

**Vanderlei Luis Sitta Severgnini**

**ESTUDO DA DEGRADAÇÃO TÉRMICA  
DO POLI(CLORETO DE VINÍLA-CO-  
ACETATO DE VINÍLA-CO-2-  
HIDRÓXIPROPIL ACRILATO) E SEUS  
HOMOPOLÍMEROS**

Dissertação submetida à Universidade federal de  
Santa Catarina como parte dos requisitos para a  
obtenção do grau de Mestre em Química.

Departamento de Química

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Antônio Pinheiro

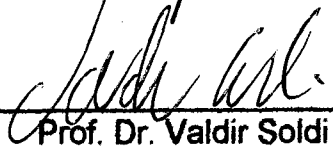
Co-Orientador: Prof. Dr. Valdir Soldi

Florianópolis

2002

## BANCA EXAMINADORA

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Marcos Antônio Villetti (UFSM)

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Valdir Soldi (UFSC)

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. José Roberto Bertolino (UFSC)

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Eduardo Carasek da Rocha (UFSC)

Este exemplar corresponde à redação final da  
Dissertação de Mestrado defendida pelo  
acadêmico Vanderlei Luis Sitta Severgnini  
aprovada pela Comissão Julgadora em 15 de  
março de 2002.

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Eduardo Antônio Pinheiro (UFSC)

## Agradecimentos

- Aos professores Eduardo Antônio Pinheiro e Valdir Soldi, pela paciência, confiança, amizade, dedicação e apoio incontestável em todos os momentos.
- À Marly, pela amizade e conselhos nas horas difíceis.
- Aos amigos e colegas do laboratório, que sempre me tratara com respeito e carinho.
- Ao CNPq e a UFSC pelo apoio financeiro.
- À família da minha esposa, meus sogros Norma e Alair e cunhados Ricardo e André pela confiança, incentivo e ajuda.
- Aos amigos que me incentivaram e tiveram paciência de ouvir.
- Ao casal amigo Evilázio e Meg, pela paciência e apoio nas horas mais difíceis.
- Ao grande amigo Cristiano Mora, por todos os momentos de ajuda.
- À minha família, em especial aos meus pais, pela confiança e ajuda, pois minha parte foi fácil se comparada com a deles.
- À Juliana, pelo amor, compreensão, dedicação e confiança.
- À Deus por me dar a capacidade de superar os obstáculos

# SUMÁRIO

Lista de Símbolos e abreviaturas.....	vi
Lista de Figuras.....	vii
Lista de Tabelas.....	x
RESUMO.....	xiii
ABSTRACT.....	xv
CAPÍTULO I.....	1
INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Degradação de Polímeros.....	1
1.1.1 Efeitos da temperatura.....	2
1.2 Análise térmica.....	2
1.2.1 Definição.....	2
1.2.2 Características da análise térmica.....	2
1.2.3 Cinética da reação de degradação.....	3
1.2.3.1 Métodos Diferenciais.....	7
1.2.3.2 Método integral.....	9
1.3 Espectroscopia de Infravermelho em fase gasosa.....	11
1.4 Copolímero.....	11
1.4.1 Cloreto de Poliviníla (PVC).....	12
1.4.2 Acetato de Poliviníla (PVA).....	13
1.4.3 Acrilatos.....	13
1.5 Revisão bibliográfica.....	14
1.6 Objetivos.....	17
CAPÍTULO II.....	18
PARTE EXPERIMENTAL.....	18

2.1	Materiais.....	18
2.2	Métodos.....	18
2.2.1	Preparação dos filmes.....	20
2.2.2	Caracterização dos filmes poliméricos.....	20
2.2.3	Análise Térmica.....	20
2.2.4	Parâmetros cinéticos de degradação térmica.....	21
2.2.5	Análise espectroscópica de infravermelho.....	21
CAPÍTULO III.....		23
RESULTADOS E DISCUSSÃO.....		23
3.1	Caracterização dos filmes poliméricos.....	23
3.1.1	Caracterização dos filmes poliméricos pela temperatura de transição vítrea (Tg) através da técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	23
3.1.2	Caracterização dos filmes poliméricos através de espectroscopia no infravermelho.....	25
3.2	Análise térmica do copolímero e seus homopolímeros.....	27
3.2.1	Análise termogravimétrica do PVC.....	28
3.2.2	Análise termogravimétrica do PVA.....	30
3.2.3	Análise termogravimétrica do Copolímero.....	31
3.3	Caracterização dos produtos formados na degradação térmica através da técnica de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier.....	33
3.3.1	Caracterização dos produtos gasosos e residuais da degradação térmica do PVC.....	34
3.3.2	Caracterização dos produtos gasosos e residuais da degradação térmica do PVA.....	42

3.3.3	Caracterização dos produtos gasosos e residuais da degradação térmica do Copolímero.....	48
3.4	Parâmetros Cinéticos.....	54
3.4.1	Parâmetros cinéticos dos processos de degradação do PVC.....	54
3.4.2	Parâmetros cinéticos dos processos de degradação do PVA.....	58
3.4.3	Parâmetros cinéticos dos processos de degradação do Copolímero.....	62
	CAPÍTULO IV.....	67
	CONCLUSÃO.....	67
	BIBLIOGRAFIA.....	69

## Lista de Símbolos e Abreviaturas

A	fator pré-exponencial
°C	temperatura em grau Celsius
DSC	calorimetria exploratória diferencial
DTA	análise térmica diferencial
E <sub>a</sub>	energia de ativação
f([X])	função que descreve a variação de determinada propriedade
FTIR	espectrofotômetro na região de infravermelho com transformada de Fourier
H	entalpia
HPA	hidróxipropil acrilato
k	constante de velocidade
m	massa
n	ordem de reação
PMMA	polimetil metacrilato
PVA	acetato de poliviníla
PVC	cloreto de poliviníla
R	constante dos gases
t	tempo
T	temperatura (Kelvin)
TA	termogravimetria
T <sub>g</sub>	temperatura de transição vítrea
TGA	análise termogravimétrica
THF	tetrahidrofurano
[X]	propriedade acompanhada
α	fração de massa
ψ	função que descreve a temperatura em função do tempo
Φ	taxa de aquecimento

## Lista de Figuras

1. Representação esquemática de uma curva termogravimétrica obtida através de análise termogravimétrica com as posições corretas dos dados para base de cálculos cinéticos.....6
2. Copolímero com monômeros distribuídos aleatoriamente.....12
3. Representação estrutural plana dos monômeros que constituem o copolímero.....18
4. Fluxograma dos processos empregado no estudo da estabilidade térmica do PVC, PVA e do Copolímero.....19
5. Ilustração do sistema para obtenção de espectros de IV de produtos gasosos.....22
6. Termograma obtido através da técnica de DSC do filme de PVC em atmosfera de N<sub>2</sub>.....23
7. Termograma obtido através da técnica de DSC do filme de PVA em atmosfera de N<sub>2</sub>.....24
8. Termograma obtido através da técnica de DSC do filme de copolímero em atmosfera de N<sub>2</sub>.....24
9. Espectro no infravermelho obtido a partir do filme de PVC.....25
10. Espectro no infravermelho obtido a partir do filme de PVA.....26
11. Espectro no infravermelho obtido a partir do filme de copolímero.....27
12. Curva termogravimétrica e sua respectiva derivada do PVC obtidos através de análise termogravimétrica com taxa de aquecimento de 10<sup>0</sup>C/min em N<sub>2</sub>.....29
13. Curva termogravimétrica e sua respectiva derivada do PVA obtidos através de análise termogravimétrica com taxa de aquecimento de 10<sup>0</sup>C/min em N<sub>2</sub>.....30



14.	Curva termogravimétrica e sua respectiva derivada do copolímero obtidos através de análise termogravimétrica com taxa de aquecimento de 10 <sup>0</sup> C/min em N <sub>2</sub> .....	32
15.	Espectros obtidos na região do Infravermelho dos produtos gasosos da primeira etapa da degradação térmica do PVC.....	36
16.	Espectros obtidos na região do Infravermelho dos produtos gasosos da segunda etapa da degradação térmica do PVC.....	37
17.	Espectros obtidos na região do Infravermelho dos produtos sólidos da degradação térmica do PVC em pastilha de KBr.....	41
18.	Espectros obtidos na região do Infravermelho dos produtos gasosos da primeira etapa de degradação térmica do PVA.....	43
19.	Espectros obtidos na região do Infravermelho dos produtos gasosos da segunda etapa de degradação térmica do PVA.....	44
20.	Espectros obtidos na região do Infravermelho dos produtos sólidos da degradação térmica do PVA.....	47
21.	Espectros obtidos na região do Infravermelho dos produtos gasosos da primeira etapa de degradação térmica do Copolímero.....	49
22.	Espectros obtidos na região do Infravermelho dos produtos gasosos da segunda etapa de degradação térmica do Copolímero.....	50
23.	Espectros obtidos na região do Infravermelho dos produtos sólidos da degradação térmica do Copolímero.....	52
24.	Espectros comparativos dos resíduos obtidos entre a primeira e segunda etapa de decomposição do Copolímero, PVC e PVA.....	53
25.	Espectros comparativos dos produtos gasosos obtidos durante a segunda de decomposição do Copolímero, PVC e PVA.....	53
26.	Espectros comparativos dos resíduos obtidos após a segunda de decomposição do Copolímero, PVC e PVA.....	54
27.	Curvas termogravimétricas do PVC obtidas com taxas de aquecimento de 5, 10, 20 e 40 <sup>0</sup> C/min em N <sub>2</sub> .....	58

28. Curvas termogravimétricas do PVA obtidas com taxas de aquecimento de 5, 10, 20 e 40<sup>o</sup>C/min em N<sub>2</sub>.....61
29. Curvas termogravimétricas do copolímero obtidas com taxas de aquecimento de 5, 10, 20 e 40<sup>o</sup>C/min em N<sub>2</sub>.....64
30. Amostra da estabilidade térmica do copolímero em relação aos homopolímeros, comparando a E<sub>a</sub> obtida pelo método de Ozawa.....66

## Lista de Tabelas

1. Valores de parâmetros cinéticos obtidos a partir de diferentes métodos e diferentes condições experimentais para o PVC, obtidos na literatura.....16
2. Atribuição às bandas do espectro na região do Infravermelho do filme de PVC.....25
3. Atribuição às bandas do espectro na região do Infravermelho do filme de PVA.....26
4. Atribuição às bandas do espectro na região do Infravermelho do filme de Copolímero.....27
5. Temperaturas inicial, final e de máxima velocidade de degradação da primeira etapa de degradação do PVC.....29
6. Temperaturas inicial, final e de máxima velocidade de degradação da segunda etapa de degradação do PVC.....30
7. Temperaturas inicial, final e de máxima velocidade de degradação da primeira etapa de degradação do PVA.....31
8. Temperaturas inicial, final e de máxima velocidade de degradação da segunda etapa de degradação do PVA.....31
9. Temperaturas inicial, final e de máxima velocidade de degradação da primeira etapa de degradação do Copolímero.....32
10. Temperaturas inicial, final e de máxima velocidade de degradação da segunda etapa de degradação do Copolímero.....33
11. Valor de Energia de Ativação ( $E_a$ (coef. angular)), coeficiente de correlação (R) e a faixa de temperatura onde a curva mostrou-se linear para a primeira etapa de degradação do PVC.....55
12. Valor da ordem da reação ( $n$ (coef. angular)), coeficiente de correlação (R) e a faixa de temperatura onde a curva mostrou-se linear para a primeira etapa de degradação PVC.....56

13. Valores de Energia de Ativação ( $E_a$ (coef. angular)), coeficiente de correlação (R) e a faixa de temperatura onde a curva mostrou-se linear para a segunda etapa de degradação do PVC.....57
14. Valores da ordem da reação ( $n$ (coef. angular)), coeficiente de correlação (R) e a faixa de temperatura onde a curva mostrou-se linear para a segunda etapa de degradação do PVC.....57
15. Tabela de valores de Energia de ativação na correspondente fração decomposta da primeira etapa de degradação do PVC fornecido pelo gráfico de Ozawa.....57
16. Tabela de valores de Energia de ativação na correspondente fração decomposta da segunda etapa de degradação do PVC fornecido pelo gráfico de Ozawa.....58
17. Valores de Energia de Ativação ( $E_a$ (coef. angular)), coeficiente de correlação (R) e a faixa de temperatura onde a curva mostrou-se linear para a primeira etapa de degradação do PVA.....59
18. Valores da ordem da reação ( $n$ (coef. angular)), coeficiente de correlação (R) e a faixa de temperatura onde a curva mostrou-se linear para a primeira etapa de degradação do PVA.....59
19. Valores de Energia de Ativação ( $E_a$ (coef. angular)), coeficiente de correlação (R) e a faixa de temperatura onde a curva mostrou-se linear para a segunda etapa de degradação do PVA.....60
20. Valores da ordem da reação ( $n$ (coef. angular)), coeficiente de correlação (R) e a faixa de temperatura onde a curva mostrou-se linear para a segunda etapa de degradação do PVA.....60
21. Tabela de valores de Energia de ativação na correspondente fração decomposta da primeira etapa de degradação do PVA fornecido pelo gráfico de Ozawa. ....60
22. Tabela de valores de Energia de ativação na correspondente fração decomposta da segunda etapa de degradação do PVA fornecido pelo gráfico de Ozawa.....61

23. Valores de Energia de Ativação ( $E_a$ (coef. angular)), coeficiente de correlação (R) e a faixa de temperatura onde a curva mostrou-se linear para a primeira etapa de degradação Copolímero.....62
24. Valores da ordem da reação ( $n$ (coef. angular)), coeficiente de correlação (R) e a faixa de temperatura onde a curva mostrou-se linear para a primeira etapa de degradação do Copolímero.....62
25. Valores de Energia de Ativação ( $E_a$ (coef. angular)), coeficiente de correlação (R) e a faixa de temperatura onde a curva mostrou-se linear para a segunda etapa de degradação do Copolímero.....62
26. Valores da ordem da reação ( $n$ (coef. angular)), coeficiente de correlação (R) e a faixa de temperatura onde a curva mostrou-se linear para a segunda etapa de degradação do Copolímero.....62
27. Tabela de valores de Energia de ativação na correspondente fração decomposta da primeira etapa de degradação do Copolímero fornecido pelo gráfico de Ozawa.....63
28. Tabela de valores de Energia de ativação na correspondente fração decomposta da segunda etapa de degradação do Copolímero fornecido pelo gráfico de Ozawa.....63

## RESUMO

O estudo da degradação térmica de polímeros desperta interesse sob vários pontos de vista, isto é, mudanças em propriedades que modifiquem seu comportamento sob determinado ambiente, caracterização qualitativa e quantitativa dos gases liberados na atmosfera pela incineração de lixos plásticos e outras. Neste trabalho estudou-se a degradação térmica do poli(VAc-co-2-HPA) e seus homopolímeros em atmosfera de  $N_2$ . Os polímeros foram caracterizados por DSC e FTIR enquanto que o comportamento térmico foi estudo por TGA e os produtos gasosos e sólidos (resíduo) da degradação foram caracterizados por FTIR. Foram aplicados dois métodos para a obtenção dos parâmetros cinéticos referentes à degradação, o método de Ozawa e o método de Freeman-Carroll. A degradação do PVC ocorre em duas etapas, sendo que na primeira observa-se dois mecanismos distintos, o primeiro refere-se à eliminação de HCl e benzeno e o segundo à eliminação de HCl e formação de ligações cruzadas entre as cadeias. A segunda etapa ocorre com a eliminação de metano e compostos com ligações C-H com prováveis complexidades no mecanismo. O método de Freeman-Carroll propõe a existência de dois mecanismos na primeira etapa (comentados acima) de degradação térmica do PVC, porém os valores obtidos para a ordem da reação e  $E_a$  não parecem ter coerência com as possíveis reações. Já para a segunda etapa de decomposição apresentou  $E_a = 265,0 \text{ kJ/mol}$  e  $n = 1,37$ . O método de Ozawa não sugeriu mudança de mecanismo na primeira etapa fornecendo  $E_a = 106,5 \text{ kJ/mol}$  enquanto que para a segunda etapa  $E_a = 338,7 \text{ kJ/mol}$ . O PVA apresentou duas etapas de degradação, a primeira referente à eliminação de ácido acético e a segunda com os mesmos produtos caracterizados na degradação do PVC. O método de Freeman-Carroll apresentou  $E_a = 269,8 \text{ kJ/mol}$  e  $n = 1,53$  para a primeira etapa e não demonstrou linearidade para a segunda etapa de degradação. Já o método de Ozawa forneceu  $E_a = 164,9$  e  $252,1 \text{ kJ/mol}$  para a primeira e segunda etapa, respectivamente. O copolímero, bem como os sistemas anteriores, degrada-se em duas etapas. A aplicação dos métodos de Freeman-Carroll e Ozawa aos dados termogravimétricos do copolímero não indica mudanças de mecanismo durante

a primeira etapa  $E_a = 174,9$  kJ/mol e  $n = 1,46$  e  $E_a = 109,6$  kJ/mol, respectivos aos métodos. Porém na etapa em questão observa-se primeiramente a eliminação de propan-2-ol o que parece provocar uma mudança de mecanismo (observado no DSC e em termogramas realizados com taxas de aquecimento menores) possivelmente pela presença de carbonos radicalares na cadeia o que ocasionaria uma desestabilização de ligações dos grupos presos à mesma provocando a eliminação de HCl, ácido acético, benzeno e  $\text{CO}_2$  simultaneamente. Já para a segunda etapa (com produtos semelhantes à degradação do PVC e PVA) os parâmetros cinéticos obtidos pelos dois métodos são:  $E_a = 226,6$  kJ/mol,  $n = 1,34$  (pelo método de Freeman-Carroll) e  $E_a = 224,33$  kJ/mol (pelo método de Ozawa).

## ABSTRACT

Thermal degradation has been studied due to several reasons, that is, modifications in properties that change its behavior under certain environment, qualitative and quantitative characterization of gases liberated into the atmosphere by the incineration of plastic trash and others. This study has the objective to analyze the thermal degradation of poly(VC-co-Vac-co-z-HPA) and its homopolymers at N<sub>2</sub> atmosphere. The polymers were characterized by DSC and FTIR and the thermal behavior was studied by TGA, and gas and solid (residues) products of degradation were characterized by FTIR. Two methods were used to obtain kinetic parameters related to degradations, Ozawa and Freeman-Carroll methods. The degradation of PVC occurs in two steps. In the first step, two different mechanisms are observed, the former is related to the elimination of HCl and benzene and the second is related to the elimination of HCl and the formation of crossing bonds among the chains. The second step occurs with the elimination of methane and compounds with bonds of C-H with probable complexities in the mechanism. The Freeman-Carroll method proposes the existence of two mechanism in the first step (discussed above) of thermal degradation of PVC, however, the absolute values do not represent the possible reactions. In the second step, the decomposition indicated  $E_a = 265,0$  kJ/mol and  $n = 1,37$ . The Ozawa method did not suggest modification of mechanism in the first step and indicated  $E_a = 106,5$  kJ/mol and to the second step  $E_a = 338,7$  kJ/mol. The PVA showed two steps of degradation, the former related to the elimination of acetic acid and the second related to the same products characterized in the degradation of PVC. The Freeman-Carroll method indicated  $E_a = 269,8$  kJ/mol and  $n = 1,53$  to the first step and do not show linearity to the second step of degradation. The Ozawa method, however, indicated  $E_a = 164,9$  and  $252,1$  kJ/mol to the first and second steps, respectively. The copolymer as well as the previous systems degrade in two steps. The use of Freeman-Carroll and Ozawa methods in the thermogravimetric data of copolymer does not indicate modifications of mechanism during the first step  $E_a = 174,9$  kJ/mol and  $n = 1,46$  and  $E_a = 109,6$  kJ/mol, respectively to the methods. In the first step,



however, the elimination of propan-2-ol was observed. It seems to cause a modification of mechanism (it was observed in DSC and thermograms with lower hit rates) possibly due to presence of radical carbons in the chain, what would cause a destabilization of bonds of groups linked to the chain causing the elimination of HCl, acetic acid, benzene and CO<sub>2</sub> simultaneously. To the second step (with similar products to the degradation of PVC and PVAc), the kinetic parameters obtained by the two methods were:  $E_a = 248,6$  kJ/mol,  $n = 1,31$  (by the Freeman-Carroll method) and  $E_a = 224,33$  kJ/mol (by the Ozawa method).

# CAPÍTULO I

## INTRODUÇÃO

Para utilização, um polímero deve apresentar determinadas propriedades capazes de suportar processos químicos de degradação causados por agentes como: a ação mecânica, calor, atmosfera de oxigênio, luz, etc...<sup>(1)</sup>

As transformações termoxidativas e mecanoquímicas são inevitáveis após a utilização, diminuindo, desta forma, a qualidade do material. Estas transformações envolvem destruição parcial de sua estrutura e cabe ao químico encontrar formas de minimizar esses processos, como por exemplo, a utilização de plastificantes, desenvolvimento de copolímeros, blendas, etc...

### 1.1 Degradação de Polímeros

|Degradação é uma reação envolvendo a quebra de ligações químicas da estrutura polimérica.| Dependendo do tipo de ligação (covalente ou iônica), são possíveis três mecanismos de degradação: radicalar, iônica e iônica-radicalar. Se a ligação entre os átomos da cadeia principal for covalente, a ruptura da macromolécula envolverá a formação de macroradicais livres. |

Dependendo da natureza do agente causador da ruptura da ligação na cadeia, a degradação pode ser diferenciada em degradação física e química. A física inclui, degradação térmica, mecânica, fotoquímica e por radiação ionizante. Já a química, ocorre com a ação de vários agentes como  $O_2$ ,  $H^+$ ,  $H_2O$ ,  $-OH$ ,  $-NH_2$  e os respectivos processos denominados de: oxidação, acidólise, hidrólise, alcoólise e aminólise. Durante um processo de degradação, é comum ocorrer reações de degradação simultâneas. Por exemplo, o polímero é oxidado e degradado termicamente (degradação termo-oxidativa); ou degradação química catalisada por luz (degradação foto-oxidativa). |Os macroradicais formados durante esses processos podem resultar em produtos lineares, ramificados ou estruturas com ligações cruzadas.<sup>(1)</sup> |

Durante o processamento e uso de um polímero ocorre inevitavelmente, destruição parcial de sua estrutura devido a várias transformações termo-oxidativas. Isso faz com que suas propriedades mudem significativamente, diminuindo assim a qualidade do material. Muitas vezes a degradação é realizada intencionalmente, a fim de se obter espécies com menor peso molecular. Portanto é muito importante conhecer o mecanismo e regularidade dos processos de degradação para que o controle da mesma seja possível. As reações de degradação, por outro lado, são importantes para o estudo teórico da estrutura de macromoléculas<sup>(1)</sup>

### **1.1.1 Efeitos da temperatura**

Durante o processo de degradação são observadas mudanças na coloração seguidas da formação de produtos sólidos e gasosos, etc... A capacidade que um polímero tem de resistir à degradação termo-química é definida como estabilidade térmica. A estabilidade térmica é, portanto, avaliada pela temperatura na qual a degradação do polímero começa a ser perceptível, pelos produtos formados e pela cinética de reação. Geralmente estas reações podem ser divididas em dois grupos principais: reações ocorrendo sem a ruptura da cadeia principal e reações com ruptura da cadeia principal (degradação propriamente dita)<sup>(1)</sup>

## **1.2 Análise Térmica**

### **1.2.1 Definição**

O termo *Análise Térmica* é freqüentemente usado para descrever a técnica analítica que investiga o comportamento de uma amostra em função da variação da temperatura. Esta possibilita caracterizar qualitativa e quantitativamente um grande número de materiais em uma larga faixa de temperatura<sup>(2)</sup>.

### **1.2.2 Características da análise térmica.**

As conveniências da análise térmica em relação a outras técnicas, podem ser resumidas como segue<sup>(2)</sup>:

- a amostra pode ser estudada sob uma ampla faixa de temperatura usando vários programas de aquecimento;
- existe uma variedade de porta amostras (painelas) e acessórios que permitem acomodar quase todas as formas físicas de amostra (sólido, líquido e gel);
- somente uma pequena quantidade de amostra é necessária (0,1µg-10mg);
- a atmosfera gasosa na vizinhança da amostra pode ser controlada;
- é possível realizar experimentos que requerem desde alguns minutos a algumas horas para se completar, controlando a taxa de aquecimento;

### 1.2.3 Cinética da reação de degradação

Instrumentos termoanalíticos podem ser usados para investigar a cinética da reação de degradação térmica de uma grande variedade de materiais, incluindo polímeros. Os dois caminhos básicos para se determinar os parâmetros cinéticos são: o método isotérmico e o não isotérmico (ou dinâmico). Em um experimento isotérmico a amostra é rapidamente aquecida (ou resfriada) a uma temperatura predeterminada, na qual o instrumento termoanalítico monitora o comportamento do sistema em função do tempo. No caso de polímeros, a morfologia e a estrutura da amostra pode mudar durante o estágio de aquecimento preliminar. Essas mudanças iniciais na estrutura são, na maioria das vezes, incontroláveis, dificultando a análises dos dados. Métodos não-isotérmicos registram o comportamento da amostra à medida que esta é aquecida, normalmente com uma taxa de aquecimento constante. As análises não isotérmicas são preferidas pelas seguintes razões<sup>(2)</sup>:

- experimentos dinâmicos são mais rápidos e os resultados considerados mais fáceis de interpretar;
- os processos reacionais podem ser acompanhados em uma ampla faixa de temperatura;
- vários estágios da reação podem ser observados em um único experimento e;
- uma grande quantidade de métodos de interpretação dos dados está disponível.

