(DEBM/BM)*100.
      EPC=(DEA/AC)*100.

```

```

WRITE(21,402)
402  FORMAT(4X,'F(ALFA)',5X,'RESIDUOS',4X,'1/TEMPERATURA')
      DO 301 I=1,N
      YD(I)=BM*X(I)+AC-Y(I)
401  FORMAT(E11.4,2X,E11.4,2X,E11.4)
301  CONTINUE
      WRITE(21,9)BM,DEBM,EPM,AC,DEAC,EPC
9    FORMAT(/,T26,'SENDO A RETA Y=M*X+C',/,T26,'M=',E11.4,
*3X,'DETM=',E11.4,3X,'ERRO PERCENTUAL=',F9.3,/,T26,'C='
*,F9.3,3X,'DELTAC=',F9.3,3X,'ERRO PERCENTUAL=',F9.3)
      WRITE(21,300)N
300  FORMAT(T26,'NUMERO DE PONTOS=',I4)
      COEF1=DB/SQRT(DA*DF)
      WRITE(21,40)COEF1
      CALL GRAF2(N,Y,X,KY,KX)
40   FORMAT(T26,'COEF. DE CORRELAÇÃO=',F7.4)
      RETURN
      END

```

SUBROUTINE GRAF2(N,Y,X,KY,KX)

(Ver Programa TERMO9.F4)

APÊNDICE IIIPROGRAMA TERMO1.F4

```

        DIMENSION DDIT(101),A(101,101),XA(101),DADT(101),YD(101)
        DIMENSION (IY(101),YB(101),YC(101),IX(101),IYD(101),LINE(101)
        DIMENSION X(101),YA(101),DLADT(101),DDATLA(101)
        DIMENSION Y(101),TX(101)
        TYPE 99990
99990  FORMAT(/.1X.'QUAL O NUMERO DE COLUNAS(>15 E <100)?'$)
        ACCEPT 1,KX
        TYPE 99991
99991  FORMAT(/.1X.'QUAL O NUMERO DE LINHAS (>15 E <50)?'$)
        ACCEPT 1,KY
        TYPE 99992
99992  FORMAT(/.1X.'QUAL O BETA (GRAUS/MIN.)'$)
        ACCEPT 1,BETA
        WRITE(21,22)
22      FORMAT(T26,'PROGRAMA PARA CALCULAR ENERGIA DE ATIVACAO',/
*      ,T26,'VIA INTERCALACAO DOS DADOS A UM DETERMINADO INTERVALO')
        READ(20,1)NCP
1        FORMAT(G)
        DO 2 J=1,NCP
        READ(20,423)WI,WF
423      FORMAT(F6.4,F6.4)
        WRITE(21,402)WI,WF,BETA
402      FORMAT(T26,'MASSA INICIAL =',F6.4,/,T26,'MASSA FINAL =',
*      F6.4,/,T26,'BETA = ',F6.4)
        READ(20,20)N
20      FORMAT(G)
        SA=FLOAT(N)
        DO 10 I=1,N
        READ(20,102)Y(I),X(I)
        YA(I)=(WI-Y(I))/(WI-WF)
        TX(I)=X(I)+273.16
102      FORMAT(F6.4,F7.3)
10      CONTINUE
        WRITE(21,450)
450      FORMAT(/.'GRAFICO DE ALFA VS TEMPERATURA')
        CALL GRAF2(N,YA,TX,KY,KX)
        DO 7 I=2,N-1
        DADT(I)=(YA(I+1)-YA(I-1))/(TX(I+1)-TX(I-1))
        WRITE(21,103)Y(I),X(I),TX(I),YA(I),DADT(I)
103      FORMAT(F6.4,1X.F7.3,1X.F7.3,1X,F6.4,1X,E11.4)
7        CONTINUE
        WRITE(21,399)
399      FORMAT(/.'GRAFICO DE DADT VS TEMPERATURA')
        NAN=N-2
        DO 454 I=1,N-2
        Y(I)=DADT(I+1)

```

APÊNDICE IVPROGRAMA TERMO1.BAS

```

1 REM PROGRAMA PARA CALCULAR ALFA DADO UMA FUNÇÃO G(ALFA)
5 REM  $G(ALFA) = (1 - (1 - ALFA)^{(1-N)}) / (1-N)$ 
20 LET N=(QUALQUER NUMERO DIFERENTE DE 1)
30 DIM T(100)
40 DIM A(100)
200 LET EA=30.000
210 LET R=1.986
220 LET Q=1/60
230 LET Z=1000000000000000
235 LPRINT "ALFA      TEMP      (K)      TEMP(C)"
240 INPUT "QUAL O VALOR DA TEMPERATURA T0"; T0
270 LET I=1
275 LET T(I)=T0
280 LET T(I)=T(I-1)+1
300 LET XP=EA/R*T(I)
310 LET PX=(1/XP)-(2./XP**2)+(6/XP**3)-(24/XP**4)+(120/XP**5)-
      (720/XP**6)-(5040/XP**7)-(40320/XP**8)+(362880/XP**9)
320 LET PX=EXP (-XP)/XP*PX
330 LET ALFA=Z*EA/(R*Q)*PX
340 LET ALFA=1-(-ALFA*(1-N)+1)**(1/(1-N))
535 LPRINT ALFA, T(I), T(I)-273.16, 1-ALFA
537 IF ALFA < 0 THEN STOP
540 IF ALFA<0,98 THEN 280
590 STOP

```

Este programa é necessário à construção de curvas teóricas, para $n \neq 1$ (utilizou-se um microcomputador)

OBS.: Para se obter uma listagem do mesmo programa TERMO1.BAS, para $n=1$, é bastante substituir as linhas correspondentes a:

```

5 REM  $G(ALFA) = -\ln(1-ALFA)$ 
20 LET N=1
340 ALFA=-LN(1-ALFA)

```