

Graziela Camas Alves do Amaral

**Determinação de parâmetros cinéticos para
decomposição térmica de resinas utilizadas em
revestimentos.**

**Dissertação apresentada ao
Instituto de Química,
Universidade Estadual
Paulista, como parte dos
requisitos para obtenção do
título de Mestre em Química.**

Orientador (a): Prof^a Dr^a Marisa Spirandeli Crespi

**Araraquara
2007**

FICHA CATALOGRÁFICA

A485d Amaral, Graziela Camas Alves do
 Determinação de parâmetros cinéticos para decomposição térmica de
resinas utilizadas em revestimento / Graziela Camas Alves do Amaral. –
Araraquara : [s.n], 2007
 82 f. : il.

 Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de
Química

 Orientador: Marisa Spirandeli Crespi

 1. Cinética química. 2. Decomposição térmica. 3. Modelo cinético.
4. Verniz. I. Título.

Elaboração: Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação do Instituto de Química de
Araraquara

Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação

GRAZIELA CAMAS ALVES DO AMARAL

Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Araraquara, 12 de fevereiro de 2007.

BANCA EXAMINADORA


Prof.^a Dr.^a Marisa Spirandeli Crespi (Orientadora)
Instituto de Química – UNESP, Araraquara


Prof. Dr. Fernando Luis Fertonani
Departamento de Química e Ciências Ambientais – IBILCE / UNESP, São José do Rio Preto


Prof. Dr. Carlos Alberto Alves Cairo
Centro Técnico Aeroespacial – IAE/CTA, São José dos Campos

DEDICO ESTE TRABALHO.....

Aos meus pais Sueli e Jefferson,

À minha vó Cida e

Minha grande amiga Nina,

*que sempre me incentivaram
para a realização deste trabalho.*

AGRADECIMENTOS

A Deus por sempre estar ao meu lado.

Aos meus orientadores Marisa e Clóvis pelo incentivo e orientação, que foi essencial para minha formação profissional.

Aos colegas de laboratório, que sempre me ajudaram e me apoiaram muito nos momentos de dificuldade e também pelos bons momentos.

A Luciana pela ajuda e atenção no desenvolvimento deste trabalho.

A toda a minha família.

À minha mãe Sueli, meu pai Jefferson e minha avó Cida pelo amor, carinho e compreensão.

À minha grande amiga Nina.

Às minhas amigas Maíra e Jeje que mesmo tão longe sempre estiveram muito presente.

À República Sobradinho: Josi, Mayra, Roberta e Ósmio.

Aos meus amigos Maisa, Carnaúba, Renata, Camila, Rodrigo, Márcia, Amanda, Marcos, Breno, Fer, Marina, pelos grandes e ótimos momentos.

A todos meus amigos de Ibitinga, que sempre estiveram presente, principalmente a Mayra, Tati, Ju, Rodrigo, Karina, Vivian, Jaque, Manuela.

Aos meus colegas e amigos da Citrosuco que sempre me ajudaram e me apoiaram muito nos momentos de dificuldade e também pelos bons momentos.

Aos meus gerentes da Citrosuco: Leandro, Rodrigo e Gustavo que colaboraram muito para a realização deste trabalho.

A todas aquelas pessoas que sempre me ajudaram de alguma forma na realização deste trabalho.

A todos vocês o meu muito obrigado.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	17
1.1. Revestimentos.....	17
1.2. Durabilidade dos revestimentos	17
2. OBJETIVOS.....	20
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	21
3.1. Tintas látex branca.....	21
3.1.1. <i>Composição geral de tintas imobiliárias (Látex).....</i>	<i>21</i>
3.1.1.1. <i>Componentes líquidos.....</i>	<i>21</i>
3.1.1.2. <i>Componentes sólidos.....</i>	<i>23</i>
3.1.1.3. <i>Resina acrílica.....</i>	<i>23</i>
3.2. Vernizes	24
3.2.1. <i>Resinas alquídicas.</i>	<i>25</i>
3.3. Fundamentos das técnicas de análise térmica	25
3.3.1. <i>Análise Termogravimétrica (TG).....</i>	<i>26</i>
3.3.2. <i>Análise Térmica Diferencial (DTA).....</i>	<i>27</i>
3.4. Cinética de decomposição no estado sólido.	27
3.4.1. <i>Efeito de compensação cinética.....</i>	<i>29</i>
4. METODOLOGIA	32
4.1. Preparação das amostras	32
4.2. Caracterização das amostras	33
4.2.1. <i>Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA).....</i>	<i>33</i>
4.2.2. <i>Difratometria de raios X.....</i>	<i>33</i>
4.3. Método de determinação dos parâmetros cinéticos.....	34
4.4. Métodos para determinação do modelo cinético	37
4.5. Efeito da Compensação Cinética (KCE).....	40
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	42