Além disso, é freqüentemente admitido que uma simples curva dinâmica é equivalente a um grande número de curvas isotérmicas e que as teorias desenvolvidas para avaliar os parâmetros cinéticos em experimentos isotérmicos podem ser aplicadas a dados não isotérmicos.

A constante de velocidade da reação de degradação é determinada medindo-se o decréscimo na concentração do(s) reagente(s) ou o aumento da concentração do(s) produto(s). A velocidade da reação é dependente da temperatura e da composição e é definida por<sup>(2)</sup>:

$$\frac{d[X]}{dt} = -k(T)f([X]) \quad (1)$$

A relação da constante de velocidade com a temperatura é dada pela equação de Arrhenius (equação 2), onde geralmente um gráfico de  $\ln k$  vs  $(1/T)$  é linear. De acordo com essa equação o coeficiente linear corresponde ao fator pré-exponencial e o angular a energia de ativação.

$$\ln k = \ln A - \frac{Ea}{RT} \quad (2)$$

A energia de ativação é a mínima quantidade de energia cinética que os reagentes devem ter para que a reação aconteça. Por exemplo, em uma reação na fase gasosa acontecem numerosas colisões por segundo, mas somente uma mínima quantidade tem energia suficiente para reagir. A fração de colisões com energia cinética maior ou igual à  $Ea$  é dada pela distribuição de Boltzmann e é definida como  $e^{(-Ea/RT)}$ . Portanto, o fator pré-exponencial pode ser interpretado como a fração de colisões que tem energia cinética suficiente para reagir<sup>(3)</sup>. A forma de  $f([X])$  depende da suposta natureza do processo da reação. Monitorando-se a mudança na concentração do reagente em função do tempo,  $A$  e  $Ea$  podem ser determinados graficamente.

No tratamento acima foram assumidas várias suposições tanto a respeito da amostra quanto das condições experimentais. Essas suposições podem ser resumidas em<sup>(2)</sup>:

- a amostra é completamente homogênea;
- o processo reacional é ativado e efeitos interfaciais ou geométricos não estão presentes;

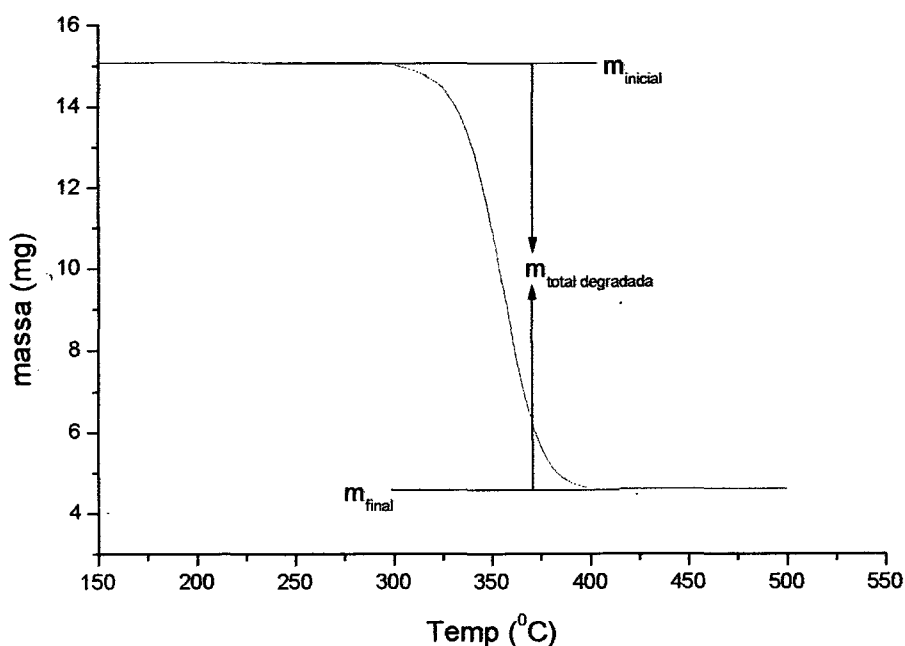
- os processos reacionais são etapas seqüenciais elementares e não ocorrem reações paralelas ou sobrepostas;
- a temperatura da amostra é uniforme;
- gradientes composicionais não estão presentes;
- onde há gás envolvido, não existe impedimento do gás difundir-se e não existe gradiente de pressão parcial e;
- os estágios de aquecimento preliminares não têm efeito sobre a amostra, independentemente da taxa de aquecimento.

Quase todos os sistemas reacionais no estado sólido são por natureza heterogêneos. A heterogeneidade pode ser composicional e/ou estrutural. Isso é particularmente verdade para sistemas poliméricos onde para uma determinada distribuição em peso molecular, taticidade, densidade de ligações cruzadas, grau de orientação, concentração de grupo funcional e a presença de plastificantes, monômeros não polimerizados, resíduos de catalisadores e estabilizantes, apresentam um sistema quimicamente e fisicamente heterogêneo. A heterogeneidade é maior no caso dos copolímeros e blendas poliméricas com a adição de um componente extra ao sistema. Termoanálise de polímeros é geralmente realizado usando métodos não isotérmicos e sob estas condições é difícil medir a concentração de uma determinada espécie reagindo fora do sistema, alterando a cinética da reação. O progresso da reação é acompanhado, monitorando-se um dos seguintes parâmetros em função da temperatura:

- termogravimetria - a fração de material consumido,  $\alpha$ :

$$\alpha = \frac{m_i - m}{m_i - m_f} \quad (3)$$

- onde  $m_i$ ,  $m$  e  $m_f$  são a massa inicial, massa residual após o tempo  $t$ , e a massa final da amostra, respectivamente (ver figura 1);
- DSC - a taxa de mudança de calor envolvida ou consumida sob um intervalo da reação,  $dH/dt$ ;
- DTA - a diferença de temperatura entre a amostra e a referencia sob um intervalo da reação,  $\Delta T/\Delta t$ .



**Figura 1:** Representação esquemática de uma curva termogravimétrica obtida através de análise termogravimétrica com as posições corretas dos dados para base de cálculos cinéticos.

O cálculo dos parâmetros cinéticos da reação de degradação são baseados nos dados adquiridos nas curvas termoanalíticas. Visto que a mudança de massa representa com mais confiança a evolução de conversão do reagente havendo uma absoluta correlação numérica com a propriedade medida ( $\alpha$ ), o progresso da reação pode ser observado. Este não é o caso do DSC e o DTA!

A expressão para a velocidade da reação em sistemas afins tem a seguinte forma geral:

$$\frac{d\alpha(t)}{dt} = k(T)f[\alpha(t)] \quad (4)$$

Apesar da natureza heterogênea do sistema e a inerente suposição da equação de Arrhenius, a constante de velocidade é geralmente expressa como na equação 2.

A forma funcional de  $f[\alpha(t)]$  mais comum para reações no estado sólido é definida pela equação 5, onde  $n$  é a ordem da reação, assumindo-se ser constante durante o processo.

$$f[\alpha(t)] = (1 - \alpha)^n \quad (5)$$

A equação 4 é então, usualmente reescrita como:

$$\frac{d\alpha(t)}{dt} = Ae^{\left(\frac{-Ea}{RT}\right)}(1 - \alpha)^n \quad (6)$$

Sob condições dinâmicas a temperatura da amostra é assumida como sendo função somente do tempo e igual à temperatura do forno  $[dt = \psi(T)dT]$ .

Substituindo na equação 6 obtemos:

$$\frac{d\alpha}{(1 - \alpha)^n} = \psi(T)Ae^{\left(\frac{-Ea}{RT}\right)}dT \quad (7)$$

Idealmente, a equação 7 reproduz a curva termogravimétrica de uma dada amostra. A integração pode ser facilmente obtida se um programa de aquecimento da forma  $T = T_{inicial} + \phi.t$  for usado, onde  $T_{inicial}$  e a taxa de aquecimento ( $\phi$ ) são constantes. A equação 7 pode ser reescrita como:

$$\frac{d\alpha}{(1 - \alpha)^n} = \frac{A}{\phi}e^{\left(\frac{-Ea}{RT}\right)}dT \quad (8)$$

Como o lado direito da equação 8 não pode ser integrado, inúmeros métodos para estimar parâmetros cinéticos não-isotérmicos foram desenvolvidos<sup>(2)</sup>. Nestes métodos, A, Ea e n podem ser calculados a partir de uma única curva ou de uma série de curvas termogravimétricas com diferentes taxas de aquecimento. Esses métodos são baseados na hipótese de que A, Ea e n caracterizam unicamente uma dada reação independentemente das condições experimentais.

Os métodos para tratar a equação 8 são normalmente classificados como métodos diferenciais ou integrais.

### 1.2.3.1 Métodos Diferenciais

Um método amplamente empregado para o cálculo dos parâmetros cinéticos é o método desenvolvido por Freeman e Carroll em 1958<sup>(4)</sup>. Este método tem como base a equação 6 que pode ser reescrita na forma logarítmica como:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = n[\ln(1 - \alpha)] + \ln A - \frac{Ea}{R}\left(\frac{1}{T}\right) \quad (9)$$



diferenciando a equação 9 com respeito à  $\ln(1-\alpha)$  obtém-se a equação 10 que representa a função de uma reta do tipo  $y=a+bx$  sendo a ordenada o termo  $d[\ln(d\alpha/dt)]/d[\ln(1-\alpha)]$  e a abscissa o termo  $d(1/T)/d[\ln(1-\alpha)]$  :

$$\frac{d\left[\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)\right]}{d[\ln(1-\alpha)]} = n - \frac{Ea}{R} \frac{d\left(\frac{1}{T}\right)}{d[\ln(1-\alpha)]} \quad (10)$$

Portanto, um gráfico de:

$$\frac{d\left[\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)\right]}{d[\ln(1-\alpha)]} \text{ vs } \frac{d\left(\frac{1}{T}\right)}{d[\ln(1-\alpha)]}$$

resulta numa reta onde o coeficiente angular é  $(-Ea/R)$  e o coeficiente linear é  $n$ . A ordem da reação e a Energia de ativação são calculados com uma única curva experimental. Neste método,  $n$  é determinado considerando-se a melhor reta entre os pontos, o que pode gerar uma grande quantidade de valores absolutos, pois várias retas de correlação podem ser obtidas. Como  $n$  é obtido por extrapolação da melhor reta obtida um pequeno erro ao estimar-se o valor do coeficiente angular  $(-Ea/R)$  pode resultar num grande erro do valor de  $n$ . Como resultado, freqüentemente torna-se quase impossível distinguir-se com confiança entre vários mecanismos de reação propostos. Um aperfeiçoamento do método é considerar somente os pontos (na curva do termograma) próximos à região onde a velocidade da reação é máxima, resultando num erro menor para a determinação de  $n$ .

Em 1997 Chang et al<sup>(5)</sup> sugeriram que se diferenciasse a equação 9 com respeito ao  $(1/T)$ , obtendo-se:

$$\frac{d\left[\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)\right]}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = n \frac{d[\ln(1-\alpha)]}{d\left(\frac{1}{T}\right)} - \frac{Ea}{R} \quad (11)$$

Portanto, um gráfico de:

$$\frac{d\left[\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)\right]}{d\left(\frac{1}{T}\right)} \text{ vs } \frac{d[\ln(1-\alpha)]}{d\left(\frac{1}{T}\right)}$$

resulta numa reta onde o coeficiente angular corresponde a  $n$  e o coeficiente linear é  $(-Ea/R)$ . Os valores de  $n$  assim obtidos podem ser considerados mais confiáveis do que os obtidos na determinação anterior. A estimativa dos parâmetros cinéticos pelo método de Freeman e Carroll mostra uma forte dependência da massa da amostra e da taxa de aquecimento <sup>(2)</sup>.

### 1.2.3.2 Método Integral

Doyle<sup>(6,7)</sup>, em 1961 introduziu um procedimento para obter dados cinéticos da curva termogravimétrica, baseados na suposição de que uma simples curva é equivalente a um grande número de curvas isotérmicas. Partindo das equações 1 e 2 e sabendo que o parâmetro acompanhado na termogravimetria é  $\alpha$ , teremos:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A e^{\left(\frac{-Ea}{RT}\right)} f(\alpha) \quad (12)$$

Como, por definição,  $\phi = dT/dt$ , multiplicando a equação 12 por  $dT$  e integrando, teremos:

$$\int_{\alpha_0}^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\phi} \int_{T_0}^T e^{\left(\frac{-Ea}{RT}\right)} dT \quad (13)$$

A integração do termo do lado direito da equação 13 pode ser resolvida substituindo  $x$  por  $u$  sendo  $x = Ea/RT$ , teremos a equação 14. Neste caso  $x_0$  será maior que  $x$ , obtendo-se então:

$$\int_{T_0}^T e^{-u} dT = -\frac{Ea}{R} \int_{x_0}^x \frac{e^{-u}}{u^2} du \quad (14)$$

$$-\frac{Ea}{R} \int_{x_0}^x \frac{e^{-u}}{u^2} du = \frac{Eae^{-u}}{Ru} \Big|_{x_0}^x + \frac{Ea}{R} \int_{x_0}^x \frac{e^{-u}}{u} du \quad (15)$$

$$\int_{\alpha_0}^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{AEa}{\phi R} \left( \frac{e^{-x}}{x} - \int_x^{\infty} \frac{e^{-u}}{u} du \right) - \frac{AEa}{\phi R} \left( \frac{e^{-x_0}}{x_0} - \int_{x_0}^{\infty} \frac{e^{-u}}{u} du \right) \quad (16)$$

A partir das equações (13) e (15) obtem-se a equação 16, na qual o segundo termo é negligenciável se comparado com valores de  $\int_{\alpha_0}^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)}$ , desta forma:

$$\int_{\alpha_0}^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{AEa}{\phi R} \left( \frac{e^{-x}}{x} - \int_x^{\infty} \frac{e^{-u}}{u} du \right) \quad (17)$$

Doyle introduziu a função  $p\left(\frac{Ea}{RT}\right) = \left( \frac{e^{-x}}{x} - \int_x^{\infty} \frac{e^{-u}}{u} du \right)$ , tendo agora:

$$\int_{\alpha_0}^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{AEa}{\phi R} p\left(\frac{Ea}{RT}\right) \quad (18)$$

Utilizando uma tabela de valores de  $e^{-x}$  para uma faixa de valores de  $x$  empiricamente corretos ( $10 \leq (Ea/RT) \leq 30$ ), criando dessa forma uma tabela com valores de parâmetros pertinentes ao cálculo de parâmetros cinéticos. Demonstrando ainda que para  $(Ea/RT) \geq 20$  é observada uma estrita relação entre a equação que descreve o comportamento da amostra e os valores obtidos experimentalmente. Dessa forma:

$$\log p\left(\frac{Ea}{RT}\right) \approx -2,315 - 0,4567 \left(\frac{Ea}{RT}\right) \quad (19)$$

O método de Doyle foi simplificado por Ozawa<sup>(8)</sup> e aplicado à degradação aleatória de polímeros onde a proporção da amostra é definida em termos da fração de ligações que sofreram cisão. Segundo Ozawa  $\alpha$  independe da taxa de aquecimento ou seja:

$$\frac{AEa}{\phi_1 R} p\left(\frac{Ea}{RT_1}\right) = \frac{AEa}{\phi_2 R} p\left(\frac{Ea}{RT_2}\right) = \dots \quad (20)$$

usando a equação (19) teremos a seguinte relação:

$$-\log \phi_1 - 0,4567 \frac{Ea}{RT_1} = -\log \phi_2 - 0,4567 \frac{Ea}{RT_2} = \dots \quad (21)$$

Assim, construindo-se o gráfico de  $\log \phi$  vs  $1/T$ , considerando-se cada valor de  $\alpha$ , obtém-se a  $Ea$  como coeficiente angular da reta.

### 1.3 Espectroscopia de Infravermelho em fase gasosa.

Neste trabalho, a espectroscopia no infravermelho foi utilizada para analisar e caracterizar os produtos gasosos resultantes da degradação térmica dos polímeros estudados.

Quando a radiação do infravermelho atinge uma molécula, a forma de absorção em determinadas regiões de frequência pode ser relacionada com um movimento específico de deformação axial e/ou angular das ligações de grupos específicos da molécula. Dessa forma, examinando o espectro de absorção do IR é possível identificar a espécie molecular. Embora mais seletivo que a Espectroscopia de massa, FTIR é amplamente empregado em análises envolvendo gás, devido à sensibilidade relativamente alta e curto tempo de aquisição do espectro. Para melhorar o desempenho, é recomendável um fluxo baixo do gás de arraste, para aumentar a concentração dos produtos gasosos, enquanto evita reações secundárias na fase gasosa pois diminui o número de choques entre elas<sup>(2)</sup>.

| O espectro de FTIR de fase gasosa é tão importante e sua interpretação é tão fácil quanto o espectro de sólido ou líquido. Em solução, a frequência de uma banda pode mudar se a polaridade do solvente mudar, devido à variação das forças intermoleculares. O vapor pode ser comparado com uma solução não-polar diluída ao extremo, onde as interações são muito fracas ou negligenciáveis. A posição das bandas é alterada conforme o esperado em soluções diluídas infinitamente.|

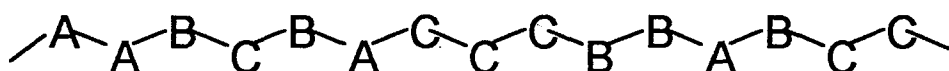
|Quando há mudança de estado físico, as bandas de um espectro mudam suas posições para maior ou menor frequência sendo isso válido para todas as moléculas. Bandas associadas com estiramento, no estado vapor movem-se para frequências maiores, enquanto que bandas associadas à deformação angular movem-se para frequências menores<sup>(9)</sup>.|

### 1.4 Copolímero

Uma macromolécula pode consistir de unidades monoméricas idênticas ou diferentes. Polímeros formados por monômeros idênticos são chamados

homopolímeros; enquanto que compostos poliméricos com unidades monoméricas diferentes são conhecidos como copolímeros <sup>(1)</sup>.

Copolímeros aleatórios (Figura 1) são polimerizados com a mistura de monômeros apropriados. É considerado copolímero, o produto obtido a partir da mistura de monômeros diferentes. Enquanto que se a estrutura conter um único monômero é chamado de homopolímero<sup>(10)</sup>.



**Figura 2:** Copolímero com monômeros distribuídos aleatoriamente.

A síntese de copolímeros é de grande utilidade visto que através desse método é possível alterar propriedades a partir de homopolímeros conhecidos, tais como: rigidez, solubilidade, Tg, estabilidade térmica, etc... Modificações sintéticas, alteram as propriedades e conseqüentemente, o tipo de aplicação<sup>(1)</sup>.

O copolímero utilizado neste trabalho foi o poli(cloreto de vinila-co-acetato de vinila-co 2-hidróxipropil acrilato). Algumas características dos homopolímeros que constituem o copolímero são relacionadas a seguir.

#### 1.4.1 Cloreto de Polivinila (PVC)

Embora a polimerização do cloreto de vinila tenha sido realizada no início de 1872, o polímero permaneceu simplesmente como curiosidade de laboratório por mais de 50 anos. Em termos de toneladas, o PVC é (com polietileno, polipropileno e poliestireno) um dos quatro plásticos mais importantes atualmente em uso. É extensivamente usado na construção civil, no isolamento de cabos, na pavimentação, em embalagens, dutos, etc...

PVC puro é um material rígido com pouca coloração. Apresenta uma temperatura de transição vítrea a 80<sup>0</sup>C e solubilidade muito limitada. Conforme a literatura<sup>(9)</sup>, o PVC é um fraco doador de prótons, e solventes efetivos são aceptores de prótons. Desta forma o PVC é solúvel sob aquecimento em solventes contendo oxigênio, tais como éteres (dioxano, THF); cetonas (ciclohexanona, metil isobutil cetona) e compostos nitrogenados. É também

solúvel em solventes clorados com parâmetros de solubilidade similares, como o dicloro de etileno.

Quimicamente o PVC é um material bastante inerte, tem excelente durabilidade à presença de água e grande resistência à corrosão, sendo amplamente utilizado em diversos acessórios de construção. O PVC não é afetado por ácidos, bases e soluções aquosas e até mesmo agentes oxidantes como ácidos nítrico e crômico, tem pouco efeito. Ele possui uma estabilidade relativamente baixa a luz e calor, se comparada com outros polímeros. A exposição a temperaturas acima de 70°C e/ou luz ultravioleta tem numerosos efeitos nas propriedades do polímero. Normalmente, a primeira manifestação física de degradação é a mudança na coloração. Inicialmente o polímero tem uma coloração fraca, ao sofrer aquecimento torna-se, em seqüência, amarelo, laranja, marrom e preto. A continuidade do aquecimento causa a deteriorização geral das propriedades mecânicas e elétricas. O sucesso comercial do PVC tem sido muito grande também devido à descoberta de plasticizantes, que ao serem incorporados, aliviam o efeito da degradação e possibilitam a fabricação de materiais de interesse tecnológico<sup>(10)</sup>.

#### **1.4.2 Acetato de Poliviníla (PVA)**

A primeira produção comercial do PVA foi na Alemanha em 1920. Apresenta uma temperatura de transição vítrea de 28°C. O PVA é amplamente usado como adesivo e como vedante ou impermeabilizante (em superfícies sólidas).

O PVA é solúvel em grande parte dos solventes, como em hidrocarbonetos aromáticos (benzeno, tolueno) sob aquecimento; em hidrocarbonetos clorados (tetracloreto de carbono, clorofórmio); álcoois de baixo peso molecular (metanol e etanol); ésteres e cetonas. O polímero é resistente a óleos e graxas<sup>(10)</sup>.

#### **1.4.3 Acrilatos**

O menor membro da série é o poli(acrilato de metila), com propriedades térmicas bastante baixas e sensibilidade a água, o que restringe sua aplicação.

Etil e butil acrilatos são usados mais freqüentemente em poliacrilatos comerciais. Atualmente uma grande quantidade de copolímeros é encontrada comercialmente como, por exemplo, um etil ou butil acrilato com um alcóxiacrilato tal como metóxietyl e etóxietyl acrilatos. A proporção e distribuição ao longo da cadeia fornece ao polímero melhores características térmicas.

Um exemplo de poliacrilato é o ácido poliacrílico. Por ser solúvel em água é bastante utilizado na indústria têxtil para a pigmentação. O ácido poliacrílico e seus sais são materiais rígidos, quebradiços e transparente, bem como o polimethacrilato de metila (PMMA), outro que se destaca entre os poliacrilatos, com a  $T_g$  em  $105^\circ\text{C}$  apresenta boa estabilidade térmica, ocorrendo uma depolimerização entre  $350$  e  $400^\circ\text{C}$  <sup>(10)</sup>.

## 1.5 Revisão bibliográfica

O estudo da degradação térmica de polímeros desperta interesse sob vários pontos de vista, isto é, mudanças em propriedades que modifiquem seu comportamento sob determinado ambiente, caracterização qualitativa e quantitativa dos gases liberados na atmosfera pela incineração de lixos plásticos e outras.

O emprego de termoanalisadores acoplados a técnicas de caracterização de materiais (MS, FTIR, GC, HPLC) <sup>(11-15)</sup> é o procedimento mais comum de realizar esse tipo de pesquisa.

Diversos métodos cinéticos foram desenvolvidos com o propósito de criar modelos que descrevessem o mesmo comportamento observado experimentalmente. Um dos primeiros métodos desenvolvidos foi o de Freeman-Carroll <sup>(4)</sup> tratado com um método diferencial é amplamente empregado em estudos afins, porém várias críticas foram feitas e correções propostas <sup>(16,17)</sup>. Outro método bastante utilizado é o método de Ozawa <sup>(8)</sup>, esse porém tratado com método integral e baseia-se no método desenvolvido por Doyle <sup>(6,7)</sup>. Além desses muitos outros também são empregados como métodos isotérmicos e métodos que tratam de dados de DSC, porém com menos freqüência devido a sua complexidade.

Empregando tais ferramentas foi possível caminhar consideravelmente no sentido de conhecer o comportamento térmico de polímeros em geral (polímeros, copolímeros<sup>(18,19)</sup>, blendas<sup>(20, 21)</sup>, géis e polímeros com sais metálicos<sup>(22,23)</sup>).

Um dos polímeros mais estudado bem como um dos mais utilizados é o PVC. Seu termograma apresenta duas etapas de degradação<sup>(24-26)</sup>, sendo que na primeira etapa ocorrem dois mecanismos distintos.

O primeiro mecanismo apresenta máxima velocidade de degradação em 287°C<sup>(27)</sup> e refere-se a eliminação de HCl e benzeno<sup>(28)</sup>. O segundo mecanismo ocorre com velocidade máxima de degradação em 322°C e apesar de HCl ainda ser eliminado, benzeno já não é mais produzido, ocorrendo sim a formação de ligações cruzadas entre as cadeias<sup>(29)</sup>.

A segunda etapa de degradação do PVC possui a velocidade de máxima velocidade de decomposição em 456°C e devido à complexidade do sistema é pouco discutida.

Na primeira etapa de degradação foram identificados como produtos da degradação do PVC, principalmente HCl e benzeno, mas também compostos aromáticos substituídos ou de vários anéis (naftaleno, antraceno), compostos alifáticos (alcanos, alcenos e cicloalcanos) além de hidrocarbonetos clorados porém em baixas concentrações<sup>(30,25)</sup>. Como resíduo sólido foram identificadas estruturas de diferentes tamanhos de cadeia com ramificações resultantes de ligações cruzadas formadas durante a degradação e com muitas insaturações de diferentes extensões na conjugação e até duplas acumuladas<sup>(31)</sup>.

Um dos mecanismos mais propostos para a eliminação de HCl é a formação do radical cloro que captura um hidrogênio próximo<sup>(32)</sup>.

Já para a formação de benzeno muitos sugerem uma reação Diels-Alder<sup>(25, 33)</sup> entre cadeias diferentes, ou ainda a ciclização da própria cadeia<sup>(30)</sup>. Estudos sobre a influência da taticidade<sup>(34,35)</sup> e o efeito autocatalítico da reação de eliminação de HCl<sup>(36)</sup> também são pertinentes.

A segunda etapa de degradação parte, como já citado, de um sistema bastante complexo, sendo essa afirmação endossada pela desproporção de



átomos de carbono e hidrogênio (número de átomos de carbono maior que o número de átomos de hidrogênio)<sup>(37,30)</sup> somada a formação de metano como produto gasoso indicando se tratar de um mecanismo complicado com formação de vários intermediários<sup>(24)</sup>.

A Tabela 1 apresenta diversos valores de parâmetros cinéticos obtidos com a aplicação de diferentes métodos e diferentes condições experimentais.

**Tabela 1:** Valores de parâmetros cinéticos obtidos a partir de diferentes métodos e diferentes condições experimentais para o PVC, obtidos na literatura.

atmosfera	$\phi$ (°C/min)	$T_{max}$ (°C)	$E_a$ (kJ/mol)	n	Ref.
N <sub>2</sub>	10	287	198	1,04	(23)
		322	143	1,15	
		456	243	1,58	
N <sub>2</sub>	1, 5, 10 e 20	---	200	0,98	(34)
		---	153	1,10	
		---	243	1,55	
N <sub>2</sub>	5, 10, 15 e 20	1ª etapa	130	1,00	(37)
N <sub>2</sub>	5, 10, 20 e 50	---	136,8	0,46	(38)
		---	146,5	1,54	
		---	239,1	1,62	

Outro polímero vastamente utilizado é o PVA. Apresenta como no caso do PVC, sua degradação térmica ocorrendo em dois estágios<sup>(39,40)</sup>, a primeira refere-se principalmente a eliminação de ácido acético pela desacetilação da cadeia<sup>(41)</sup> e pequenas quantidades de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos e compostos contendo oxigênio, como por exemplo cetonas<sup>(39)</sup>. Já a segunda a segunda etapa de degradação é pouco discutida na literatura.

Tratamentos cinéticos baseado em dados obtidos em condições experimentais semelhantes a desse trabalho apresentam valores de  $E_a$  por volta de 170kJ/mol e 220kJ/mol<sup>(42)</sup> para a primeira e segunda etapa, respectivamente.

Da mesma forma a degradação térmica de poliacrilatos é amplamente explorada destacando-se o PMMA e o ácido polimetacrílico.

A maior parte dos acrilatos se degradam em duas etapas<sup>(13)</sup>. Os mecanismos dependem muito do grupo acrilato em questão por exemplo, o PMMA degrada-se eliminando principalmente H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> e CO, forma também

hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos<sup>(41)</sup> bem como uma possível despolimerização<sup>(39)</sup>. Já o ácido polimetacrílico degrada-se formando ácido fórmico, CO<sub>2</sub>, anidrido entre outros.

## 1.6 Objetivos

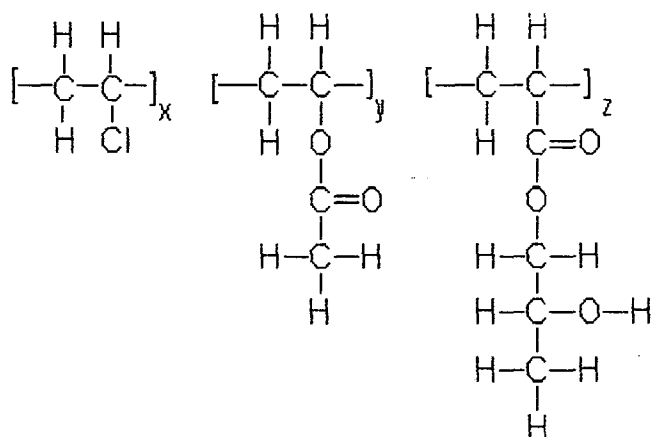
O principal objetivo do trabalho é obter informações da estabilidade térmica e mecanismos de degradação do copolímero e seus homopolímeros, utilizando técnicas de análise térmica e espectroscopia no infravermelho, bem como a aplicação dos métodos de Freeman-Carroll e de Ozawa aos dados das curvas termogravimétricas obtendo valores de Energia de ativação e ordem de reação.

## CAPÍTULO II

### PARTE EXPERIMENTAL

#### 2.1 Materiais

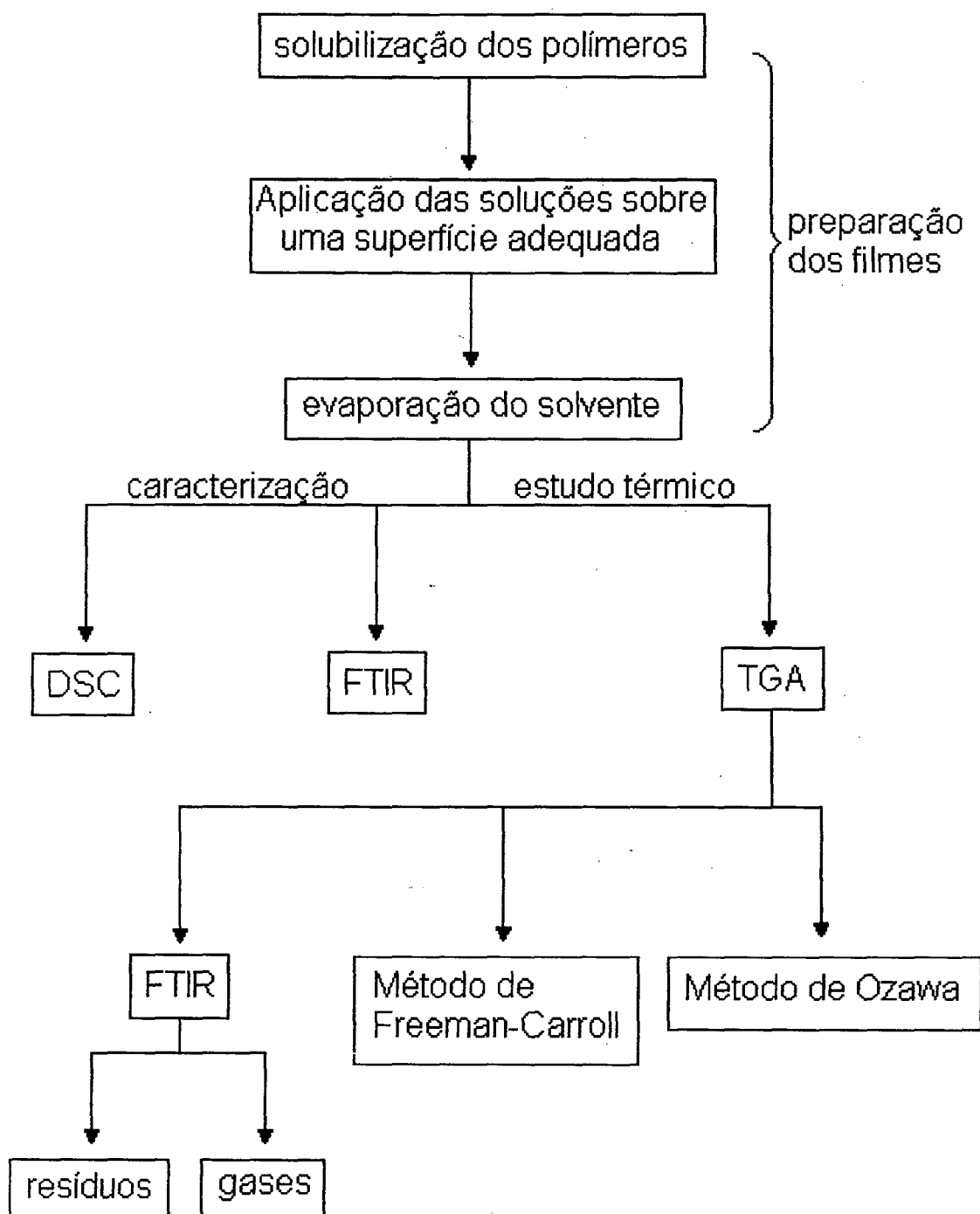
Os polímeros utilizados neste trabalho (copolímero, PVC e PVA) são da marca Aldrich e foram empregados sem purificação prévia. O copolímero (Figura 3) de  $M_n=33000\text{g/mol}$ , possui uma  $T_g$  em  $70^\circ\text{C}$  e sua composição é de  $x=81\%$ ,  $y=4\%$  e  $z=15\%$  (porcentagem em massa). O PVC de  $M_n=160000\text{g/mol}$  e  $T_g=72^\circ\text{C}$  enquanto que o PVA de  $M_w=63000\text{g/mol}$  apresenta uma  $T_g$  em  $28^\circ\text{C}$ . Foi utilizado ciclohexanona (P.A.) para solubilizar o PVC, enquanto que o PVA e o copolímeros foram solubilizados em clorofórmio (P.A., Vetec Química Fina Ltda). O gás de arraste utilizado tanto na obtenção dos termogramas quanto na obtenção dos espectros no infravermelho foi  $\text{N}_2$  (99,9% de pureza, White Martins).



**Figura 3:** Representação estrutural plana dos monômeros que constituem o copolímero.

#### 2.2 Métodos

Os métodos empregados para o estudo térmico do copolímero e seus homopolímeros estão apresentados em forma de fluxograma na Figura 4.



**Figura 4:** Fluxograma dos processos empregado no estudo da estabilidade térmica do PVC, PVA e do Copolímero.

### 2.2.1 Preparação dos filmes

Os polímeros foram solubilizados e filmes foram preparados com o intuito de tornar essa forma padrão para fins de estudo visto que os polímeros são obtidos de diferentes formas apresentando áreas e espessuras diferentes. Como exemplo podemos citar o PVC que é obtido a partir de uma suspensão (precipitação) enquanto que o PVA é na forma de pelotas.

Aproximadamente 1,0g do polímero foi dissolvido em 15mL de solvente (clorofórmio para o copolímero e o PVA e ciclohexanona para o PVC) em um béquer fechado. Após um mínimo de 12 horas sob agitação, a solução foi espalhada numa placa de Petry, para evaporação do solvente por um período de 24 horas. Após esse prazo retirou-se o filme da placa e secou-se em estufa a vácuo por 48 horas a 40°C. Quando observado uma perda de massa muito grande, através de TGA, repetiu-se o procedimento de evaporação do solvente na estufa.

### 2.2.2 Caracterização dos filmes poliméricos

Visto que os polímeros em questão apresentam uma estrutura amorfa, os filmes foram caracterizados a partir da Tg, obtida através da técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) realizado em um aparelho marca Shimadzu mod. DSC-50, com um fluxo de N<sub>2</sub> de 50mL/min, taxa de aquecimento de 10°C/min, porta-amostra de alumínio (sistema fechado) com massas de aproximadamente 5mg, usando-se uma porta-amostra de mesmo material como referência. Quando necessário, baixou-se a temperatura do sistema usando N<sub>2</sub> líquido.

Os espectros dos filmes poliméricos obtidos na região do infravermelho foram realizados em um aparelho Perkin-Elmer mod. PC-16, resolução de 4cm<sup>-1</sup> e porta amostra adequado.

### 2.2.3 Análise Térmica

A degradação térmica do copolímero e homopolímeros foi estudada por termogravimétrica (TG). As análises foram realizadas em um aparelho Shimadzu mod. TGA-50, porta-amostra de platina, fluxo de N<sub>2</sub> de 50mL/min, taxas de

aquecimento de 5, 10, 20 e 40°C/min da temperatura ambiente ( $\cong 25^\circ\text{C}$ ) até 600°C com aquisição de ponto a cada três segundos. Não foram realizados experimentos com o 2-Hidróxiopropil poliacrilato devido à indisponibilidade deste.

#### **2.2.4 Parâmetros cinéticos de degradação térmica.**

A aplicação do método de Freeman-Carroll aos dados obtidos nas curvas termogravimétricas requer o cálculo de diversas derivadas. Essas derivadas foram obtidas graficamente com o auxílio de programas computacionais (software). Os coeficientes angular e linear e o coeficiente de correlação de gráficos lineares foram obtidos através de ferramentas para regressão linear do próprio programa.

Por sua vez o método de Ozawa foi aplicado as curvas termogravimétricas através de um software fornecido pelo próprio fabricante do termoanalisador utilizado. Para tal foram primeiramente estabelecidos os pontos inicial (100%) e final (0%). Dentro desta faixa, foram escolhidos dez pontos equidistantes. Assim, são obtidos valores de  $E_a$  para cada fração de massa escolhida e um valor médio referente ao processo é calculado.

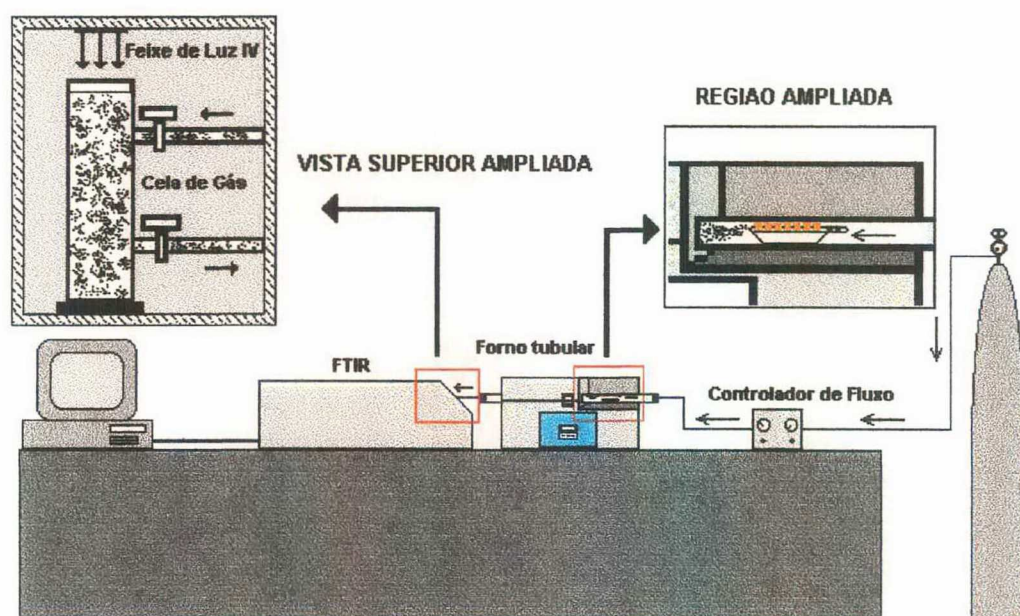
#### **2.2.5 Análise espectroscópica de Infravermelho.**

Os espectros de infravermelho dos filmes, resíduos e produtos gasosos foram obtidos em um aparelho de FTIR marca Perkin Elmer, mod. 16-PC e resolução de  $4\text{cm}^{-1}$ .

¶ Para a análise do resíduo sólido da degradação, amostras dos filmes foram acomodadas em uma porta-amostra de cerâmica e submetidas ao aquecimento em um forno tubular Lindberg/Blue mod.TF55035A, com taxa de aquecimento de 10°C/min, a partir da temperatura ambiente até temperaturas pré-estabelecidas conforme as curvas termogravimétricas de cada sistema. Por exemplo, para o PVA a curva termogravimétrica mostra dois estágios de degradação, os pontos de interesse são: o patamar de perda de massa entre o primeiro e segundo estágios e ao final do segundo estágio comparando cada qual com o anterior sendo o primeiro espectro do PVA sem degradação. ¶ Devido ao vasto estudo da degradação térmica do PVC e do PVA o procedimento descrito acima é suficiente para sua investigação, já no caso do copolímero obteve-se

acima é suficiente para sua investigação, já no caso do copolímero obteve-se resíduos em diversos pontos da curva termogravimétrica pela necessidade de melhor análise deste sistema. Os resíduos foram analisados em pastilha de KBr ou em placas de silício quando possível./

Os infravermelhos dos produtos voláteis foram obtidos a partir do sistema representado na Figura 5.



**Figura 5:** Ilustração do sistema para obtenção de espectros de IV de produtos gasosos.

O sistema consiste de um forno tubular Lindberg/Blue mod. TF55035A conectado por uma linha de gás a uma cela cilíndrica de 10cm de comprimento, 3,2cm de diâmetro e janelas de KBr. Essa por sua vez é aquecida (100°C) com uma cinta térmica e acomodada num espectrofotômetro de FTIR conectado a um computador. A quantidade de gás de arraste que passa pelo sistema é de 30mL/min durante as faixas de temperatura de perda de massa e de 100mL/min, com temperatura constante por 5 minutos, entre as etapas de degradação para a eliminação de gases produzidos na etapa anterior, sendo esses valores obtidos por um controlador de fluxo Shimadzu mod.TC-40 conectado a linha de gás entre o cilindro e o forno.

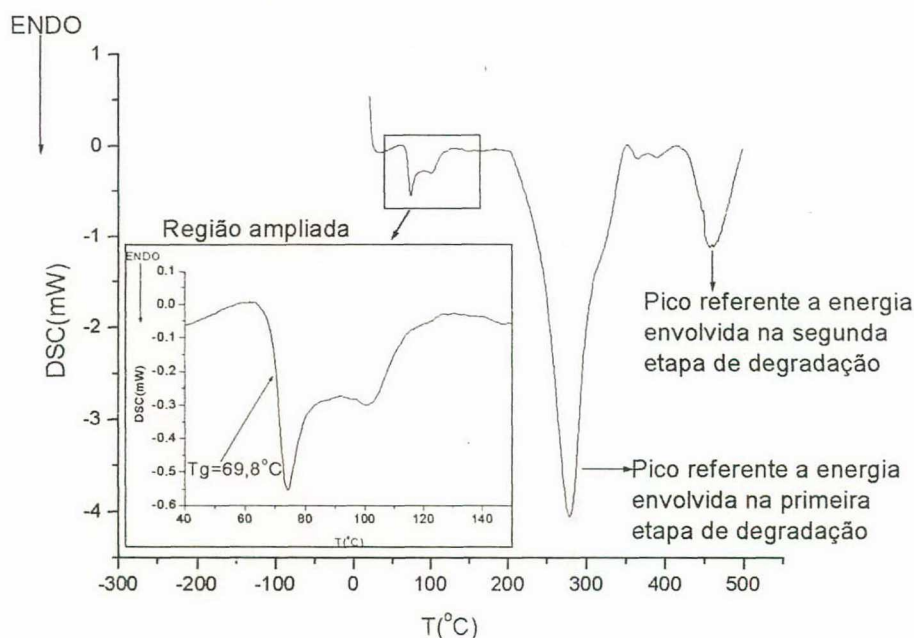
## CAPITULO III

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Caracterização dos filmes poliméricos

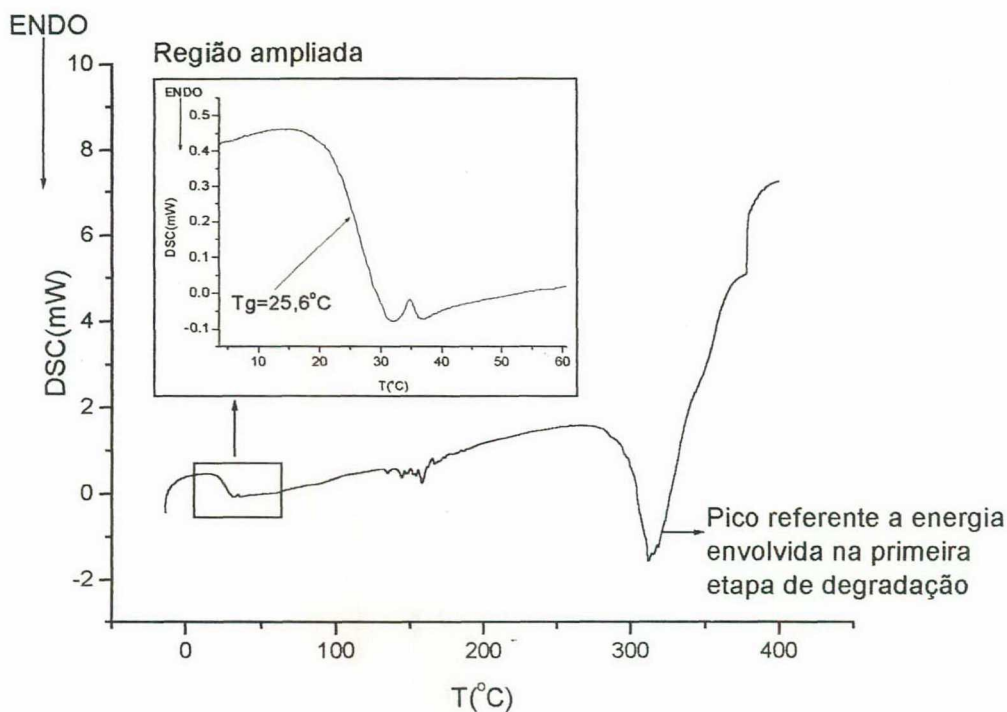
##### 3.1.1 Caracterização dos filmes poliméricos pela temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) através da técnica de Calorimetria exploratória diferencial (DSC).

Os termogramas obtidos através da técnica de DSC do copolímero e seus homopolímeros são apresentados nas Figuras 6, 7 e 8. Os valores das temperaturas de transição do PVC, PVA e do copolímero foram  $69,8^\circ\text{C}$ ,  $25,6^\circ\text{C}$  e  $70,6^\circ\text{C}$  respectivamente. Esses valores são bastante próximos aos valores fornecidos pelo fabricante (Aldrich) que associada aos espectros no infravermelho indicam tratar-se dos polímeros em questão.

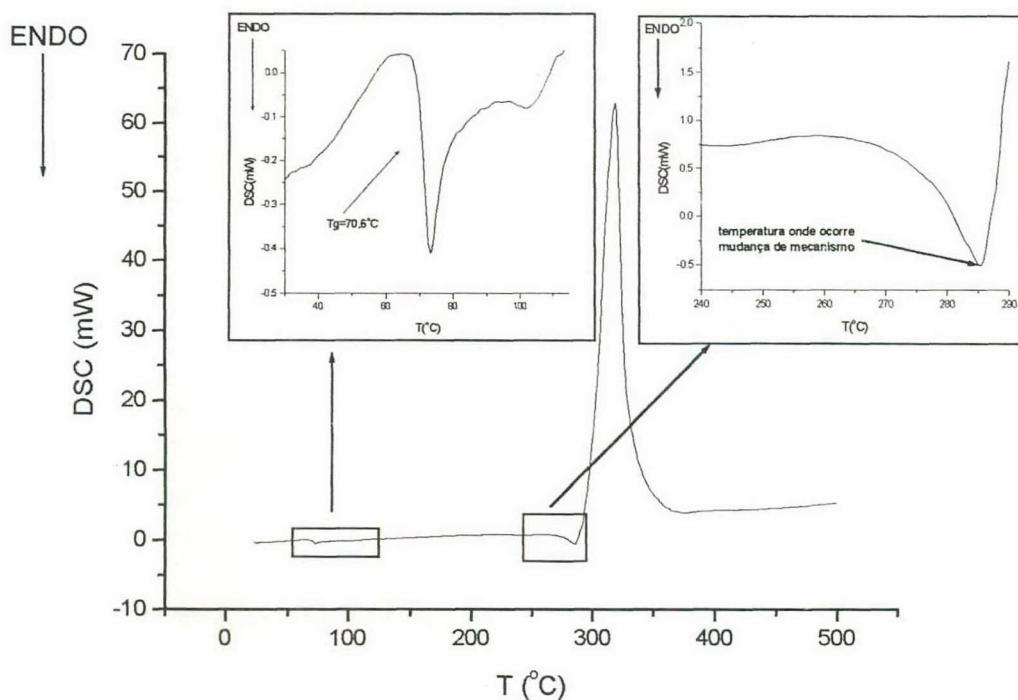


**Figura 6:** Termograma obtido através da técnica de DSC do filme de PVC em atmosfera de  $\text{N}_2$ .





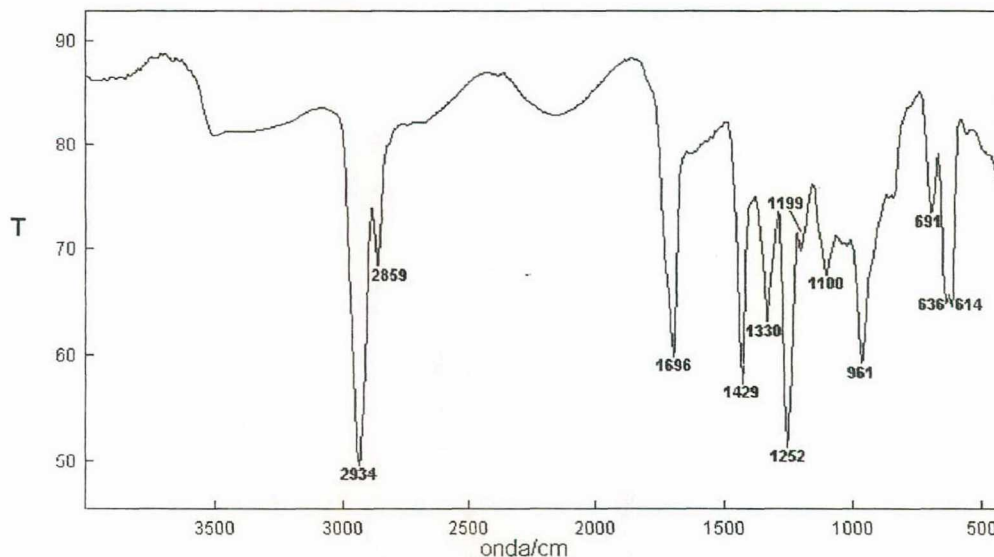
**Figura 7:** Termograma obtido através da técnica de DSC do filme de PVA em atmosfera de N<sub>2</sub>.