5.1. Identificação e quantificação da resina acrílica nas amostras de tintas látex branca.....	42
5.1.1. <i>Difratometria de raios X</i>	47
5.2. Identificação e quantificação da resina alquídica nas amostras de vernizes.	48
5.3. Determinação dos parâmetros cinéticos das tintas látex branca.....	51
5.4. Determinação dos parâmetros cinéticos dos vernizes	58
5.5. Determinação do modelo cinético da resina acrílica presente nas tintas látex branca.....	65
5.6. Determinação do modelo cinético da resina alquídica presente nos vernizes	70
5.7. Efeito da compensação cinética.....	72
6. CONCLUSÃO	77
7. REFERÊNCIAS	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Expressões matemáticas da função $f(\alpha)$, modelos cinéticos, símbolos e características principais associadas aos mecanismos.	38
Tabela 2: Intervalos de temperatura e perda de massa em cada etapa de decomposição térmica das amostras de tintas látex branca e resina acrílica, em atmosfera de ar sintético, razão de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$, em cadinho de alumina no 1º mês de exposição à radiação solar.	44
Tabela 3: Temperatura e natureza dos picos das curvas DTA das amostras de tintas látex branca e da resina acrílica, em atmosfera de ar sintético e razão de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$, em cadinho de alumina no 1º mês de exposição à radiação solar.....	46
Tabela 4: Intervalos de temperatura e perda de massa em cada etapa de decomposição térmica das amostras de vernizes e resina alquídica, em atmosfera de ar sintético, razão de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$, em cadinho de alumina no 1º mês de exposição à radiação solar.	49
Tabela 5: Temperatura e natureza dos picos das curvas DTA das amostras de vernizes e da resina alquídica, em atmosfera de ar sintético, razão de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$, em cadinho de alumina no 1º mês de exposição à radiação solar.....	51
Tabela 6: Intervalos de temperatura da 1ª etapa de decomposição térmica da resina acrílica nas amostras de tintas látex branca, em atmosfera de nitrogênio (100 mLmin^{-1}), razão de aquecimento de 5, 10 e $20\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$, no 1º e 7º mês de exposição a radiação solar.....	54
Tabela 7: Parâmetros cinéticos E e $\log A$, das amostras de tintas látex branca, em atmosfera de nitrogênio (100 mLmin^{-1}), razão de aquecimento de 5, 10 e $20\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$, no 1º e 7º mês de exposição a radiação solar.....	58
Tabela 8: Intervalos de temperatura da 1ª etapa de decomposição térmica dos vernizes D, E e F, em atmosfera de nitrogênio (100 mLmin^{-1}), razão de aquecimento de 5, 10 e $20\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$, no 1º e 7º mês de exposição a radiação solar.	61

Tabela 9: Parâmetros cinéticos E e logA, das amostras de verniz, em atmosfera de nitrogênio (100 mLmin^{-1}), razão de aquecimento de 5, 10 e 20°Cmin^{-1} , no 1º e 7º mês de exposição a radiação solar.....	65
Tabela 10: Valores dos expoentes cinéticos para as amostras de tintas látex branca, a 20°Cmin^{-1} , no 7º mês de exposição à radiação solar.....	68