**Figura 8:** Termograma obtido através da técnica de DSC do filme de copolímero em atmosfera de N<sub>2</sub>.

### 3.1.2 Caracterização dos filmes poliméricos através de espectroscopia no Infravermelho.

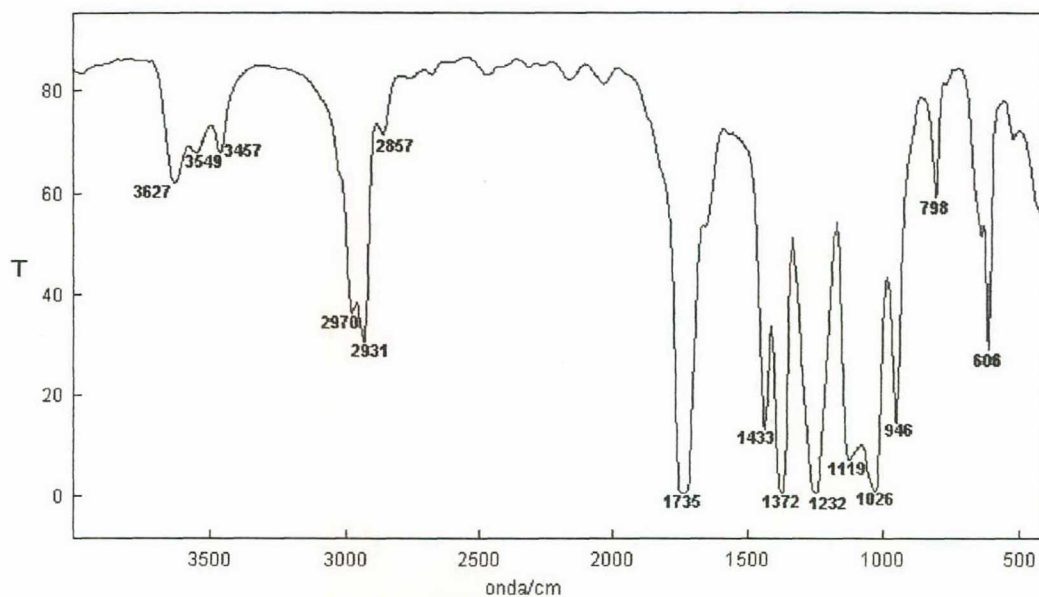
Os espectros dos filmes poliméricos obtidos na região do infravermelho são apresentadas nas Figuras 9,10 e 11 enquanto que as atribuições as bandas são apresentadas nas tabelas 2, 3 e 4. Além disso os espectros foram comparados com espectros de referência(Aldrich).



**Figura 9:** Espectro no infravermelho obtido a partir do filme de PVC.

**Tabela 2:** Atribuição às bandas do espectro na região do Infravermelho do filme de PVC.

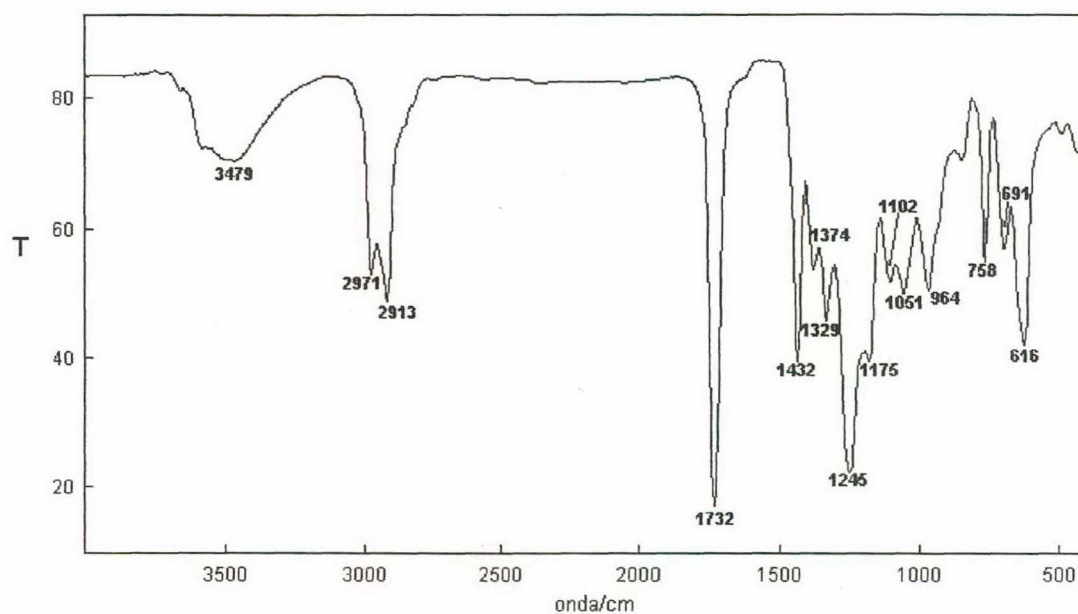
2934	-CH ( $\nu_s$ ) <sup>(30,45)</sup>
2859	-CH <sub>2</sub> ( $\nu_{as}$ ) <sup>(30,45)</sup>
1696	Solvente (ciclo-hexanona) <sup>(46)</sup>
1429	-CH <sub>2</sub> ( $\delta_s$ ) <sup>(30,45)</sup>
1330	-CH do grupo CHCl ( $\delta_s$ ) <sup>(30,45)</sup>
1252	-CH do grupo CHCl ( $\delta_{as}$ ) <sup>(30,45)</sup>
1199	Solvente (ciclo-hexanona) <sup>(46)</sup>
1100	C-C ( $\nu$ ) <sup>(30,45)</sup>
961	-CH <sub>2</sub> (rocking) <sup>(30,45)</sup>
691	C-Cl ( $\nu$ ) (cadeia isotática) <sup>(30,45)</sup>
636	C-Cl ( $\nu$ ) (cadeia sindiotática) <sup>(30,45)</sup>
614	C-Cl ( $\nu$ ) (cadeia sindiotática) <sup>(30,45)</sup>



**Figura 10:** Espectro no infravermelho obtido a partir do filme de PVA.

**Tabela 3:** Atribuição às bandas do espectro na região do Infravermelho do filme de PVA.

3627	Resíduo de ac. carbox. <sup>(46)</sup>
3549	Resíduo de ac. carbox. <sup>(46)</sup>
3457	-C=O (2x $\nu$ ) <sup>(47)</sup>
2970	-CH <sub>3</sub> ( $\nu_{as}$ ) <sup>(48)</sup>
2931	-CH ( $\nu_s$ ) <sup>(48)</sup>
2857	-CH <sub>2</sub> ( $\nu_{as}$ ) <sup>(48)</sup>
1735	-C=O ( $\nu$ ) <sup>(48)</sup>
1433	-CH <sub>2</sub> ( $\delta_s$ ) <sup>(30,45)</sup>
1372	OCO-CH <sub>3</sub> ( $\delta_s$ ) <sup>(46)</sup>
1232	C-O-C=O ( $\nu_{as}$ ) <sup>(47)</sup>
1119	Resíduo de ac. Carbox. <sup>(46)</sup>
1026	C-O-C=O ( $\nu_s$ ) <sup>(47)</sup>
946	-CH <sub>2</sub> (rocking) <sup>(30,45)</sup>
798	Solvente (CHCl <sub>3</sub> ) <sup>(46)</sup>
606	-C=O ( $\gamma$ ) <sup>(47)</sup>



**Figura 11:** Espectro no infravermelho obtido a partir do filme de copolímero.

**Tabela 4:** Atribuição às bandas do espectro na região do Infravermelho do filme de Copolímero.

3479	-OH ( $\nu$ ) <sup>(48)</sup>
2971	-CH <sub>3</sub> ( $\nu_{as}$ ) <sup>(48)</sup>
2913	-CH ( $\nu_s$ ) e -CH <sub>2</sub> ( $\nu_{as}$ ) <sup>(48)</sup>
1732	-C=O ( $\nu$ ) <sup>(48)</sup>
1432	-CH <sub>2</sub> ( $\delta_s$ ) <sup>(30,45)</sup>
1374	-OH ( $\delta$ ) <sup>(48)</sup>
1329	-CH do grupo CHCl ( $\delta_s$ ) <sup>(30,45)</sup>
1245	-CH do grupo CHCl ( $\delta_{as}$ ) <sup>(30,45)</sup>
1175	-OH ( $\delta$ ) <sup>(45)</sup>
1102	C-C ( $\nu$ ) <sup>(30,45)</sup>
1051	C-O-C=O ( $\nu_s$ ) <sup>(47)</sup>
964	-CH <sub>2</sub> (rocking) <sup>(30,45)</sup>
837	C <sub>3</sub> O ( $\nu$ do esqueleto) <sup>(46)</sup>
758	Solvente (CHCl <sub>3</sub> ) <sup>(46)</sup>
691	C-Cl ( $\nu$ ) (cadeia isotática) <sup>(30,45)</sup>
616	C-Cl ( $\nu$ ) (cadeia sindiotática) <sup>(30,45)</sup>

### 3.2 Análise Térmica do copolímero e seus homopolímeros.

As curvas termogravimétricas, além de fornecerem as  $T_{max}$ , determinam a faixa de temperatura na qual ocorre a degradação e a porcentagem de perda de massa em cada etapa. A partir dessas informações é definido a que temperaturas

os espectros serão obtidos, tanto para o resíduo quanto para os produtos gasosos.

Conhecendo os principais produtos gasosos formados é possível calcular estequiometricamente a porcentagem de massa perdida naquela etapa e comparar com o valor obtido experimentalmente. Entretanto, os resíduos de degradação dos polímeros obtidos após a primeira etapa e os produtos gasosos de degradação da segunda etapa são bastante complexos e difíceis de serem caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho, impossibilitando assim, o cálculo estequiométrico da porcentagem de perda de massa para a segunda etapa de degradação de todos os sistemas.

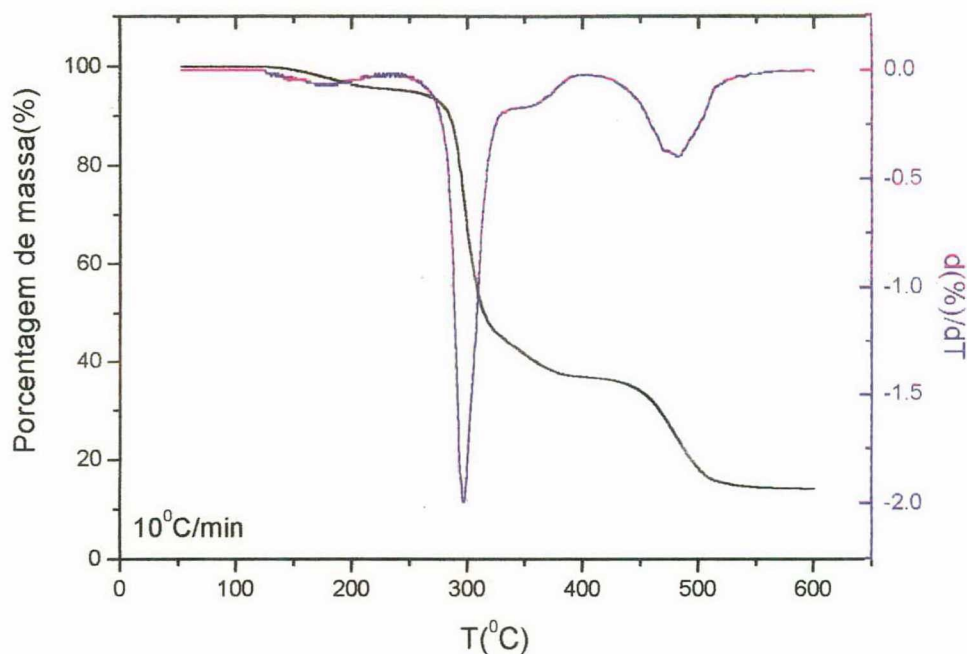
Além disso, os métodos empregados para a obtenção dos parâmetros cinéticos tratam os dados fornecidos pela análise termogravimétrica.

### **3.2.1 Análise Termogravimétrica do PVC.**

As curvas termogravimétricas do filme de PVC, obtidas a diferentes taxas de aquecimento são apresentadas na Figura 12. São observadas duas etapas de degradação distintas, com perda de massa de aproximadamente 61% (1ª etapa) e 23% (2ª etapa). Para este sistema, foi observado que após as duas etapas de degradação citadas acima, 16% da massa inicial permaneceu como resíduo. Os espectros na região do infravermelho dos produtos gasosos da primeira etapa foram caracterizados e constatou-se a formação majoritária de HCl. Dessa forma, a primeira etapa de degradação corresponde a uma perda de massa estequiométrica de 58,4% sendo a porcentagem restante atribuída à formação de compostos aromáticos e alílicos principalmente benzeno<sup>(25)</sup>.

Conforme observado na derivada da curva termogravimétrica do PVC (Figura 12) as duas principais etapas de degradação correspondem a dois picos bem definidos, porém ao final da primeira etapa é possível observar um pequeno ombro. Trata-se na verdade de duas etapas consecutivas e em determinada faixa de temperatura, concomitantes. A formação desse ombro indica uma mudança no mecanismo de degradação, pois de maneira geral as diferentes etapas estão associadas a diferentes mecanismos. O pico alargado entre 100 e 220°C refere-se a volatilização do solvente (ciclohexanona) como pode ser observado nos

primeiros espectros dos produtos gasosos referente a primeira etapa de degradação do PVC, desaparecendo nos espectros seguintes.



**Figura 12:** Curva termogravimétrica e sua respectiva derivada do PVC obtidos através de análise termogravimétrica com taxa de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  em  $\text{N}_2$ .

As temperaturas de máxima velocidade de degradação são obtidas a partir da derivada da curva termogravimétrica (DTG), visto que esse parâmetro corresponde a pontos de inflexão nas curvas termogravimétricas, geralmente difíceis de serem determinados com segurança. Por outro lado, os pontos de inflexão das curvas termoanalíticas aparecem como um máximo no pico das curvas de DTG sendo dessa forma facilmente caracterizados. Os valores das  $T_{\text{max}}$ ,  $T_{\text{inicial}}$  e  $T_{\text{final}}$  de cada etapa de degradação do PVC a diferentes taxas de aquecimento são mostrados nas Tabelas 5 e 6.

**Tabela 5:** Temperaturas inicial, final e de máxima velocidade de degradação da primeira etapa de degradação do PVC.

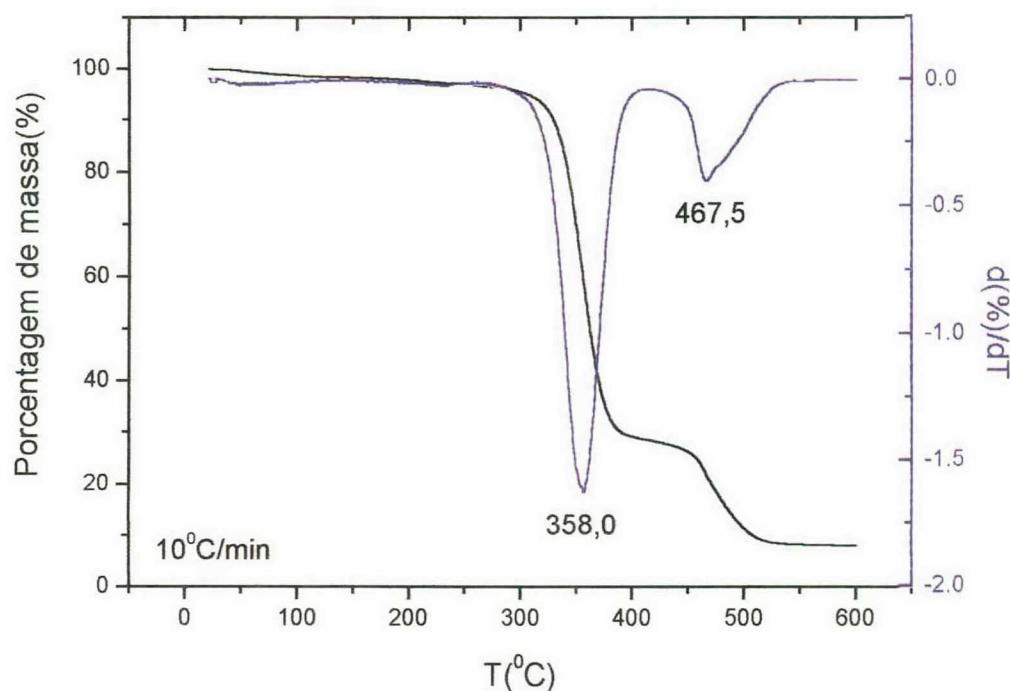
$\Phi$ ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )	$T_{\text{inicial}}$	$T_{\text{final}}$	$T_{\text{max}}$
5	234	382	286
10	244	396	296
20	253	415	326
40	255	426	336

**Tabela 6:** Temperaturas inicial, final e de máxima velocidade de degradação da segunda etapa de degradação do PVC.

$\Phi$ ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )	$T_{\text{inicial}}$	$T_{\text{final}}$	$T_{\text{max}}$
5	409	539	454
10	416	557	484
20	420	565	498
40	426	594	503

### 3.2.2 Análise Termogravimétrica do PVA.

O PVA decompõe-se em duas etapas bem definidas (Figura 13), sofrendo uma perda de 70% e 21% para a primeira e segunda etapa de degradação, respectivamente sendo o resíduo de 9%. O valor estequiométrico de perda de massa, considerando a caracterização de ácido acético como produto gasoso da primeira etapa de degradação do PVA através dos espectros na região do infravermelho, foi de 69,8% o que demonstra uma forte correlação entre os valores, sugerindo a presença de apenas um mecanismo para a etapa em questão, apoiado na simetria do pico.



**Figura 13:** Curva termogravimétrica e sua respectiva derivada do PVA obtidos através de análise termogravimétrica com taxa de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  em  $\text{N}_2$ .

Nas tabelas 7 e 8 são apresentadas as temperaturas iniciais, finais e de máxima velocidade de degradação obtidas a partir das curvas de DTG referentes à degradação do PVA com diferentes taxas de aquecimento.

**Tabela 7:** Temperaturas inicial, final e de máxima velocidade de degradação da primeira etapa de degradação do PVA.

$\Phi$ ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )	$T_{\text{inicial}}$	$T_{\text{final}}$	$T_{\text{max}}$
5	271	397	342
10	281	405	358
20	294	416	371
40	311	431	385

**Tabela 8:** Temperaturas inicial, final e de máxima velocidade de degradação da segunda etapa de degradação do PVA.

$\Phi$ ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )	$T_{\text{inicial}}$	$T_{\text{final}}$	$T_{\text{max}}$
5	420	520	450
10	428	543	467
20	430	556	478
40	444	563	485

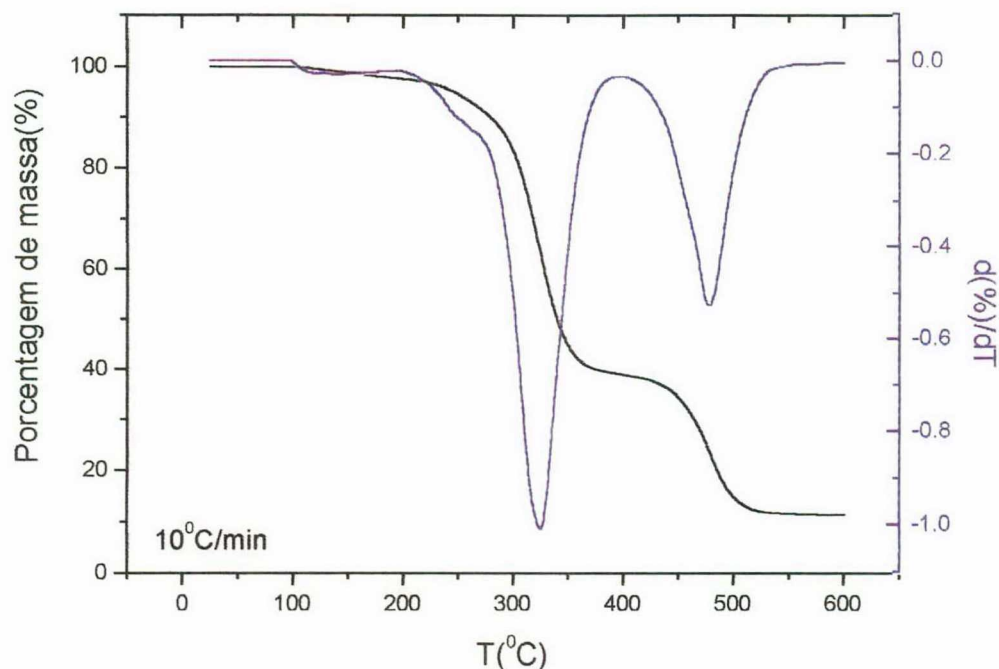
### 3.2.3 Análise Termogravimétrica do Copolímero.

A curva termogravimétrica do copolímero é apresentada na Figura 14. Observa-se que aparentemente sua degradação ocorre em duas etapas onde a primeira corresponde a uma perda de massa de 60,5% e a segunda de 28,0% enquanto que o resíduo foi de 11,5%. Recorrendo a curva de DTG (mesma figura), a primeira etapa trata-se na verdade de duas etapas como no caso do PVC, consecutivas e, em determinada faixa de temperatura, simultâneas, caracterizando possivelmente uma mudança de mecanismo de degradação, onde o pico referente ao primeiro mecanismo é encoberto pelo segundo, esse por sua vez mais definido e intenso devido à perda de massa correspondente ser maior.

Através dos espectros no infravermelho dos produtos gasosos da primeira etapa de degradação do copolímero constatou-se inicialmente a formação de propan-2-ol e em seguida HCl, ácido acético e dióxido de carbono. O que resulta numa perda percentual de massa, calculada estequiometricamente, de 62,0%, ou seja, maior que o valor experimental, sugerindo a presença de grupos ligados à cadeia principal remanescentes após a primeira etapa de degradação do



copolímero ou ainda a formação de produtos com ponto de ebulição acima da temperatura em questão.



**Figura 14:** Curva termogravimétrica e sua respectiva derivada do copolímero obtidos através de análise termogravimétrica com taxa de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  em  $\text{N}_2$ .

As tabelas 9 e 10 apresentam as temperaturas iniciais, finais e de máxima velocidade de degradação obtidas a partir das curvas de DTG referentes à degradação do copolímero com diferentes taxas de aquecimento.

**Tabela 9:** Temperaturas inicial, final e de máxima velocidade de degradação da primeira etapa de degradação do Copolímero.

$\Phi$ ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )	$T_{\text{inicial}}$	$T_{\text{final}}$	$T_{\text{max}}$
5	211	367	302
10	211	392	324
20	211	405	342
40	233	420	359

**Tabela 10:** Temperaturas inicial, final e de máxima velocidade de degradação da segunda etapa de degradação do Copolímero.

$\Phi$ (°C/min)	$T_{\text{inicial}}$	$T_{\text{final}}$	$T_{\text{max}}$
5	395	511	458
10	403	530	478
20	423	545	491
40	430	565	510

### 3.3 Caracterização dos produtos formados na degradação térmica através da técnica de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier.

Antes de iniciarmos a caracterização e discussão dos espectros no infravermelho é necessário ressaltar algumas observações em relação às condições que os experimentos foram realizados. Os espectros dos produtos gasosos referentes à segunda etapa dos três sistemas apresentam grande dificuldade de caracterização visto que diversos produtos são formados nessa etapa<sup>(24)</sup> resultando em varias bandas de baixa intensidade por toda região do espectro.

Além disso, bandas referentes a dióxido e monóxido de carbono são bem claras nos espectros referentes à segunda etapa de degradação, com centro em 2350 e 2143 $\text{cm}^{-1}$  respectivamente. Entretanto as bandas referentes à deformação axial ou angular de grupos presentes nos polímeros contendo oxigênio não aparecem mais a essa temperatura. Por isso foram obtidos espectros sem amostra no forno e as bandas citadas acima apareceram em temperaturas maiores que 400°C. Dessa forma, sugere-se que a presença de dióxido e monóxido de carbono é proveniente da queima de resíduos oriundos da degradação de outros materiais, adsorvidos no tubo do forno.

Outro ponto importante a ser destacado é a aparência do resíduo. Resíduos obtidos até temperaturas no início da degradação são solúveis ou parcialmente solúveis nos solventes do material inicial (utilizado na preparação dos filmes) e apresenta fraca coloração. Entretanto, assim que a degradação avança o que se obtém é inicialmente um material rígido, bastante escuro e difícil de ser macerado, mas ainda com uma aparência plástica. Em seguida, o material

torna-se preto (semelhante a carvão mineral), bastante poroso e facilmente fragmentado. Devido a essas características a linha base dos espectros decai para 40 ou até 30% de transmitância com bandas de 5 a 10%, fazendo-se necessário à caracterização apenas das bandas mais importantes e definidas, sugerindo-se atribuições às demais.