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Fórmulas gerais dos monômeros constituintes da resina acrílica.	24
Figura 2: Reação de síntese da resina alquídica.	25
Figura 3: Amostras das diferentes tintas (A, B e C) aplicadas em placas de vidro no suporte para exposição à radiação solar.	32
Figura 4: Amostras dos diferentes vernizes, na seqüência E, D e F de cima para baixo, aplicadas em placas de vidro, no suporte para exposição à radiação solar.	32
Figura 5: Logaritmo da razão de aquecimento em função do inverso da temperatura para vários níveis de conversão da primeira etapa de decomposição térmica do verniz E.	36
Figura 6: Diagrama esquemático para determinação do modelo cinético ^[24]	40
Figura 7: Curvas TG das amostras A, B e C, das tintas látex branca, em atmosfera de ar sintético (100 mLmin ⁻¹), razão de aquecimento de 20 °Cmin ⁻¹ em cadinho de alumina, no 1º mês de exposição à radiação solar.	42
Figura 8: Curva TG da resina acrílica em atmosfera de ar sintético (100 mLmin ⁻¹), razão de aquecimento de 20°Cmin ⁻¹ em cadinho de alumina ⁹	43
Figura 9: Curvas DTA das amostras A, B e C, das tintas látex branca, em atmosfera de ar sintético (100mLmin ⁻¹), razão de aquecimento de 20°Cmin ⁻¹ em cadinho de alumina, no 1º mês de exposição à radiação solar.	45
Figura 10: Curvas DTA da resina acrílica em atmosfera de ar sintético (100mLmin ⁻¹), razão de aquecimento de 20°Cmin ⁻¹ em cadinho de alumina ⁹	45
Figura 11: Difratoograma do resíduo das análises de TG/DTA da amostra A da tinta látex branca, decomposição à T= 900 °C.	47
Figura 12: Difratoograma do resíduo das análises de TG/DTA da amostra B da tinta látex branca da decomposição à T= 900 °C.	47
Figura 13: Difratoograma do resíduo das análises de TG/DTA da amostra C da tinta látex branca da decomposição à T= 900 °C.	47
Figura 14: Curvas TG das amostras D, E e F, dos vernizes, em atmosfera de ar sintético (100mLmin ⁻¹), razão de aquecimento de 20 °Cmin ⁻¹ em cadinho de alumina, no 1º mês de exposição à radiação solar.	48

- Figura 15:** Curva TG da resina alquídica em atmosfera de ar sintético (100 mLmin^{-1}), razão de aquecimento de 20°Cmin^{-1} em cadinho de alumina⁹.49
- Figura 16:** Curvas DTA das amostras D, E e F, dos vernizes, em atmosfera de ar sintético (100mLmin^{-1}), razão de aquecimento de 20°Cmin^{-1} em cadinho de alumina, no 1º mês de exposição à radiação solar.50
- Figura 17:** Curvas DTA da resina alquídica em atmosfera de ar sintético (100mLmin^{-1}), razão de aquecimento de 20°Cmin^{-1} em cadinho de alumina⁹.50
- Figura 18:** Curvas TG da amostra A de tinta látex branca, em atmosfera de nitrogênio (100mLmin^{-1}), cadinho de alumina, razões de aquecimento de 5, 10 e 20°Cmin^{-1} , em diferentes períodos de exposição à radiação solar.52
- Figura 19:** Curvas TG da amostra B de tinta látex branca, em atmosfera de nitrogênio (100mLmin^{-1}), cadinho de alumina, razões de aquecimento de 5, 10 e 20°Cmin^{-1} , em diferentes períodos de exposição à radiação solar.52
- Figura 20:** Curvas TG da amostra C de tinta látex branca, em atmosfera de nitrogênio (100mLmin^{-1}), cadinho de alumina, razões de aquecimento de 5, 10 e 20°Cmin^{-1} , em diferentes períodos de exposição à radiação solar.53
- Figura 21:** Etapa de decomposição selecionado da amostra de tinta B, em atmosfera de nitrogênio (100 mLmin^{-1}), 5, 10 e 20°Cmin^{-1} , para obtenção dos parâmetros cinéticos.54
- Figura 22:** Logaritmo da razão de aquecimento em função do inverso da temperatura para vários níveis de conversão da primeira etapa de decomposição térmica da resina acrílica na tinta A no 1º mês de exposição à radiação solar.....55
- Figura 23:** Logaritmo da razão de aquecimento em função do inverso da temperatura para vários níveis de conversão da primeira etapa de decomposição térmica da resina acrílica na tinta B no 1º mês de exposição à radiação solar.....55
- Figura 24:** Logaritmo da razão de aquecimento em função do inverso da temperatura para vários níveis de conversão da primeira etapa de decomposição térmica da resina acrílica na tinta C no 1º mês de exposição à radiação solar.....56
- Figura 25:** Logaritmo da razão de aquecimento em função do inverso da temperatura para vários níveis de conversão da primeira etapa de