Esses espectros (dos resíduos) apresentam ainda uma banda larga por volta de  $3450\text{cm}^{-1}$  indicando a presença de água, porém sua procedência não é resultado da degradação dos polímeros, pois estamos tratando de resíduos sólidos obtidos a temperaturas elevadas (bem acima da temperatura de ebulição da água). Além disso, o espectro do KBr usado na preparação das pastilhas apresenta a mesma banda observada nos espectros citados acima. Contudo, se levarmos em conta a estreita faixa de transmitância que nos referimos anteriormente, percebemos que a quantidade de água presente é mínima e pode ser decorrente da preparação das pastilhas.

Os espectros dos produtos gasosos da degradação dos polímeros são apresentados em ordem crescente de temperatura. Porém, apenas alguns espectros são destacados para a caracterização, visto que os demais apresentam as mesmas bandas, mas com intensidades diferentes.

Contudo, novas investigações e caracterizações serão feitas visto que espectros no infravermelho fornecem constantes informações, muitas vezes subjugadas ou não observadas no momento.

### **3.3.1 Caracterização dos produtos gasosos e residuais da degradação térmica do PVC.**

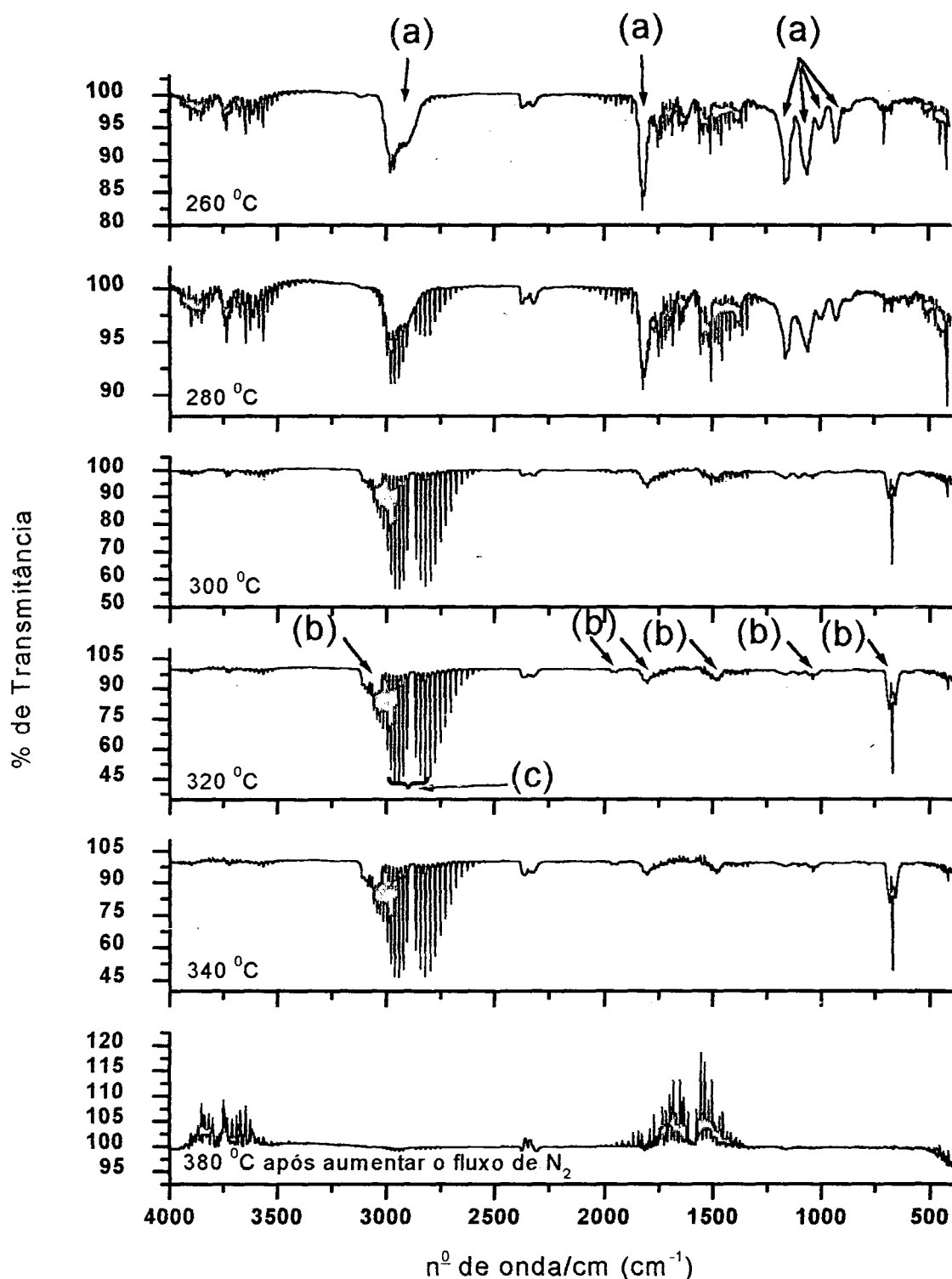
Os espectros no infravermelho dos produtos gasosos decorrentes da primeira etapa de degradação térmica do PVC são apresentados na Figura 15. As bandas destacadas por (a) no espectro a  $260^{\circ}\text{C}$  se referem à deformação de ligações presentes na ciclohexanona<sup>(48)</sup> (solvente), desaparecendo nos espectros posteriores.

No espectro a  $320^{\circ}\text{C}$  é destacado duas séries de bandas: (a) e (b). As bandas (a) são atribuídas a deformação de ligações características do benzeno<sup>(9)</sup>,

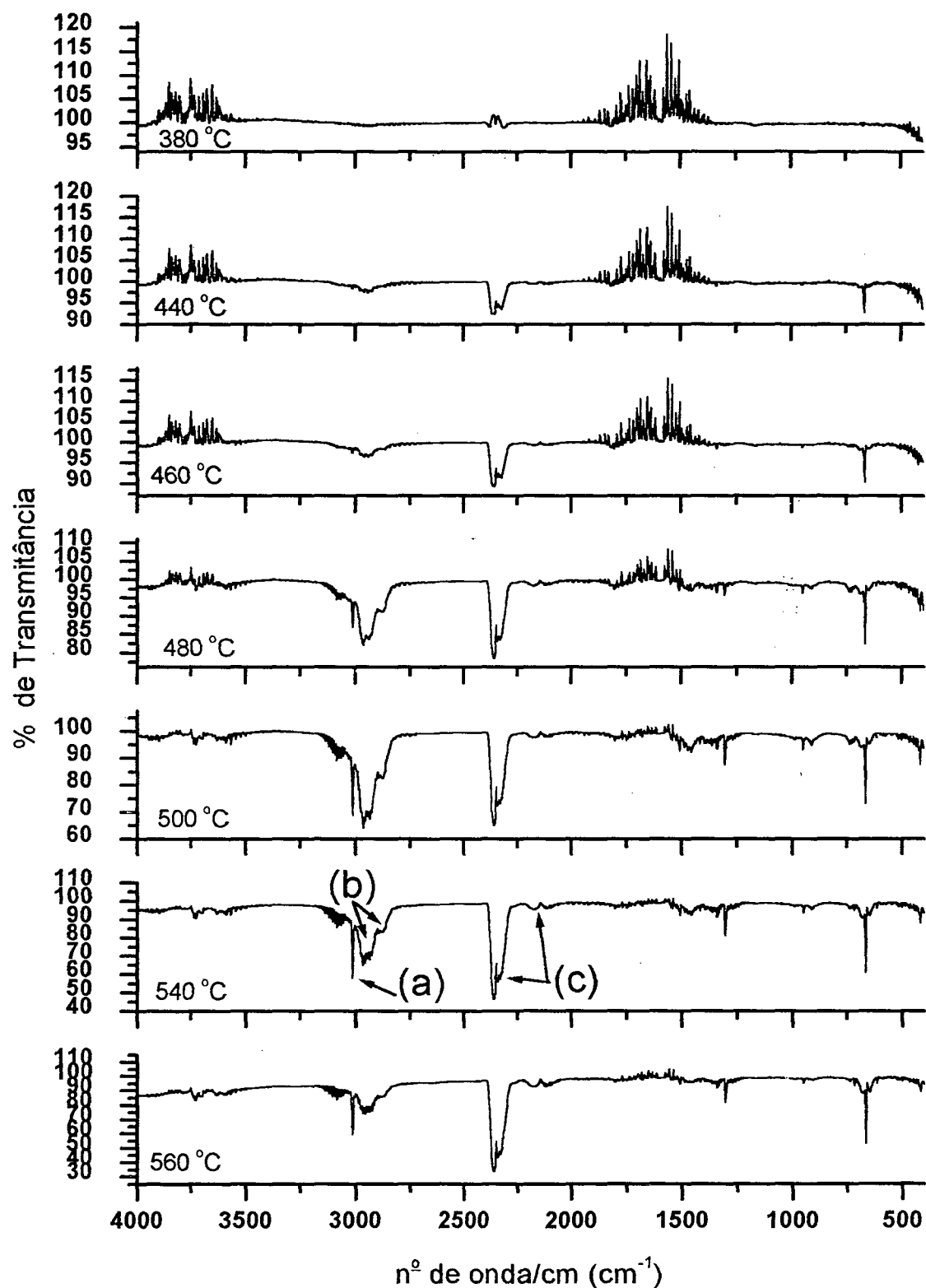
enquanto que as bandas (b) refere-se ao modo vibracional combinado com o rotacional do HCl, apresentando uma transição “proibida” (centro da série de bandas) em  $2842\text{cm}^{-1(3)}$ .

Na Figura 16 são apresentados espectros no infravermelho referentes aos produtos gasosos da segunda etapa de degradação do PVC. Como citado anteriormente, trata-se de sistemas bastante complexos (vários compostos sendo formados com baixa concentração), porém é possível fazer algumas atribuições.

O espectro destacado foi obtido a  $540^{\circ}\text{C}$  e caracteriza a formação de metano (banda (a)) com centro em  $3016\text{cm}^{-1}$  e como no caso do HCl apresenta bandas referentes aos modos vibracional-rotacional combinados. Nota-se ainda a formação de hidrocarbonetos (bandas (b)) e monóxido e dióxido de carbono (bandas (c)) sendo os dois últimos provenientes de resíduos adsorvidos no tubo do forno.



**Figura 15:** Espectros obtidos na região do Infravermelho dos produtos gasosos da primeira etapa da degradação térmica do PVC.



**Figura 16:** Espectros obtidos na região do Infravermelho dos produtos gasosos da segunda etapa da degradação térmica do PVC.

A Figura 17 apresenta uma seqüência de espectros do PVC e seus resíduos sólidos formados na sua degradação, até temperaturas pertinentes a investigação. A atribuição às bandas do espectro do PVC sem sofrer degradação é apresentada na tabela 2.

Entre as observações feitas, com relação aos espectros dos resíduos de degradação, pode-se destacar alguns pontos, conforme o polímero é aquecido percebe-se o desaparecimento das bandas referentes a modos vibracionais de C-H de grupos -CHCl- ( $1330$  e  $1252\text{cm}^{-1}$ ) e C-Cl ( $691$ ,  $636$  e  $614\text{cm}^{-1}$ ) bem como o aparecimento de bandas que indicam a formação de insaturações com diferentes substituintes e em diferentes posições e compostos aromáticos ( $3050$  a  $3000\text{cm}^{-1}$  característico de deformação axial de =CH- cis e trans<sup>(30)</sup>,  $1650$  a  $1600\text{cm}^{-1}$  atribuído a C=C<sup>(28)</sup>,  $968\text{cm}^{-1}$  grupos vinílicos conformação trans e entre  $870$  e  $690\text{cm}^{-1}$  característico de modos vibracionais de grupos vinílicos conformação cis, vinilidênicos e aromáticos<sup>(28,29)</sup>).

Quando as amostras do polímero são aquecidas a temperaturas que o polímero se degradou completamente (final da segunda etapa) percebe-se que todos os hidrogênios se decompueram restando praticamente apenas compostos carbonados ( $1634\text{cm}^{-1}$ ).

As observações e caracterizações seguintes são mais no sentido especulativo por motivos destacados anteriormente (p. 39)

(No espectro do resíduo do PVC aquecido até  $320^{\circ}\text{C}$  observa-se o aparecimento de uma pequena banda em  $3021\text{cm}^{-1}$  referentes a C-H olifínico (cis e trans). A banda em  $2934\text{cm}^{-1}$  referente a estiramento de C-H muda para freqüências menores devido à presença de duplas ligações (C=C) na vizinhança. Além do deslocamento, observa-se o alargamento da banda possivelmente decorrente de grupos muito parecidos, mas com ambientes (grupos vizinhos) diferentes. O mesmo efeito é observado na banda em  $2859\text{cm}^{-1}$ , porém de uma forma menos pronunciada. Por sua vez a banda em  $1636\text{cm}^{-1}$  refere-se a olifinas não conjugadas<sup>(48)</sup>. A banda inicialmente localizada em  $1429\text{cm}^{-1}$  muda para número de onda maiores, provavelmente como conseqüência da modificação da vizinhança dos grupos metilenos (o estiramento do C-H no grupamento  $\text{CH}_2\text{-C=C-}$

aparece por volta de  $1445\text{cm}^{-1}$ <sup>(30)</sup>. As bandas inicialmente em  $1330$  e  $1252\text{cm}^{-1}$  primeiramente diminuem sua intensidade e mudam levemente ( $\cong 6\text{cm}^{-1}$ ) sua frequência. As bandas em  $1100$  e  $961\text{cm}^{-1}$  no espectro do PVC permanecem no espectro a  $320^\circ\text{C}$  com uma suave alteração no comprimento de onda. Em  $749\text{cm}^{-1}$  o aparecimento de uma banda que refere-se a formação de grupamentos vinila (48,30)

As bandas presentes no espectro do PVC referentes a taticidade da cadeia ( $691$ ,  $636$  e  $614\text{cm}^{-1}$ ) permanecem com o seu aquecimento até  $320^\circ\text{C}$  porém, as duas bandas referentes à cadeia sindiotática não aparecem mais resolvidas, indicando que o aquecimento provoca uma alteração nessa propriedade (taticidade).

Na mesma figura, o espectro do resíduo de degradação do PVC aquecido até  $400^\circ\text{C}$  apresenta alteração por toda faixa do infravermelho. Em  $3055$  e  $3017\text{cm}^{-1}$  há o aparecimento de bandas referentes a deformação axial de grupos  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}$  vizinhos de insaturações. Na região entre  $3100$  e  $3000\text{cm}^{-1}$  aparecem várias bandas correspondendo a  $\text{C-H}$ ,  $=\text{CH-}$ ,  $=\text{CH}_2$  e de duplas ligações conjugadas, bem como bandas de estiramento  $\text{C-H}$  de  $\text{C}=\text{C}=\text{C-H}$ <sup>(30)</sup>. Por sua vez, as bandas inicialmente em  $2934$  e  $2859\text{cm}^{-1}$  continuam se deslocando para número de onda menores devido ao aumento de insaturações na vizinhança.

A banda que no espectro anterior aparece em  $1636\text{cm}^{-1}$  desloca-se para número de onda menor ( $1627\text{cm}^{-1}$ ) sugerindo aumento de duplas ligações conjugadas.

A  $400^\circ\text{C}$  há o desaparecimento das bandas presentes no espectro do PVC em  $1330$ ,  $1252\text{cm}^{-1}$  referentes a  $\text{CH}$  de grupamentos  $\text{CHCl}$  e em  $691$ ,  $636$  e  $614\text{cm}^{-1}$  atribuído a taticidade da cadeia. Essas alterações podem ser atribuídas a dehidrocloração da cadeia polimérica, visto que a essa temperatura a primeira etapa de degradação já ocorreu. Por fim observa-se o aparecimento de bandas entre  $1000$  e  $600\text{cm}^{-1}$  referentes a grupos vinilidênicos e vinílicos com substituintes em diferentes posições.

O espectro do PVC degradado até  $480^\circ\text{C}$  (aproximadamente na metade da segunda etapa de degradação), apresenta alterações que sugerem aumento



no número de insaturações com diferentes vizinhanças e de diferentes formas de substituição. Tal afirmação pôde ser embasada na presença da banda larga entre 3100 e 3000 $\text{cm}^{-1}$ . A banda em 1605 $\text{cm}^{-1}$ , mais definida que as anteriores (1636 e 1627 $\text{cm}^{-1}$  a 320°C e 400°C respectivamente), sugere um aumento da extensão da conjugação. Enquanto que as bandas atribuídas a presença de estruturas vinílicas e vinilidênicas (entre 1000 e 600 $\text{cm}^{-1}$ )<sup>(30)</sup> continuam presentes no espectro. É importante acrescentar que a presença de estruturas vinílicas e vinilidênicas indica a degradação da cadeia e formação de ligações cruzadas durante a primeira etapa de degradação.

Por fim, após os três estágios de degradação do PVC (a 600°C) praticamente todos os grupos CH foram decompostos. A banda em 1605 $\text{cm}^{-1}$  no espectro a 480°C que sugeria duplas ligações conjugadas muda para número de onda menor e sofre um alargamento indicando diminuição da conjugação, porém devido a duplas ligações cumuladas (1634 $\text{cm}^{-1}$ ).

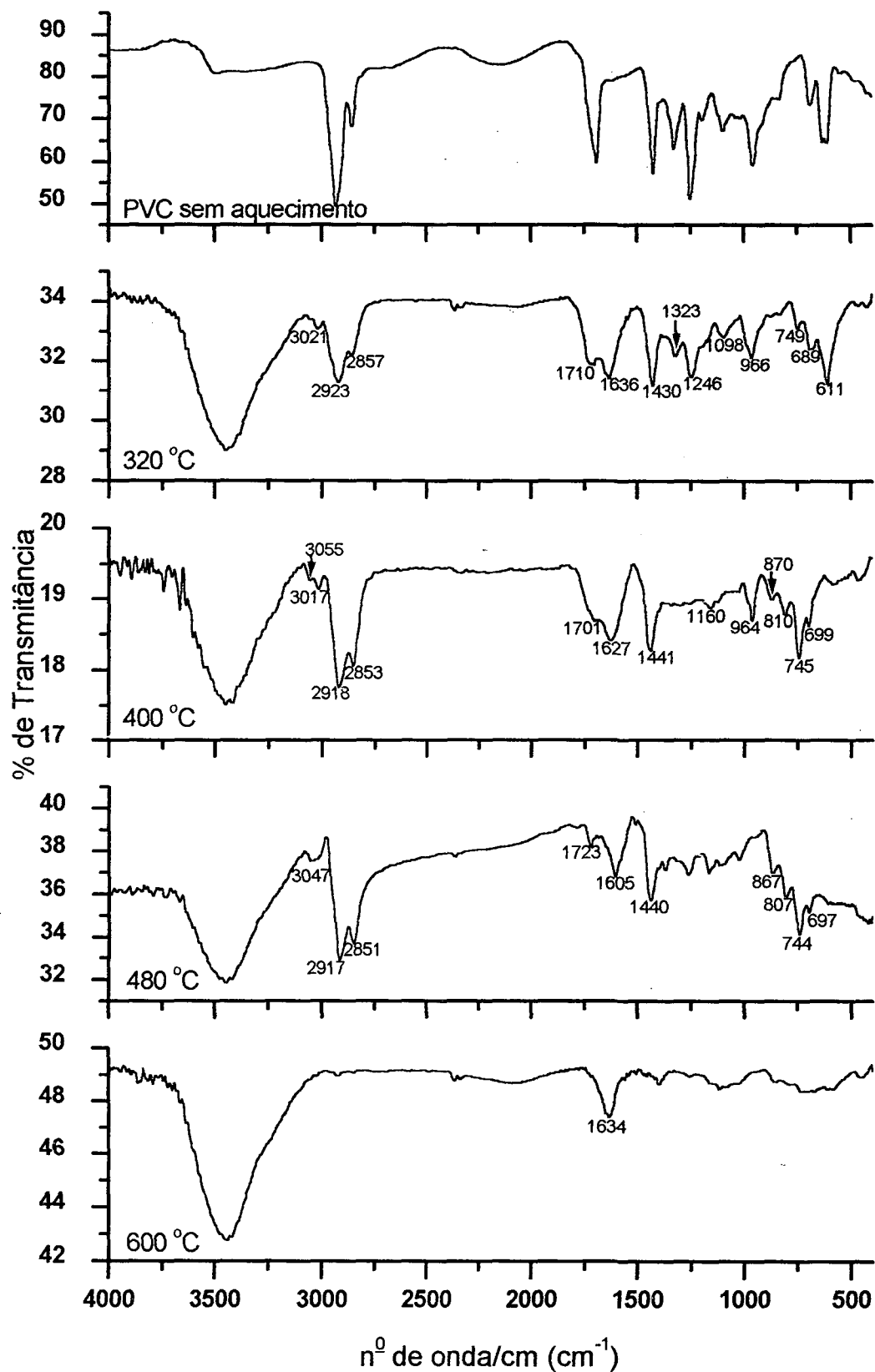


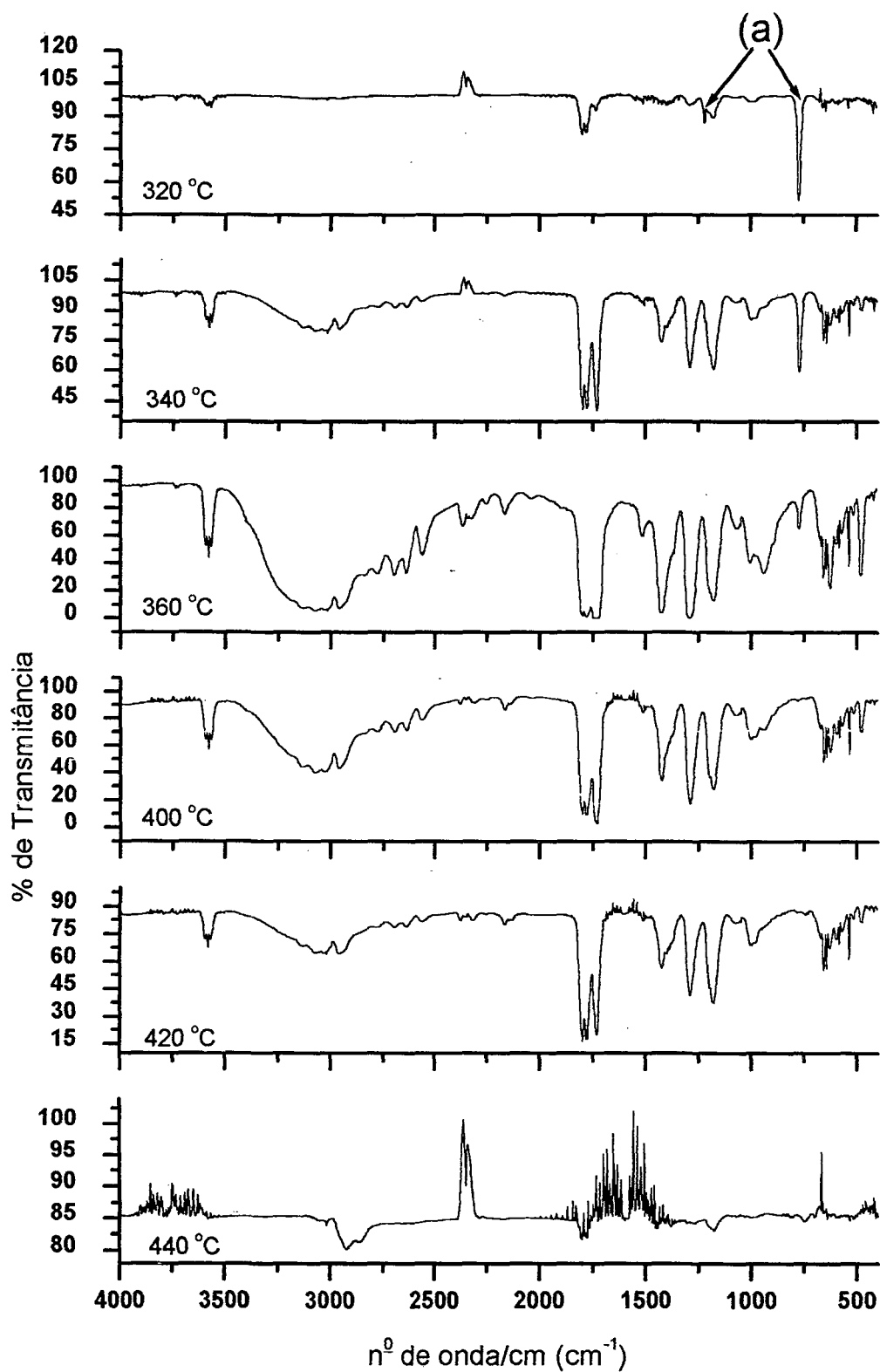
Figura 17: Espectros obtidos na região do Infravermelho dos produtos sólidos da degradação térmica do PVC em pastilha de KBr.

### 3.3.2 Caracterização dos produtos gasosos e residuais da degradação térmica do PVA

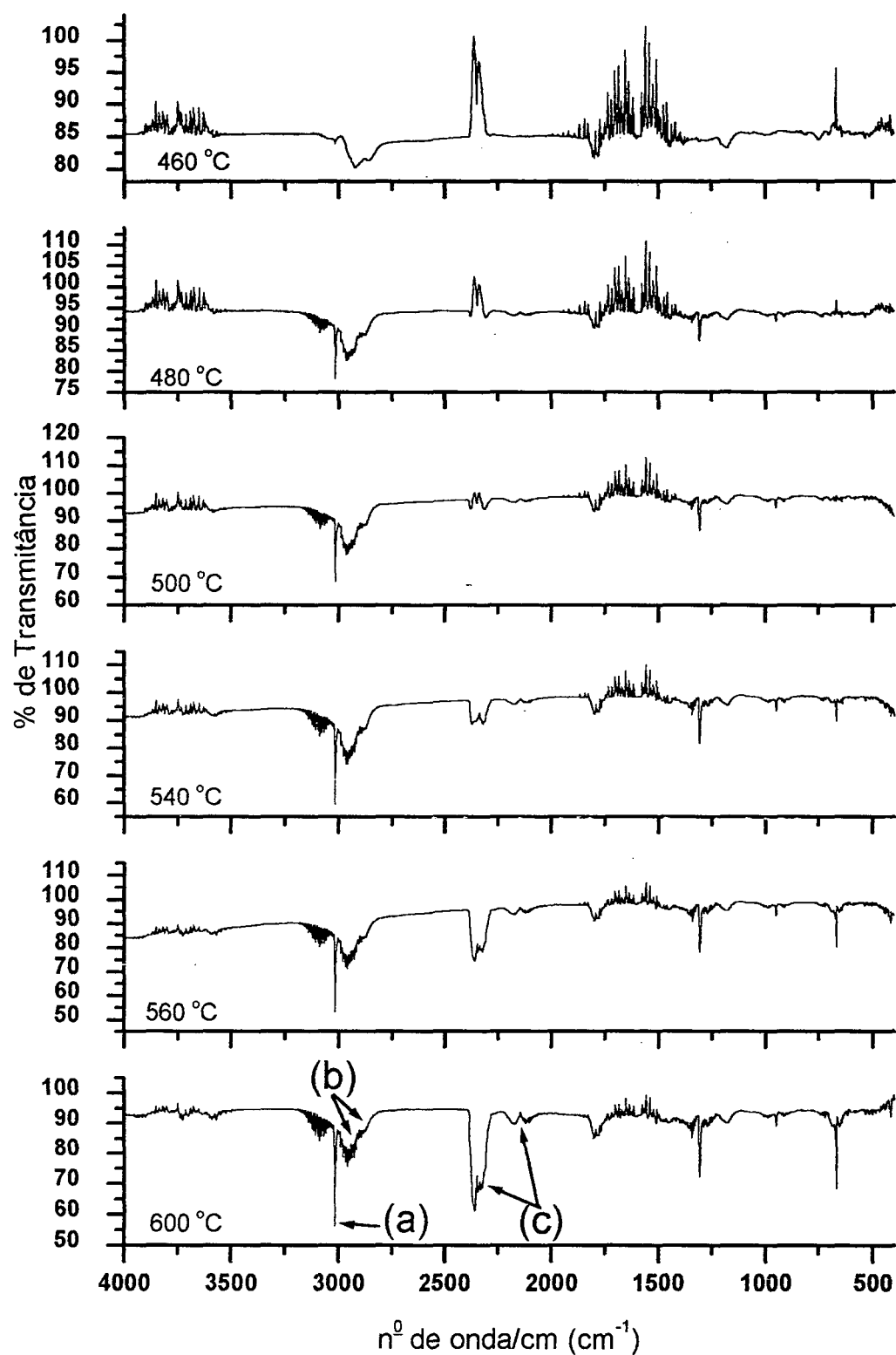
Os espectros no infravermelho dos produtos gasosos decorrentes da primeira etapa de degradação térmica do PVC são apresentados na Figura 18. As bandas destacadas por (a) no espectro a 320°C se referem à deformação de ligações presentes no clorofórmio<sup>(48)</sup> (solvente), desaparecendo nos espectros posteriores.

Percebe-se que na primeira etapa de degradação do PVA, aparentemente apenas ácido acético<sup>(9)</sup> é produzido na fase gasosa. Portanto todas as bandas presentes nos espectros a 320, 340, 400 e 420°C são atribuídas a deformações de ligações presentes na estrutura do ácido acético.

Por sua vez, os produtos gasosos da segunda etapa de degradação do PVA (Figura 19) são aparentemente os mesmos observados na segunda etapa de degradação do PVC (Figuras 24, 25 e 26).



**Figura 18:** Espectros obtidos na região do Infravermelho dos produtos gasosos da primeira etapa de degradação térmica do PVA.



**Figura 19:** Espectros obtidos na região do Infravermelho dos produtos gasosos da segunda etapa de degradação térmica do PVA.

A Figura 20 apresenta espectros do PVA sem degradação e degradado. A atribuição às bandas do PVA não degradado está apresentada na Tabela 3.

As principais observações que podem ser feitas em relação aos espectros dos resíduos são mudanças semelhantes às observadas nos espectros dos resíduos do PVC, ou seja, o desaparecimento de bandas referentes aos grupos acetato como por exemplo, a banda de carbonila em  $1735\text{cm}^{-1}$  e de grupamentos  $-\text{C}-\text{O}-\text{C}=\text{O}$  em  $1372$ ,  $1232$  e  $1026\text{cm}^{-1}$ ) acompanhado pelo aparecimento de bandas entre  $3050$  e  $3000\text{cm}^{-1}$ ,  $1650$  a  $1600\text{cm}^{-1}$ ,  $963\text{cm}^{-1}$  e entre  $870$  e  $690\text{cm}^{-1}$  com as mesmas atribuições feitas anteriormente (no caso do PVC).

Porém pode-se fazer suposições a respeito de bandas menos significativas. O espectro do resíduo de degradação do PVA a  $400^\circ\text{C}$  mostra o aparecimento da banda em  $3018\text{cm}^{-1}$  refere-se a deformação axial da ligação C-H olifínico. As bandas inicialmente em  $2931$  e  $2857\text{cm}^{-1}$  deslocam-se para  $2917$  e  $1849\text{cm}^{-1}$  respectivamente, devido a mudança na vizinhança deste grupo, enquanto que a banda em  $2970\text{cm}^{-1}$  atribuído a deformação axial de CH de grupos  $\text{CH}_3$  praticamente desaparece.

A banda em  $1735\text{cm}^{-1}$  de carbonila de éster ainda permanece já que à  $400^\circ\text{C}$  a primeira etapa de degradação do PVA, que se trata principalmente da perda do grupo acetato, ainda não terminou. Já o aparecimento de uma banda em  $1706\text{cm}^{-1}$  indica a formação de cetonas<sup>(39)</sup>.

A banda larga entre  $1650$  e  $1600\text{cm}^{-1}$  indica insaturações não conjugadas e com conjugação de diferentes extensões.

As bandas referentes ao estiramento do grupo  $\text{C}-\text{O}-\text{C}=\text{O}$  presentes no espectro do PVA em  $1232$  e  $1119\text{cm}^{-1}$  praticamente desaparecem. Por sua vez há o aparecimento de bandas em  $963$ ,  $876$ ,  $812$ ,  $743$  e  $695\text{cm}^{-1}$  todas referentes à formação de grupos vinílicos e vinilidênicos com substituição de diferentes grupamentos em diferentes posições.

O espectro obtido na região do infravermelho do resíduo de degradação do PVA aquecido até  $460^\circ\text{C}$  entre a primeira e segunda etapa apresenta bandas em  $3046$  e  $3023\text{cm}^{-1}$  referentes a um sistema altamente conjugado<sup>(49)</sup> e/ou presença de compostos aromáticos<sup>(39)</sup>. Entre  $1750$  e  $1600\text{cm}^{-1}$  aparecem várias

bandas muito próximas resultando no aparecimento de uma banda larga, provavelmente decorrente de deformações de ligações C=C do anel aromático ( $1620\text{cm}^{-1}$ )<sup>(39)</sup>, insaturações (varia de  $1700$  a  $1600\text{cm}^{-1}$  dependendo da extensão da conjugação)<sup>(49)</sup> e cetonas aromáticas ( $1650\text{cm}^{-1}$ )<sup>(39)</sup>. A banda em  $1442\text{cm}^{-1}$  é uma das poucas bandas remanescentes do espectro do PVA sem degradação e pode ser atribuída a grupos metilenos. Outras bandas remanescentes do espectro do PVA são em  $1365$  e  $1027\text{cm}^{-1}$  de deformações de ligações presentes em grupos  $\text{CH}_3$  e  $\text{C-O-C=O}$  respectivamente. No entanto, quando comparadas às intensidades com as de outras bandas do espectro percebe-se claramente seu progressivo desaparecimento.

As bandas em  $869$ ,  $809$ ,  $744$  e  $697\text{cm}^{-1}$  são atribuídas a compostos aromáticos, predominantemente di e trissubstituídos<sup>(39)</sup>. Entretanto, essas bandas podem também ser atribuídas a grupamentos vinílicos e vinilidênicos com diferentes substituintes em diferentes posições<sup>(48)</sup>.

O espectro na região de infravermelho do PVA degradado até  $600^\circ\text{C}$  (após primeira e segunda etapa) apresenta bandas em  $2918$  e  $2849\text{cm}^{-1}$  atribuídas a grupos CH que permanecem mesmo a essa temperatura. Em  $1638\text{cm}^{-1}$  a banda que no espectro anterior era bastante larga define-se um pouco mais a  $600^\circ\text{C}$ , possivelmente pela presença de insaturações conjugadas e cumuladas. Bandas alargadas aparecem por todas as regiões restantes do espectro, porém com picos indefinidos o que impossibilita uma interpretação correta.

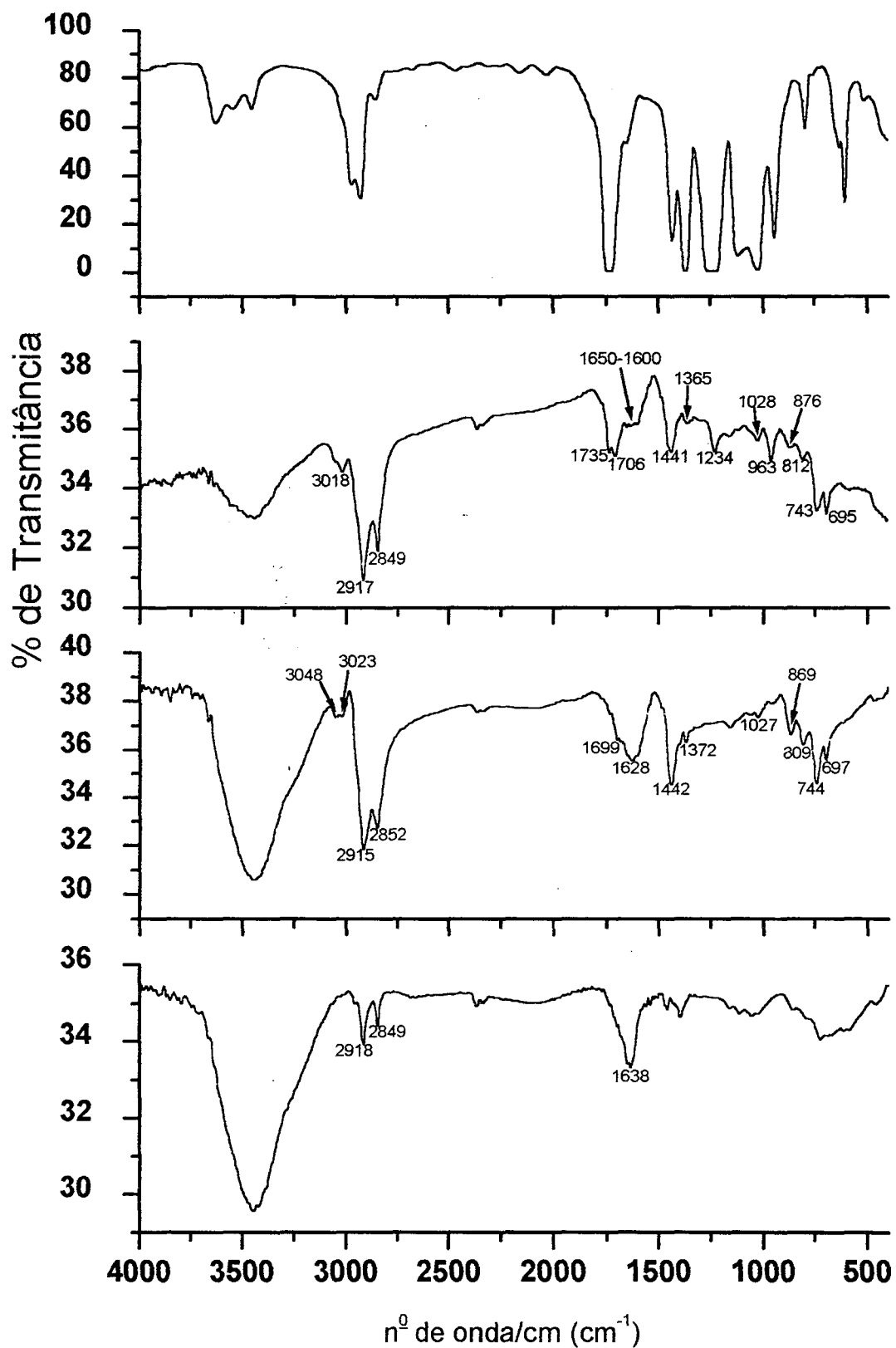


Figura 20: Espectros obtidos na região do Infravermelho dos produtos sólidos da degradação térmica do PVA.



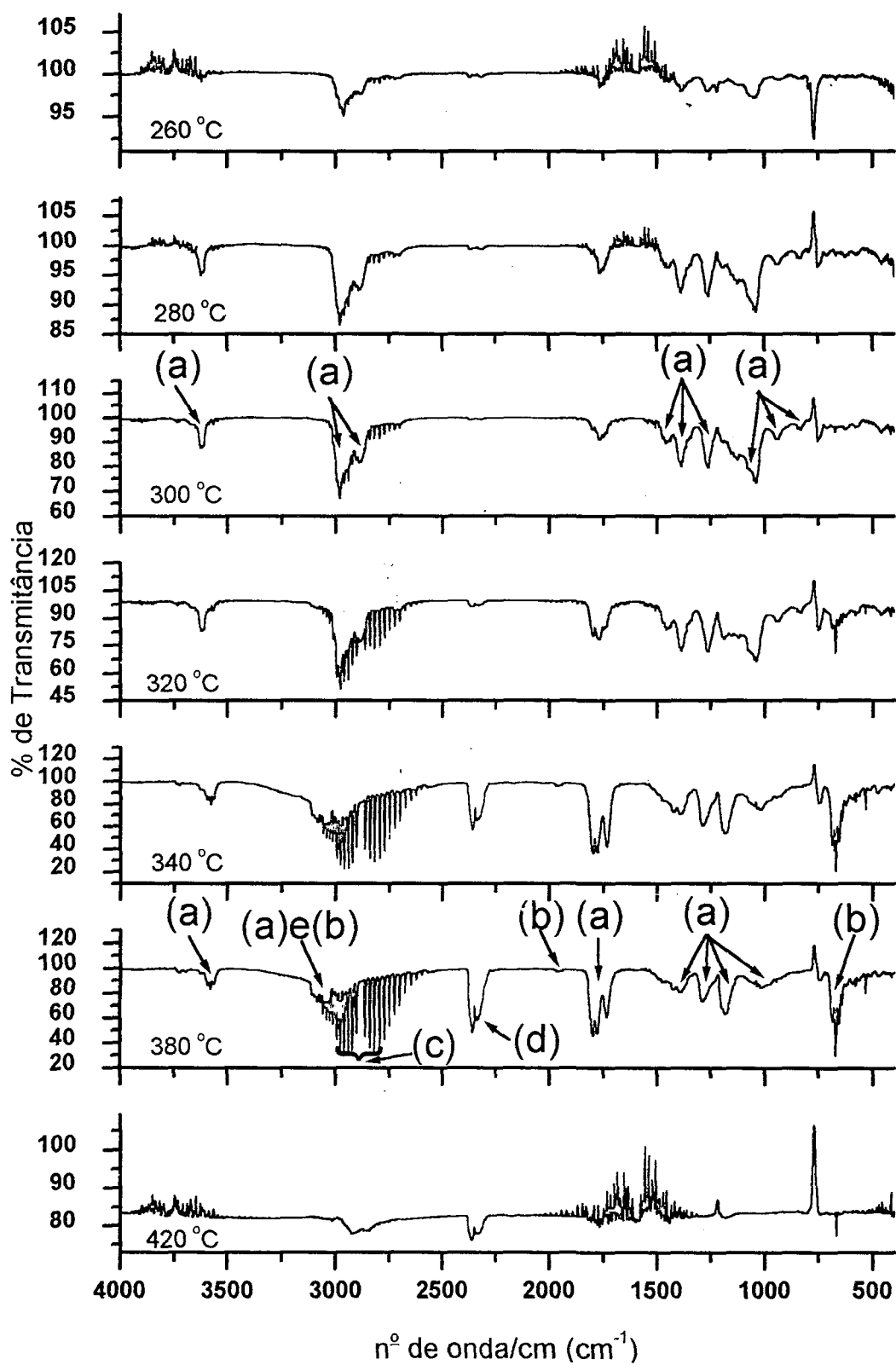
### 3.3.3 Caracterização dos produtos gasosos e residuais da degradação térmica do Copolímero.

Os espectros no infravermelho dos produtos gasosos decorrentes da primeira etapa de degradação térmica do copolímero são apresentados na Figura 21. As bandas destacadas por (a) no espectro a 260°C se referem à deformação de ligações presentes na ciclohexanona<sup>(48)</sup> (solvente), desaparecendo nos espectros posteriores.

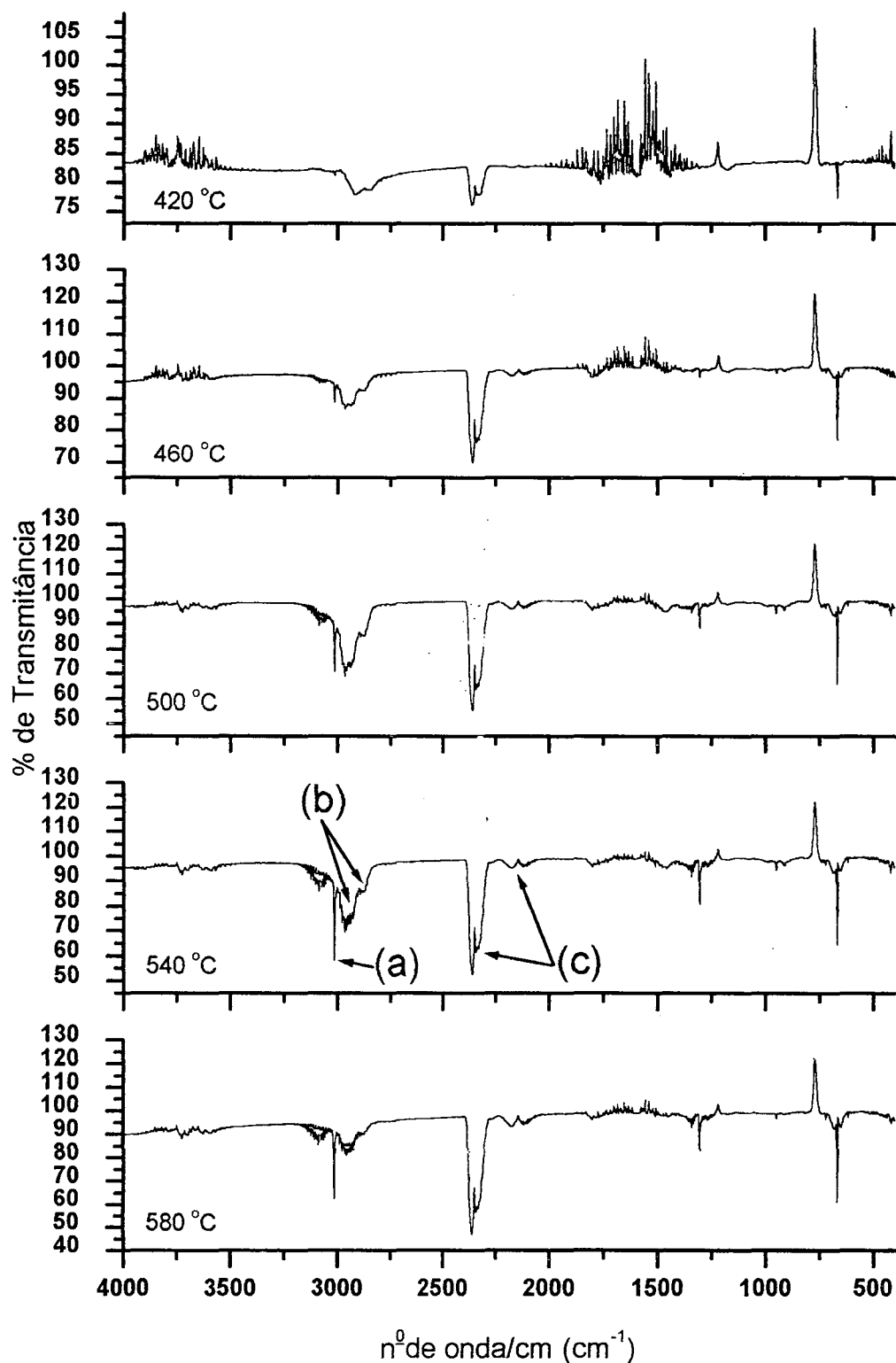
No espectro a 300°C é destacado uma série de banda por (a). As bandas (a) são atribuídas a deformação de ligações características do propan-2-ol<sup>(9)</sup>, sendo o mesmo, produzido apenas no início da primeira etapa de decomposição visto que em seguida as bandas em questão desaparecem.

Em seguida é produzido ácido acético (bandas (a)), benzeno (bandas (b)), HCl (bandas (c)) e dióxido de carbono (banda (d)), apresentado no espectro a 380°C.

Por sua vez, os produtos gasosos da segunda etapa de degradação do copolímero (Figura 22) são aparentemente os mesmos observados na segunda etapa de degradação do PVC e PVA (Figuras 24, 25 e 26).



**Figura 21:** Espectros obtidos na região do Infravermelho dos produtos gasosos da primeira etapa de degradação térmica do Copolímero.



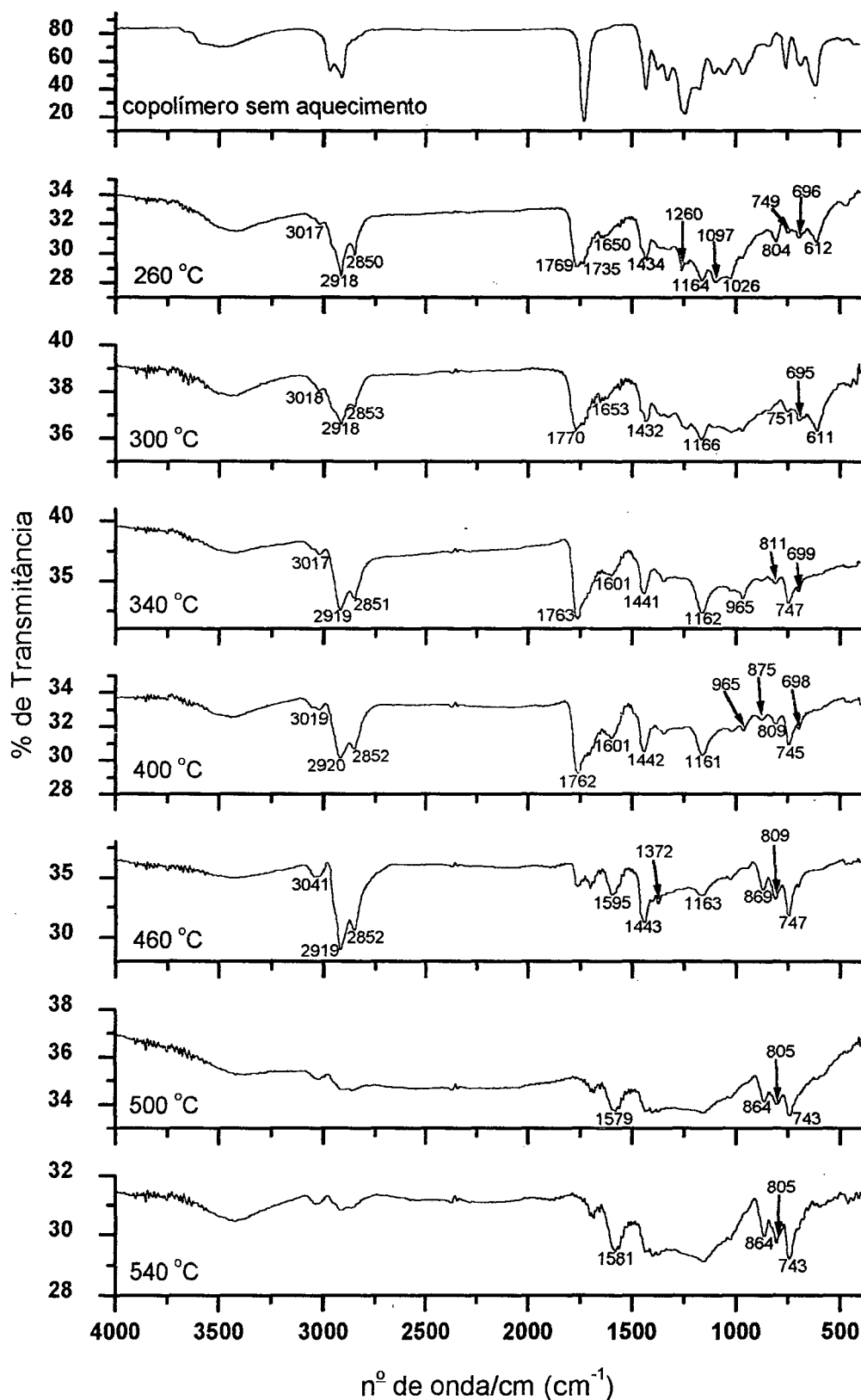
**Figura 22:** Espectros obtidos na região do Infravermelho dos produtos gasosos da segunda etapa de degradação térmica do Copolímero.