decomposição térmica da resina acrílica na tinta A no 7º mês de exposição à radiação solar.....	56
Figura 26: Logaritmo da razão de aquecimento em função do inverso da temperatura para vários níveis de conversão da primeira etapa de decomposição térmica da resina acrílica na tinta B no 7º mês de exposição à radiação solar.....	57
Figura 27: Logaritmo da razão de aquecimento em função do inverso da temperatura para vários níveis de conversão da primeira etapa de decomposição térmica da resina acrílica na tinta C no 7º mês de exposição à radiação solar.....	57
Figura 28: Curvas TG do verniz D, em atmosfera de nitrogênio (100mLmin^{-1}), cadinho de alumina, razões de aquecimento de 5, 10 e $20^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$, em diferentes períodos de exposição à radiação solar.....	59
Figura 29: Curvas TG da amostra do verniz E, em atmosfera de nitrogênio (100mLmin^{-1}), cadinho de alumina, razões de aquecimento de 5, 10 e $20^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$, em diferentes períodos de exposição à radiação solar.....	59
Figura 30: Curvas TG da amostra do verniz F, em atmosfera de nitrogênio (100mLmin^{-1}), cadinho de alumina, razões de aquecimento de 5, 10 e $20^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$, em diferentes períodos de exposição à radiação solar.....	60
Figura 31: Etapa de decomposição selecionado da amostra do verniz E, em atmosfera de nitrogênio (100 mLmin^{-1}), 5, 10 e $20^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$, para obtenção dos parâmetros cinéticos.	61
Figura 32: Logaritmo da razão de aquecimento em função do inverso da temperatura para vários níveis de conversão da primeira etapa de decomposição térmica da resina alquídica no verniz D no 1º mês de exposição à radiação solar.....	62
Figura 33: Logaritmo da razão de aquecimento em função do inverso da temperatura para vários níveis de conversão da primeira etapa de decomposição térmica da resina alquídica no verniz E no 1º mês de exposição à radiação solar.....	62
Figura 34: Logaritmo da razão de aquecimento em função do inverso da temperatura para vários níveis de conversão da primeira etapa de decomposição térmica da resina alquídica no verniz F no 1º mês de exposição à radiação solar.....	63

Figura 35: Logaritmo da razão de aquecimento em função do inverso da temperatura para vários níveis de conversão da primeira etapa de decomposição térmica da resina alquídica no verniz D no 7º mês de exposição à radiação solar.....	63
Figura 36: Logaritmo da razão de aquecimento em função do inverso da temperatura para vários níveis de conversão da primeira etapa de decomposição térmica da resina alquídica no verniz E no 7º mês de exposição à radiação solar.....	64
Figura 37: Logaritmo da razão de aquecimento em função do inverso da temperatura para vários níveis de conversão da primeira etapa de decomposição térmica da resina alquídica no verniz D no 7º mês de exposição à radiação solar.....	64
Figura 38: Função $y(\alpha)$ e $z(\alpha)$ da primeira etapa de decomposição térmica da resina acrílica na tinta A, $20^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$, no 7º mês de exposição à radiação solar.	66
Figura 39: Função $y(\alpha)$ e $z(\alpha)$ da primeira etapa de decomposição térmica da resina acrílica na tinta B, $20^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$, no 7º mês de exposição à radiação solar.	66
Figura 40: Função $y(\alpha)$ e $z(\alpha)$ da primeira etapa de decomposição térmica da resina acrílica na tinta C, $20^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$, no 7º mês de exposição à radiação solar.	67
Figura 41: Curvas para obtenção do expoente cinético n da resina acrílica presente nas tintas látex branca, $20^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$, para o 7º mês de exposição à radiação solar.	68
Figura 42: Curvas DTG calculada, experimental normalizada e resíduo, a $20^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$, da resina acrílica presente na amostra de tinta A, para o modelo SB, no 7º mês de exposição à radiação solar.....	69
Figura 43: Curvas DTG calculada, experimental normalizada e resíduo, a $20^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$, da resina acrílica presente na amostra de tinta B, para o modelo SB, no 7º mês de exposição à radiação solar.....	69
Figura 44: Curvas DTG calculada, experimental normalizada e resíduo, a $20^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$, da resina acrílica presente na amostra de tinta C, para o modelo SB, no 7º mês de exposição à radiação solar.....	70
Figura 45: Função $y(\alpha)$ e $z(\alpha)$ da primeira etapa de decomposição térmica da resina alquídica da amostra de verniz E, $20^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$, no 7º mês de exposição à radiação solar.	71