A Figura 23 apresenta uma seqüência de espectros do copolímero e seus resíduos sólidos formados na sua degradação, até temperaturas pertinentes a

investigação. A atribuição às bandas do espectro do copolímero sem sofrer degradação é apresentada na tabela 4.

Entre as observações feitas, com relação aos espectros dos resíduos de gradação, pode-se destacar alguns pontos semelhantes a degradação do PVC e PVA, conforme o polímero é aquecido percebe-se o desaparecimento das bandas referentes a modos vibracionais de C-H de grupos  $-\text{CHCl}-$  ( $1329$  e  $1245\text{cm}^{-1}$ ), C-Cl ( $691$ ,  $616\text{cm}^{-1}$ ), OH ( $3479\text{cm}^{-1}$ ) e C-O-C=O ( $1051\text{cm}^{-1}$ ) bem como o aparecimento de bandas que indicam a formação de insaturações com diferentes substituintes e em diferentes posições e compostos aromáticos ( $3050$  a  $3000\text{cm}^{-1}$ ) característico de deformação axial de  $=\text{CH}-$  cis e trans<sup>(30)</sup>,  $1650$  a  $1570\text{cm}^{-1}$  atribuído a C=C<sup>(28)</sup>,  $968\text{cm}^{-1}$  grupos vinílicos conformação trans e entre  $870$  e  $690\text{cm}^{-1}$  característico de modos vibracionais de grupos vinílicos conformação cis, vinilidênicos e aromáticos<sup>(28,29)</sup>.

Quando as amostras do polímero são aquecidas a temperaturas que o polímero se degradou completamente (final da segunda etapa) percebe-se que todos os hidrogênios se decompueram restando praticamente apenas compostos carbonados ( $1581\text{cm}^{-1}$ ).



**Figura 23:** Espectros obtidos na região do Infravermelho dos produtos sólidos da degradação térmica do Copolímero.

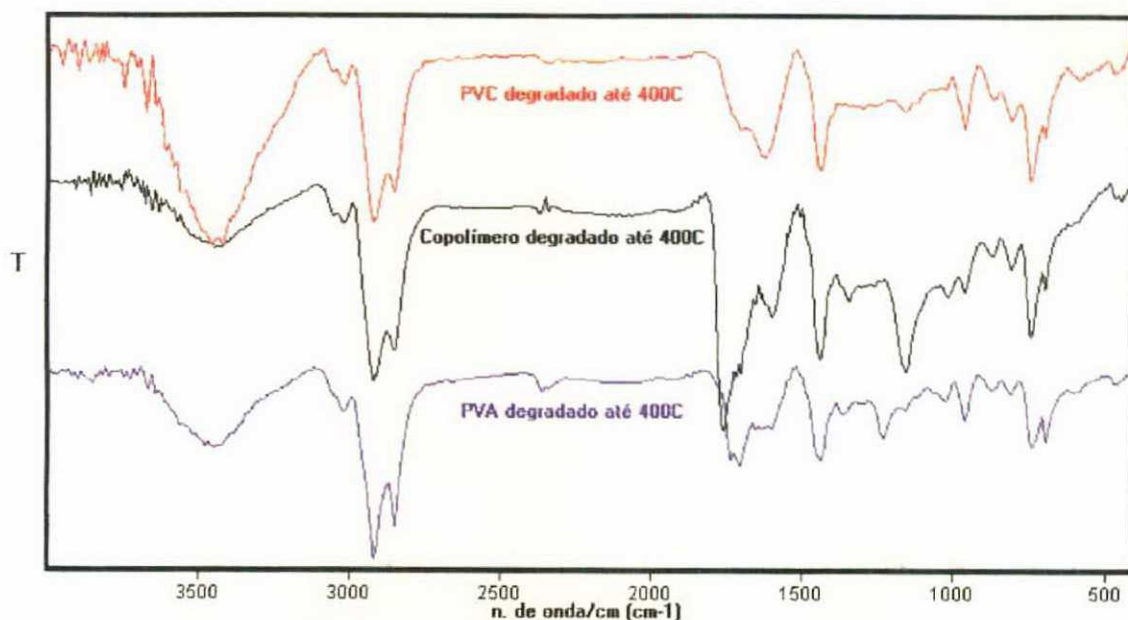


Figura 24: Espectros comparativos dos resíduos obtidos entre a primeira e segunda etapa de decomposição do Copolímero, PVC e PVA.

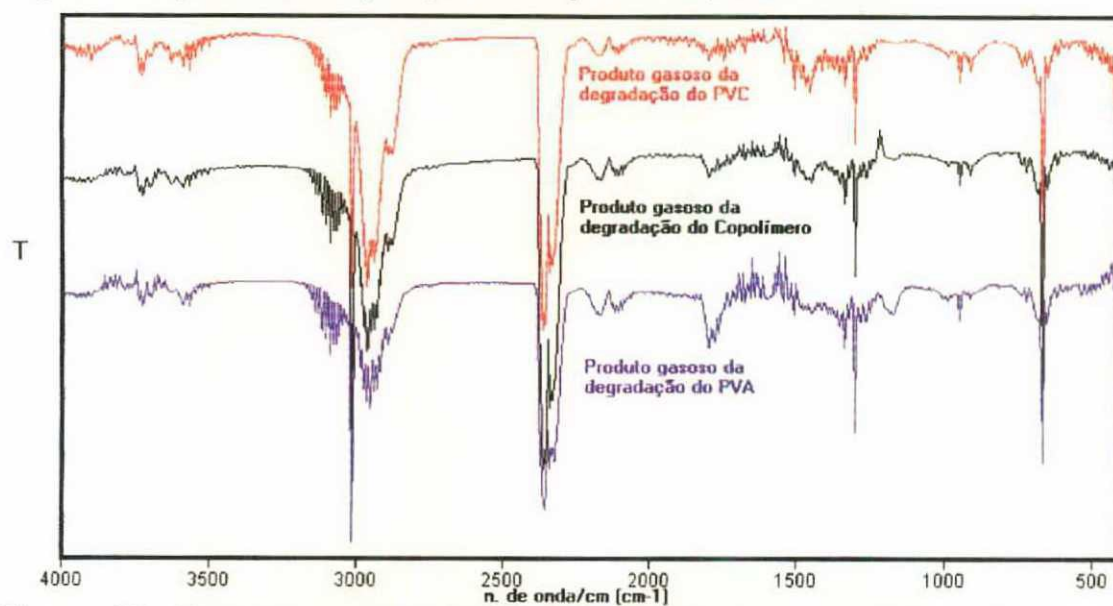
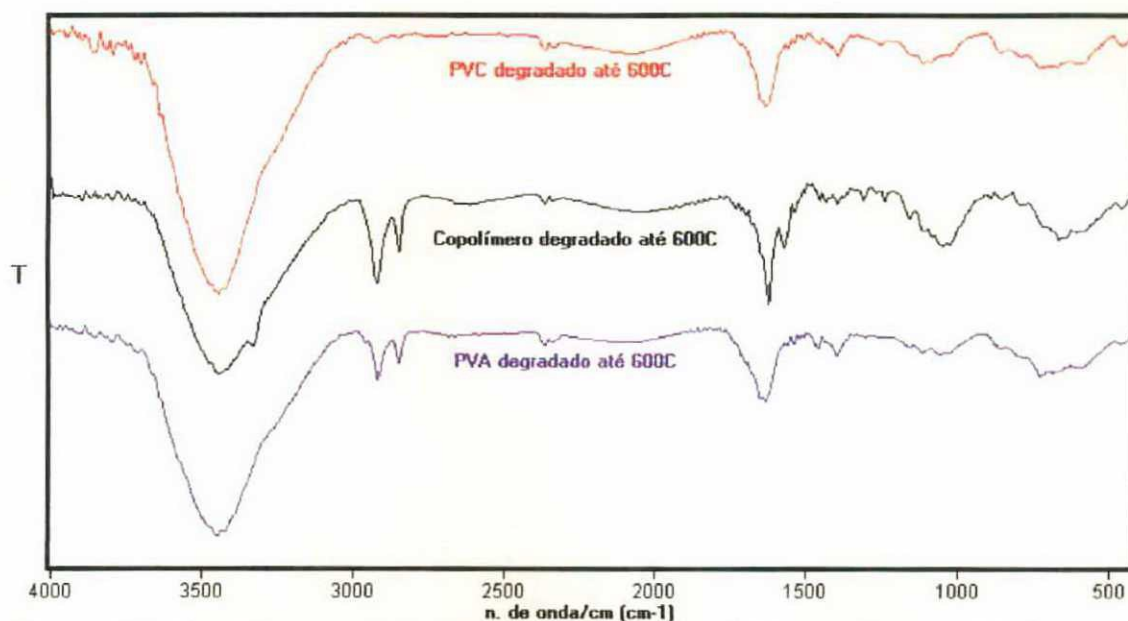


Figura 25: Espectros comparativos dos produtos gasosos obtidos durante a segunda de decomposição do Copolímero, PVC e PVA.



**Figura 26:** Espectros comparativos dos resíduos obtidos após a segunda de decomposição do **Copolímero**, **PVC** e **PVA**.

### 3.4 Parâmetros Cinéticos

Para o cálculo dos parâmetros cinéticos aplicando-se o método de Freeman-Carroll foram utilizados os dados das curvas termogravimétricas obtidas com taxa de aquecimento de 20°C/min. Enquanto que o método de Ozawa requer a utilização de dados de curvas termogravimétricas obtidas com diferentes taxas de aquecimento, nesse caso 5, 10, 20 e 40°C/min.

#### 3.4.1 Parâmetros Cinéticos dos processos de degradação do PVC.

A aplicação do método de Freeman-Carroll aos dados termogravimétricos do PVC mostra que a primeira etapa de degradação do PVC ocorre em dois mecanismos diferentes. O primeiro referente à eliminação de HCl (espécie produzida durante toda a primeira etapa<sup>(27)</sup>) e benzeno e a segunda eliminação de HCl, formação de ligações cruzadas, compostos aromáticos substituídos e compostos alílicos<sup>(27,29,36)</sup>. As tabelas 11 e 12 apresentam valores de  $E_a$  e ordem de reação com o respectivo coeficiente de correlação e a faixa de temperatura onde os pontos da curva apresentaram linearidade. Nota-se que o valor da  $E_a$  para o primeiro mecanismo é muito alto (583,5 kJ/mol) em comparação com

valores obtidos na literatura<sup>(23,34,38)</sup> enquanto que o valor da  $E_a$  do segundo mecanismo (115,0 kJ/mol) se aproxima mais dos valores citados em outros trabalhos<sup>(23,34,37,38)</sup>.

Analisando as faixas de temperatura que a curva apresenta linearidade na Figura 12 percebe-se que se trata de regiões onde aparentemente um mecanismo de degradação é predominante visto que mudanças abruptas na inclinação da curva não são observadas.

**Tabela 11:** Valor de Energia de Ativação ( $E_a$ (coef. angular)), coeficiente de correlação (R) e a faixa de temperatura onde a curva mostrou-se linear para a primeira etapa de degradação do PVC.

$T_{inicial}$	$T_{final}$	$E_a(KJ)$	R
307,7	319,6	583,53	0,9960
355,9	388,8	191,52	0,9817

Os valores encontrados para a ordem de reação do primeiro e segundo mecanismo de degradação do PVC não demonstram coerência (média de 3,29 para o primeiro mecanismo e 0,73 para o segundo) se analisados quimicamente. Apesar de estarmos tratando de um sistema onde espécies ativadas (radicais, íons) são produzidas em um ambiente constituído por interfaces sólidas e gasosas sabe-se da pouca probabilidade de ocorrerem reações de ordem três. Pode-se propor, no entanto que esse valor refere-se a contribuição das duas reações presentes nesse estágio: eliminação de HCl e benzeno.

A eliminação de HCl devido a degradação térmica do PVC é bastante estudada com várias propostas de mecanismos para a reação<sup>(24,29,31)</sup>. Em geral, é sugerido que a eliminação de HCl inicia-se pela formação de um cloro radicalar proveniente de uma quebra homolítica da ligação cloro-carbono terciário de eventuais cadeias ramificadas que são formadas durante a polimerização do cloreto de vinila. Esta condição é vista como um defeito estrutural, tornando esse cloro, em particular, mais susceptível à formação de radical<sup>(24,31)</sup>. O radical formado captura um hidrogênio próximo resultando na produção de HCl na fase gasosa e polienos conjugados como resíduo. Trata-se de uma reação de primeira ordem, pois a etapa determinante do processo é a formação do cloreto radicalar.



As duplas ligações formadas passam a ser um defeito estrutural, dando continuidade ao processo<sup>(24,31)</sup>.

A partir de uma determinada concentração de duplas ligações benzeno passa a ser formado através de uma reação de Dies-Alder cuja ordem de reação dois<sup>(24)</sup> pois depende da concentração do dieno e do dienófilo.

O segundo mecanismo de degradação (ombro presente na curva de DTG, Figura 12) trata-se de um sistema mais complexo onde muitos compostos aromáticos substituídos e compostos alílicos são formados juntamente com a continuidade da reação de eliminação de HCl<sup>(27,36)</sup>. Porém, a velocidade de degradação diminui (comparação entre a porcentagem de perda de massa referente a cada mecanismo e a faixa de temperatura). Essa complexidade dificulta uma análise cinética mais confiável sendo os valores dos parâmetros, obtidos pela aplicação de determinado método, mais comparativos que absolutos.

**Tabela 12:** Valor da ordem da reação ( $n$ (coef. angular)), coeficiente de correlação ( $R$ ) e a faixa de temperatura onde a curva mostrou-se linear para a primeira etapa de degradação PVC.

$T_{\text{inicial}}$	$T_{\text{final}}$	$n$	$R$
313,9	321,9	3,92	0,9996
366,0	397,0	0,71	0,9963

Da mesma forma pode-se referir a segunda etapa de degradação como um sistema onde os valores são mais comparativos que propriamente de uma reação específica, visto que se parte de uma macromolécula de diversos tamanhos e ramificações<sup>(30)</sup>, com diferentes extensões de conjugação e uma desproporcionalidade entre carbono e hidrogênio<sup>(29,36)</sup>. Essa desproporcionalidade chama-nos a atenção devido à caracterização de metano como produto gasoso da degradação ocorrendo então a transferência e/ou captura de vários prótons<sup>(36)</sup> resultando desta forma como resíduo sólido compostos carbonados, tratando-se possivelmente de um mecanismo bastante complicado com formação de vários intermediários.

Os valores da  $E_a$  e ordem da reação para a segunda etapa de degradação térmica do PVC obtidos a partir do método de Freeman-Carroll

( $E_a=265,0\text{KJ/mol}$  e  $n=1,37$ ) são apresentados nas tabelas 13 e 14 demonstrando boa correlação com os valores citados na literatura<sup>(23,34,38)</sup>

**Tabela 13:** Valores de Energia de Ativação ( $E_a$ (coef. angular)), coeficiente de correlação (R) e a faixa de temperatura onde a curva mostrou-se linear para a segunda etapa de degradação do PVC.

$\phi$	$T_{\text{inicial}}$	$T_{\text{final}}$	$E_a(\text{KJ})$	R
20	435,1	506,3	264,95	0,9788

**Tabela 14:** Valores da ordem da reação ( $n$ (coef. angular)), coeficiente de correlação (R) e a faixa de temperatura onde a curva mostrou-se linear para a segunda etapa de degradação do PVC.

$\phi$	$T_{\text{inicial}}$	$T_{\text{final}}$	n	R
20	439,0	526,3	1,37	0,9968

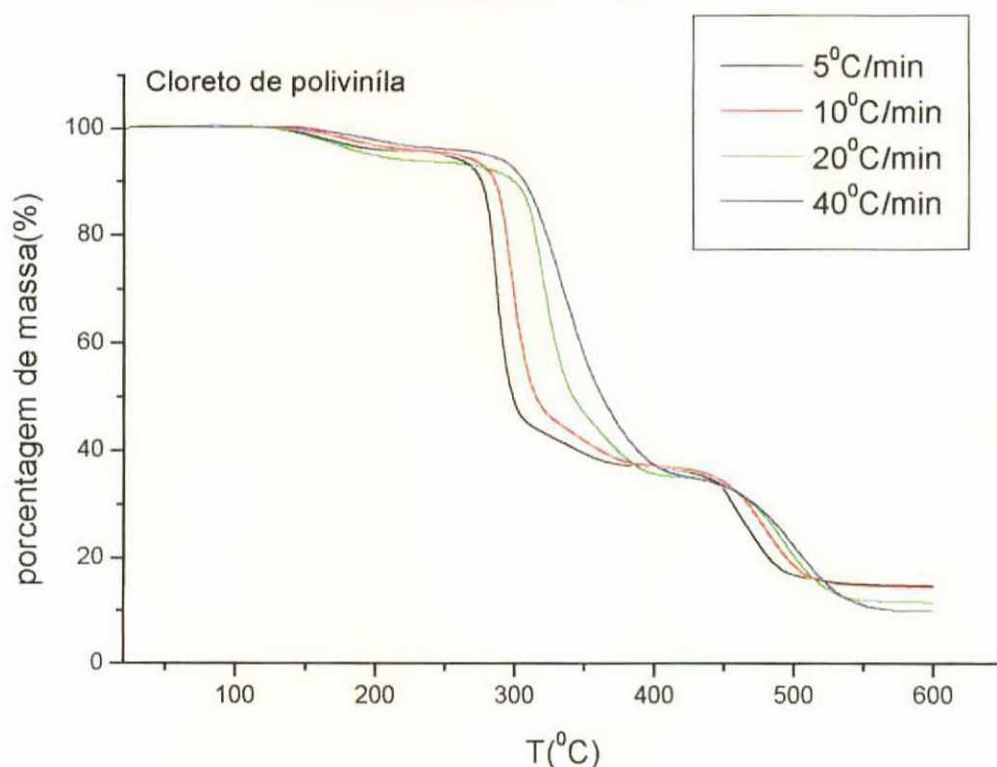
Por sua vez, a  $E_a$  obtida a partir dos dados das curvas termogravimétricas do PVC com diferentes taxas de aquecimento (Figura 24) pela aplicação do método de Ozawa são apresentados nas Tabelas 15 e 16. A média da  $E_a$  referente a primeira etapa de degradação foi de  $106,6\text{kJ/mol}$ , com algumas variações de valores para diferentes frações de massa. Já para a segunda etapa de degradação a média da  $E_a$  foi de  $338,7\text{kJ/mol}$ .

**Tabela 15:** Tabela de valores de Energia de ativação na correspondente fração decomposta da primeira etapa de degradação do PVC fornecido pelo gráfico de Ozawa.

$\alpha$	$E_a(\text{KJ/mol})$
0,101	136,19
0,159	122,00
0,218	111,41
0,276	103,47
0,334	97,16
0,392	91,37
0,451	84,82
0,509	78,91
0,567	98,96
0,596	141,24
<b>média</b>	<b>106,55</b>

**Tabela 16:** Tabela de valores de Energia de ativação na correspondente fração decomposta da segunda etapa de degradação do PVC fornecido pelo gráfico de Ozawa.

$\alpha$	Ea(KJ/mol)
0,727	334,7
0,739	323,0
0,751	324,2
0,764	324,0
0,776	324,0
0,788	327,2
0,801	338,7
0,813	355,6
0,819	375,8
<b>Média</b>	<b>338,7</b>



**Figura 27:** Curvas termogravimétricas do PVC obtidas com taxas de aquecimento de 5, 10, 20 e 40°C/min em N<sub>2</sub>.

### 3.4.2 Parâmetros Cinéticos dos processos de degradação do PVA.

A aplicação do método de Freeman-Carroll aos dados da curva termogravimétrica referente à degradação do PVA indica que a primeira etapa ocorre com um mecanismo predominante, visto que apresentou um único valor de

Ea, conseqüentemente uma única ordem de reação (Tabelas 17 e 18). O valor da Ea foi de 269,8 kJ/mol enquanto a ordem da reação foi de 1,53, ambos os valores coerentes com dados citados na literatura<sup>(39)</sup>. Pode-se atribuir esses valores a reação de desacetilação da cadeia polimérica produzindo, como visto na caracterização dos produtos gasosos, ácido acético.

A etapa determinante para a ordem da reação é a formação grupo acetato radicalar, visto que sua reatividade é bastante alta e assim que formado captura um hidrogênio da cadeia próxima formando o ácido acético.

**Tabela 17:** Valores de Energia de Ativação (Ea(coef. angular)), coeficiente de correlação (R) e a faixa de temperatura onde a curva mostrou-se linear para a primeira etapa de degradação do PVA.

$\phi$	T <sub>inicial</sub>	T <sub>final</sub>	Ea(kJ)	R
20	337,7	383,8	269,81	0,9983

**Tabela 18:** Valores da ordem da reação (n(coef. angular)), coeficiente de correlação (R) e a faixa de temperatura onde a curva mostrou-se linear para a primeira etapa de degradação do PVA.

$\phi$	T <sub>inicial</sub>	T <sub>final</sub>	Ea(kJ)	R
20	338,7	402,8	1,53	0,9973

O método de Freeman-Carroll não aparenta se adequar muito bem a segunda etapa de degradação do PVA, pois se analisarmos os valores de Ea e ordem de reação do processo (Tabelas 19 e 20) trata-se aparentemente de dois mecanismos, porém sabe-se pela análise dos espectros no infravermelho, que ao final da primeira etapa de degradação o resíduo sólido se assemelha muito com o resíduo da primeira etapa de degradação do PVC, o que sugere que os parâmetros cinéticos teriam valores próximos, porém isso não foi observado. É importante novamente ressaltar que estamos tratando de um sistema consideravelmente complexo, sem uma estrutura bem definida, pois se trata de cadeias de diferentes comprimentos e ramificações, com insaturações de diferente extensão na conjugação e possíveis duplas acumuladas<sup>(38,40)</sup>. Por esses motivos torna-se difícil analisar com clareza o significado da magnitude dos parâmetros cinéticos obtidos, servindo esses mais de forma comparativa, que especifica de determinada reação.

**Tabela 19:** Valores de Energia de Ativação ( $E_a$ (coef. angular)), coeficiente de correlação (R) e a faixa de temperatura onde a curva mostrou-se linear para a segunda etapa de degradação do PVA.

$\phi$	$T_{inicial}$	$T_{final}$	$E_a(KJ)$	R
20	467,9	480,9	464,22	0,9777
	481,9	536,1	98,59	0,9496

**Tabela 20:** Valores da ordem da reação ( $n$ (coef. angular)), coeficiente de correlação (R) e a faixa de temperatura onde a curva mostrou-se linear para a segunda etapa de degradação do PVA.

$\phi$	$T_{inicial}$	$T_{final}$	$n$	R
20	466,8	478,8	2,36	0,9786
	487,0	523,0	0,96	0,9981

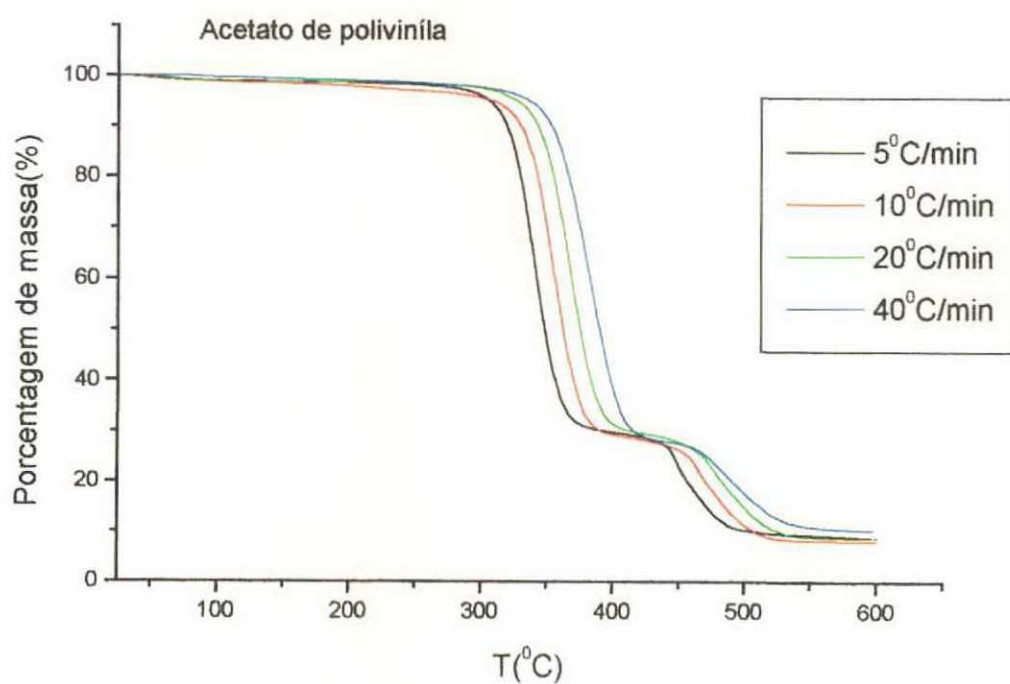
Já a  $E_a$  obtida a partir dos dados das curvas termogravimétricas do PVC com diferentes taxas de aquecimento (Figura 25) pela aplicação do método de Ozawa são apresentados nas Tabelas 21 e 22. A média da  $E_a$  referente a primeira etapa de degradação foi de 164,9 kJ/mol, com pouca variação nos valores obtidos em diferentes frações de massa. Já para a segunda etapa de degradação a média da  $E_a$  foi de 252,1 kJ/mol.

**Tabela 21:** Tabela de valores de Energia de ativação na correspondente fração decomposta da primeira etapa de degradação do PVA fornecido pelo gráfico de Ozawa.

$\alpha$	$E_a(KJ/mol)$
0,097	161,25
0,164	161,82
0,230	161,36
0,297	160,27
0,364	160,17
0,430	160,82
0,497	162,46
0,563	165,93
0,630	173,00
0,663	181,98
<b>média</b>	<b>164,91</b>

**Tabela 22:** Tabela de valores de Energia de ativação na correspondente fração decomposta da segunda etapa de degradação do PVA fornecido pelo gráfico de Ozawa.

$\alpha$	Ea(KJ/mol)
0,742	322,57
0,759	290,20
0,776	272,34
0,793	262,29
0,810	253,98
0,827	246,56
0,844	238,82
0,861	229,73
0,878	214,05
0,887	190,62
<b>média</b>	<b>252,12</b>



**Figura 28:** Curvas termogravimétricas do PVA obtidas com taxas de aquecimento de 5, 10, 20 e 40°C/min em N<sub>2</sub>.

### 3.4.3 Parâmetros Cinéticos dos processos de degradação do Copolímero.

Os parâmetros cinéticos obtidos pela aplicação do método de Freeman-Carroll aos dados da curva termogravimétrica do copolímero são apresentados nas Tabelas 23, 24, 25 e 26. O valor encontrado para a  $E_a$  para a primeira etapa (Tabelas 23 e 24) foi de 174,9 kJ/mol cuja ordem de reação corresponde a 1,46. Já para a segunda etapa a  $E_a$  foi de 226,6 kJ/mol com  $n = 1,34$  (Tabelas 25 e 26)

**Tabela 23:** Valores de Energia de Ativação ( $E_a$ (coef. angular)), coeficiente de correlação (R) e a faixa de temperatura onde a curva mostrou-se linear para a primeira etapa de degradação Copolímero.

$\phi$	$T_{inicial}$	$T_{final}$	$E_a(KJ)$	R
20	320,5	346,6	174,88	0,9978

**Tabela 24:** Valores da ordem da reação ( $n$ (coef. angular)), coeficiente de correlação (R) e a faixa de temperatura onde a curva mostrou-se linear para a primeira etapa de degradação do Copolímero.

$\phi$	$T_{inicial}$	$T_{final}$	$E_a(KJ)$	R
20	312,5	381,5	1,46	0,9986

**Tabela 25:** Valores de Energia de Ativação ( $E_a$ (coef. angular)), coeficiente de correlação (R) e a faixa de temperatura onde a curva mostrou-se linear para a segunda etapa de degradação do Copolímero.

$\phi$	$T_{inicial}$	$T_{final}$	$E_a(KJ)$	R
20	444,9	519,0	226,58	0,9982

**Tabela 26:** Valores da ordem da reação ( $n$ (coef. angular)), coeficiente de correlação (R) e a faixa de temperatura onde a curva mostrou-se linear para a segunda etapa de degradação do Copolímero.

$\phi$	$T_{inicial}$	$T_{final}$	N	R
20	444,9	525,0	1,34	0,9989

Já a  $E_a$  obtida a partir dos dados das curvas termogravimétricas do Copolímero com diferentes taxas de aquecimento (Figura 26) pela aplicação do método de Ozawa são apresentados nas Tabelas 27 e 28. A média da  $E_a$  referente à primeira etapa de degradação foi de 109,6 kJ/mol, com pouca variação

nos valores obtidos em diferentes frações de massa. Já para a segunda etapa de degradação a média da  $E_a$  foi de 224,3kJ/mol.

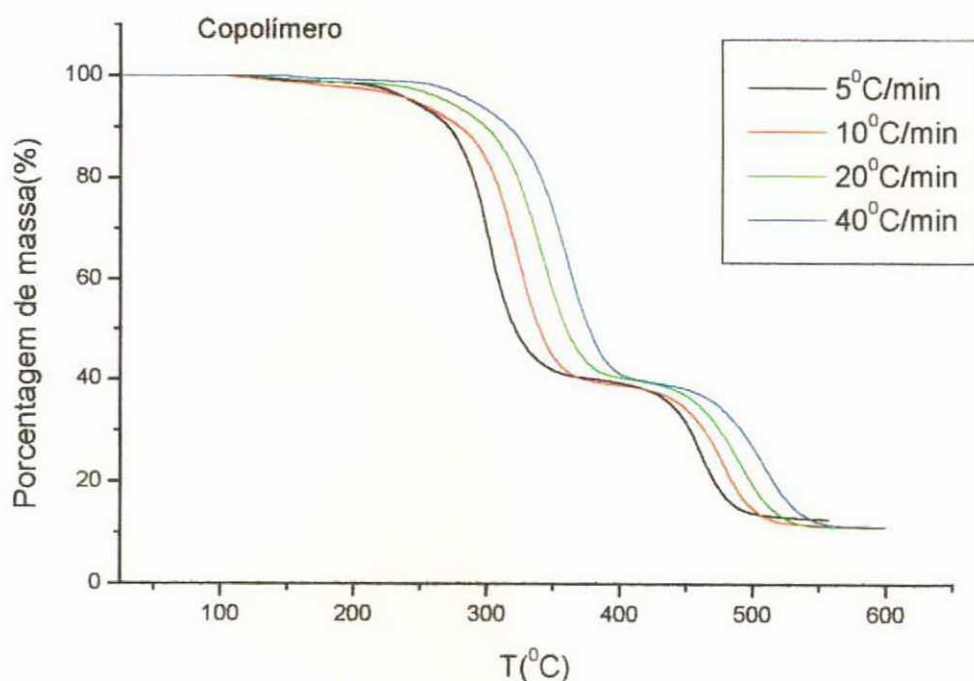
**Tabela 27:** Tabela de valores de Energia de ativação na correspondente fração decomposta da primeira etapa de degradação do Copolímero fornecido pelo gráfico de Ozawa.

$\alpha$	$E_a(\text{KJ/mol})$
0,075	99,01
0,133	108,89
0,190	108,73
0,248	107,34
0,306	106,04
0,364	105,30
0,422	105,91
0,479	109,17
0,537	117,83
0,566	127,36
<b>média</b>	<b>109,56</b>

**Tabela 28:** Tabela de valores de Energia de ativação na correspondente fração decomposta da segunda etapa de degradação do Copolímero fornecido pelo gráfico de Ozawa.

$\alpha$	$E_a(\text{KJ/mol})$
0,632	227,81
0,657	238,11
0,683	234,88
0,709	227,45
0,735	218,00
0,761	214,44
0,787	214,03
0,813	214,88
0,839	221,15
0,852	232,54
<b>média</b>	<b>224,33</b>





**Figura 29:** Curvas termogravimétricas do copolímero obtidas com taxas de aquecimento de 5, 10, 20 e 40°C/min em N<sub>2</sub>.

Nota-se que tanto o método de Freeman-Carroll quanto o método de Ozawa sugerem que na primeira etapa de degradação do copolímero ocorre um único mecanismo. Entretanto, torna-se pertinente recorreremos a curva de DSC do copolímero não mais com o intuito de caracterização do material e sim uma investigação mecanística.

A curva de DSC apresenta um pico endotérmico (região ampliada da Figura 8) referente, como observado nos espectros no infravermelho dos produtos gasosos, a eliminação de propan-2-ol. Em seguida ocorre uma inversão de sinal na entalpia resultando num pico exotérmico bem mais intenso que o anterior. Esse por sua vez referente à eliminação de HCl, benzeno, ácido acético e dióxido de carbono (ver Figura 21).

A mudança citada acima caracteriza uma mudança no mecanismo de degradação<sup>(24)</sup>. Possivelmente, a reação de eliminação do propan-2-ol, resulta na formação de um intermediário que desestabiliza as ligações entre os grupos

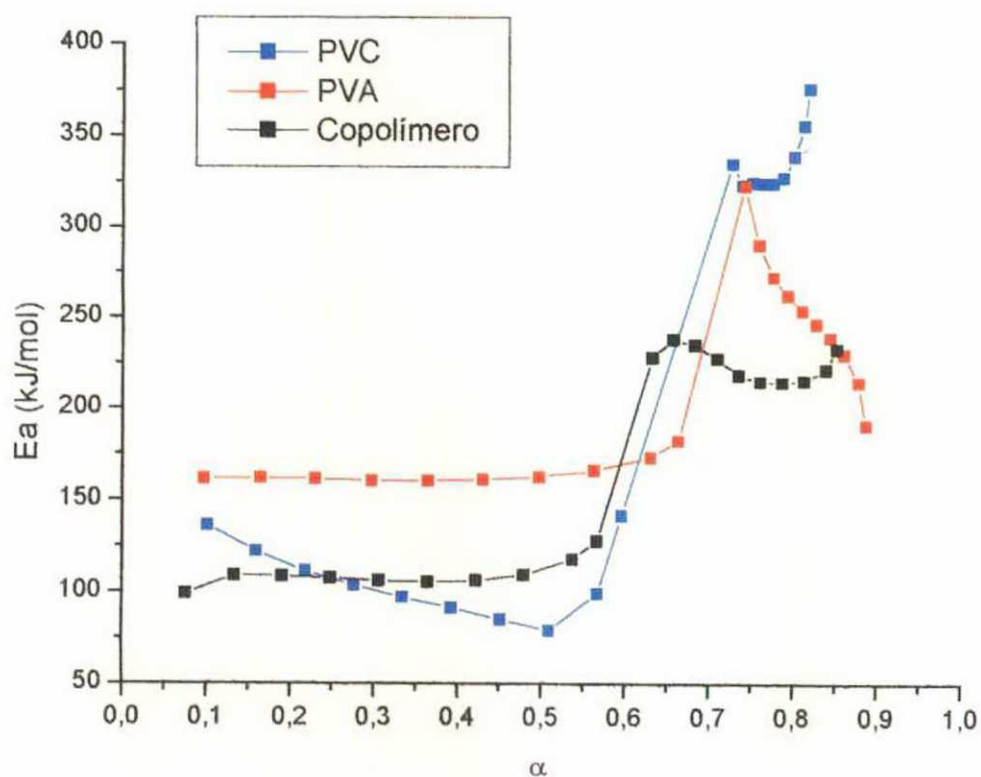
laterais e a cadeia principal, talvez pela formação de carbonos radicalares pertencentes a cadeia principal.

Como a disposição dos monômeros na cadeia é aleatório é possível que a cadeia apresente regiões ativadas por toda sua extensão, justificando a formação simultânea de HCl, ácido acético, benzeno e dióxido de carbono, fato esse inesperado visto que nos homopolímeros as rupturas das ligações em questão (C-Cl no PVC e C-acetato no PVA) ocorrem em temperatura bem diferentes reproduzindo picos endotérmicos nas curvas de DSC (Figuras 6 e 7)

Outro ponto a ser destacado é que os experimentos termogravimétricos foram realizados com taxas de aquecimento de 2 e 0,5°C/min, com o intuito de desmembrar o ombro e o pico que aparecem na curva de DTG do copolímero (Figura 14), porém o que se observou foi o mesmo comportamento que à taxas de aquecimento maiores, o que vem a confirmar a dependência de ocorrência do segundo mecanismo com a formação de um intermediário decorrente da eliminação de propan-2-ol.

O mecanismo referente a segunda etapa de decomposição do copolímero é provavelmente similar a segunda etapa de degradação do PVC e do PVA visto que os produtos formados, caracterizados nos espectros no infravermelho são os mesmos, sendo válida também para o copolímero as discussões e observações feitas em relação aos homopolímeros.

Uma amostra da estabilidade térmica baseada na variação de  $E_a$  com a variação da fração de massa obtidas pelo método de Ozawa é apresentada na Figura 27. Percebe-se que o copolímero não adquire uma estabilidade térmica significativa com relação ao PVC (monômero em maior quantidade) na primeira e segunda etapa de degradação. O PVA por sua vez mostrou ser o sistema mais estável termicamente com relação a primeira etapa de degradação enquanto que na segunda o mais estável foi o PVC.



**Figura 30:** Amostra da estabilidade térmica do copolímero em relação aos homopolímeros, comparando a  $E_a$  obtida pelo método de Ozawa.

## CAPÍTULO IV

### CONCLUSÃO

A caracterização dos espectros no infravermelho indicam que na primeira etapa de degradação ocorre a eliminação de HCl e benzeno do PVC, ácido acético do PVA e propan-2-ol, HCl, benzeno, ácido acético e dióxido de carbono do copolímero, restando como resíduo sólido, estruturas vinílicas e vinilidênicas, insaturações conjugadas e acumuladas e ligações cruzadas entre as cadeias para os três sistemas.

Já na segunda etapa de degradação os produtos gasosos e residuais são aparentemente os mesmos para todos os polímeros em questão. Ocorre a formação de metano e hidrocarbonetos na fase gasosa e compostos carbonados como resíduo sólido.

A aplicação do método de Freeman-Carroll sugere que a degradação do PVC ocorre em duas etapas, sendo que na primeira observa-se dois mecanismos distintos, o primeiro refere-se à eliminação de HCl e benzeno e o segundo a eliminação de HCl e formação de ligações cruzadas entre as cadeias, porém os valores dos parâmetros cinéticos não apresentam muita coerência se tratados mecanisticamente. O método de Ozawa não sugeriu mudança de mecanismo na primeira etapa e segunda etapa de degradação.

O PVA apresentou duas etapas de degradação, a primeira referente à eliminação de ácido acético e a segunda com os mesmos produtos caracterizados na degradação do PVC. O método de Freeman-Carroll apresentou  $E_a = 269,8 \text{ kJ/mol}$  e  $n = 1,53$  para a primeira etapa e não demonstrou linearidade para a segunda etapa de degradação. Já o método de Ozawa forneceu  $E_a = 164,9$  e  $252,1 \text{ kJ/mol}$  para a primeira e segunda etapa, respectivamente.

O copolímero, bem como os sistemas anteriores degrada-se em duas etapas. A aplicação dos métodos de Freeman-Carroll e Ozawa aos dados termogravimétricos do copolímero não indica mudanças de mecanismo durante a primeira etapa. Porém na etapa em questão observa-se primeiramente a

eliminação de propan-2-ol o que parece provocar uma mudança de mecanismo (observado no DSC e em termogramas realizados com taxas de aquecimento menores) possivelmente pela formação de intermediário com carbonos radiculares presentes na cadeia principal o que ocasionaria uma desestabilização de ligações dos grupos presos à mesma provocando a eliminação de HCl, ácido acético e CO<sub>2</sub> simultaneamente. Já para a segunda etapa (com produtos semelhantes à degradação do PVC e PVA) os parâmetros cinéticos obtidos pelos dois métodos indicam a existência de um único mecanismo de degradação.

## BIBLIOGRAFIA

1. TAGER, A. Physical Chemistry of Polymers. (Rússia) MIR Publishers, 1972, p. 59-66, 75,76.
2. HATAKEYAMA, T., QUINN, F. X. Thermal Analysis. (Grã-Bretanha) John Wiley & Sons, 1994, 3ª edição.
3. ATKINS, P. W. Physical Chemistry. (EUA) Oxford University Press, 1999, 6ª edição, p. 481-483, 775-777.
4. FREEMAN, E. S., CARROLL, B. The application of thermoanalytical techniques to reaction. The thermogravimetric evaluation of the kinetics of the decomposition of calcium oxalate monohydrate. Journal of Physical Chemistry, v. 62, p. 394-397, 1958.
5. CHANG, J. H., BALKE, S. T. The thermal degradation kinetics of polypropylene: Part III. Thermogravimetric analyses. Polymer Degradation and Stability, v.57, p. 135-149, 1997.
6. DOYLE, C. D. Kinetic analysis of thermogravimetric data. Journal of Applied Polymer Science, v. 5, p. 285-292, 1961.
7. DOYLE, C. D. Estimating isothermal life from thermogravimetric data. Journal of Applied Polymer Science, v. 6, p. 639-642, 1962.
8. OZAWA, T. A new method of analyzing thermogravimetric data. Bulletin of the Chemical Society of Japan, v. 38, p. 1881-1886, 1965.
9. WEITI, D.; Infrared Vapour Spectra, (Grã-Bretanha) Heyden & Son Ltda; 1970.
10. SAUNDERS, K. J.; Organic Polymer Chemistry, (EUA) Chapman and Hall LTDA;

1988, 2ª edição.

11. HERRERA, M., MATUSCHEK, G., KETTRUP, A. Comparative studies of polymers using TA-MS, macro TA-MS and TA-FTIR. Thermochimica Acta, v, 361, p. 69-76, 2000.
12. MOULINIÉ, P., PAROLI, R. M., WANG, Z. Y., DELGADO, A. H., GUEN, A. L., QI, Y., GAO, J. P. Investigating the degradation of thermoplastics by thermogravimetry-fourier transform infrared apectroscopy (TG-FTIR). Polymer Testing, v. 15, p. 75-89, 1996.
13. CÁRDENAS, G., MUNÓS, C., CARBACHO, H. Thermal properties and TGA-FTIR studies of polyacric and polymethacrilic acid doped with metal clusters. European Polymer Journal, v. 36, p. 1091-1099, 2000.
14. LEHRLE, R. S., DADVAND, N., PARSONS, I.W., ROLLINSON, M., HORN, I. M., SKINNER, A. R. Pyrolysis-GC-MS used to study the thermal degradation of polymers containing chlorine III. Kinetics and mechanisms of polychloroprene pyrolysis. Selected ion current plots used to evaluate rate constants for the evolution of HCl and other degradation products. Polymer Degradation and Stability, v.70, p. 395-407, 2000.
15. GROENEWOUD, W. M., JONG, W. The thermogravimetric analyzer-coupled-fourier transforms infrared/mass spectrometry technique. Thermochimica acta, v. 286, p. 341-354, 1996.
16. LIU, N. A., FAN, W. C. Critical consideration on the Freeman and Carroll method for evaluation global mass loss kinetics of polymer thermal degradation. Thermochimica acta, v. 338, p. 85-94, 1999.
17. CRIADO, J. M. A critical study of the suitability of the Freeman and Carroll method for the kinetics analysis of reactions of thermal decomposition of solids.

Thermochimica acta, v.54, p. 150-165, 1982.

18. MCNEILL, I. C., AHMED, S. RENDALL, S. Thermal degradation of the alternating copolymer of isopropenil acetate and maleic anhydride. Polymer Degradation and Stability, v. 62, p. 85-95, 1998.
19. MAYEDA, S. TANIMOTO, N., NIWA, H., NAGATA, M. Termal degradation studies of poly(vinyl chloride) and ethylene-vinyl chloride copolymer. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 33, p. 243-252, 1995.
20. KANIS, L. A. VIEL, F. C., CRESPO, J. S., BERTOLINO, J. R., PIRES, T. N., SOLDI, V. Study of poly(ethylene oxide)/Carbopol blends through thermal analysis and infrared spectroscopy. Polymer, v.41, p.3303-3309, 2000.
21. MOHAMED, N. A., SABAA, M. W. Thermal degradaion of poly(vinyl chloride)-poly(vinyl butyral) blends. European Polymer Journal, v. 35, p. 1731-1737, 1999.
22. SHIRAGA, Y., UDDIN, M. A., MUTO, A., NARAZAKI, M., SAKATA, Y. Boiling-point distributions and dechlorination of organic chlorine compounds in oil obtained from the degradation of PVC mixed plastic. Energy e Fuels, v. 13, p. 428-432, 1999.
23. CHATTOPADHYAY, S., MADRAS, G. Degradation kinetics of poly(vinyl acetate) in the presence of aluminum chloride. Polymer Degradation and Stability, v. 73, p. 83-86,2001.
24. KIM, S. Pyrolysis kinetics of waste PVC pipe. Waste Management, v. 21, p. 609-616, 2001.
25. BOCKHORN, H., HORNING, A., HORNING, U. Mechanisms and kinetics of thermal decomposition of plastics from isothermal and dynamic measurements. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 50, p. 77-101, 1999.



26. MONTEIRO, E. E. C., THAUMATURGO, C. Surface phenomena and polymer miscibility of PVC/EVA blends. Composites Science and Technology, v. 57, p. 1159-1165, 1997.
27. MIRANDA, R., YANG, J., ROY, C., VASILE, C. Vacuum pyrolysis of commingled plastics containing PVC I. Kinetic study. Polymer Degradation and Stability, v. 72, p. 469-491, 2001.
28. MIRANDA, R., PAKDEL, H., ROY, C., DARMSTADT, H. VASILE, C., Vacuum pyrolysis of PVC II: Product analysis. Polymer Degradation and Stability, v. 66, p. 107-125, 1999.
29. ANTHONY, G. M. Kinetic and chemical studies of polymer cross-linking using thermal gravimetry and hyphenated methods. Degradation of polyvinylchloride. Polymer Degradation and Stability, v. 64, p. 353-357, 1999.
30. MCNEILL, I. C., MEMETEA, L., COLE, W. J. A study of the products of PVC thermal degradation. Polymer Degradation and Stability, v. 49, p. 181-191, 1995.
31. BELTRÁN, M., MARCILLA, A. Fourier transform infrared spectroscopy applied to the study of PVC decomposition. European Polymer Journal, v. 33, p. 1135-1142, 1997.
32. BACALOGLU, R., FISCH, M. Degradation and stabilization of poly(vinyl chloride). V. Reaction mechanism of poly(vinyl chloride) degradation. Polymer Degradation and Stability, v. 47, p. 33-57, 1995.
33. MIRANDA, R., YANG, J., ROY, C., VASILE, C. Vacuum pyrolysis of PVC I. Kinetic study. Polymer Degradation and Stability, v. 64, p. 127-144, 1999.
34. TROITSKII, B.B., TROITSKAYA, L. S. Mathematical models of the initial stage of the thermal degradation of poly(vinyl chloride)- IV. Influence of stereoisomery.

European Polymer Journal, v. 33, p. 1289-1289, 1997.

35. MILLÁN, J. L., MARTÍNEZ, G., GÓMEZ-ELVIRA, J. M., GUARROTXENA N., TIEMBLO, P. Influence of tacticity on the thermal degradation of PVC: 8. A comprehensive study of the local isotactic GTTG- conformation dependence of the mechanism of initiation. Polymer, v. 37, p. 219-230, 1996.
36. TROITSKII, B.B., TROITSKAYA, L. S. Degenerated branching of chain in poly(vinyl chloride) thermal degradation. European Polymer Journal, v. 35, p. 2215-2224, 1999.
37. MA, S., LU, J., GAO, J. Study of the low temperature pyrolysis of PVC. Energy e Fuels, v. 15, p. 04-08, 2001.
38. MARCILLA, A., BELTRÁN, M. Thermogravimetric kinetics study of poly(vinyl chloride) pyrolysis. Polymer Degradation and Stability, v. 48, p. 219-229, 1995.
39. MCNEILL, I. C., Thermal degradation mechanisms of some addition polymers and copolymers. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 40-41, p. 21-41, 1997.
40. MCNEILL, I. C., AHMED, S., MEMETEA, L. Thermal degradation of vinyl acetate-methacrylic acid copolymer and the homopolymers. II. Thermal analysis studies. Polymer Degradation and Stability, v. 48, p. 89-97, 1995.
41. MCNEILL, I. C., MEMETEA, L., AHMED, S., COLE, W. J. The thermal degradation of the vinyl acetate-methacrylic acid copolymer and its related homopolymers. III: the analysis of the pyrolysis products. Polymer Degradation and Stability, v. 48, p. 395-410, 1995.
42. MARÍN. M. L., JIMÉNEZ, A., LÓPEZ, J., VILAPLANA, J. Thermal degradation of ethylene (vinyl acetate). Kinetic analysis of thermogravimetric data. Journal of

Thermal Analysis, v.47, p. 247-258, 1996.

43. RUFINO, E. S., MONTEIRO, E. E. C. Characterisation of lithium and sodium salts of poly(methacrylic acid) by FTIR and thermal analysis. Polymer, v. 41, p. 4213-4222, 2000.
44. PIRACHA, A., ZULFIQAR, S., MCNEILL, I. C. The thermal degradation of copolymers of glycidyl methacrylate and vinylacetate. Polymer Degradation and Stability, v. 51, p. 319-326, 1996.
45. GÖKÇEL, H. I., BALKÖSE, D. Thermal degradation of poly(vinyl chloride) plastigels. Advances in Polymer Technology, v.-17, p. 63-71, 1998.
46. BUENO, W. A. Manual de Espectroscopia Vibracional. (Brasil) McGraw-Hill, 1989.
47. MESZLÉNYI, G., KÖRTVÉLYEESY, G. Direct determination of vinyl acetate content of ethylene-vinyl acetate copolymers in thick films by infrared spectroscopy. Polymer Testing, v. 18, p. 551-557, 1999.
48. SILVERSTEIN, R. M. Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos, Editora Guanabara Dois S. A., 1979, 3ª edição.
49. MCNEILL, I. C., AHMED S., RENDALL, S., GORMAN, J. G. Thermal degradation behaviour of poly(isopropenyl acetate). Polymer Degradation and Stability, v. 60, p. 43-52, 1998.