Figura 46: Curva para obtenção do expoente cinético n da resina alquídica presente no verniz E, a $20^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$, no 7º mês de exposição à radiação solar.	71
Figura 47: Curvas DTG calculada, experimental normalizada e resíduo, a $20^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$, da resina alquídica presente na amostra de verniz E, para o modelo SB e JMA.	72
Figura 48: Curvas de energia de ativação, E , em função da fração conversional, α , em intervalos de 0,2 a 0,7 das amostras de tintas látex branca no 7º mês de exposição à radiação solar.....	73
Figura 49: Curvas de energia de ativação, E , em função da fração conversional, α , em intervalos de 0,4 a 0,65 das amostras de vernizes no 7º mês de exposição à radiação solar.....	73
Figura 50: Curvas de $\ln A$ em função da energia de ativação, E , das amostras A e C de tintas látex branca para o 1º e 7º mês de exposição à radiação solar.	74
Figura 51: Curvas de $\ln A$ em função da energia de ativação, E , das amostras E e F dos vernizes para o 1º e 7º mês de exposição à radiação solar.	75
Figura 52: Curvas de $\ln A$ em função da energia de ativação, E , da amostra B de tinta látex branca para o 1º e 7º mês de exposição à radiação solar.	75
Figura 53 : Curvas de $\ln A$ em função da energia de ativação, E , da amostra D do verniz para o 1º e 7º mês de exposição à radiação solar.....	76

RESUMO

As tintas e os vernizes têm como principal constituinte as resinas, usados como revestimentos protetor e decorativo de diversas superfícies, que secam por evaporação, oxidação e polimerização de partes de seus constituintes. As tintas látex branca e vernizes comerciais foram aplicados em placas de vidro na forma de filme, secos a temperatura ambiente e expostos à radiação solar por 7 meses. A quantificação e identificação da resina acrílica nas tintas látex branca e alquídica nos vernizes foram realizadas através de técnicas termoanalíticas como TG e DTA. Por outro lado difratometria de raios X foi utilizada para identificar CaCO_3 como carga e TiO_2 como pigmento nas tintas látex branca. Observou-se comportamento térmico semelhante para as diferentes procedências de amostras em relação ao tempo de exposição. Os parâmetros cinéticos energia de ativação, E , e parâmetro de Arrhenius, A , para decomposição térmica das resinas nas amostras comerciais por procedimentos não-isotérmicos e não houve alterações significativas nos valores com o tempo de exposição (sete meses). O modelo cinético autocatalítico de Sesták-Berggren (SB) foi proposto para todas as amostras de tintas látex branca e o de nucleação e crescimento de Johnson-Mehl-Avrami (JMA) além do SB para a amostra de verniz E. Apesar da complexidade da composição das amostras, verificou-se o efeito de compensação cinética representado pela mesma expressão matemática entre as amostras de tintas látex branca A e C e entre as amostras de vernizes E e F, indicando tratar-se do mesmo componente, ou seja, neste intervalo de temperatura analisado, da mesma resina. Para as amostras B e D verificou-se linearidade diferenciada para os intervalos de α analisados, indicando a ocorrência de reações simultâneas e/ou consecutivas, característica de mistura de diferentes resinas.

Palavras-chave: Resinas, cinética não-isotérmica, efeito de compensação cinética.

ABSTRACT

The main constituent of paints and varnishes are resins. They are applied as protector and decorative coatings of various surfaces, dried by evaporation, oxidation and polymerization of constituents. The commercial paints of water base and varnishes were spread in a film form on slides, dried at room temperature and exposed to solar radiation up to seven months. The quantification and identification of acrylic resin in the paints and alquidic in the varnish were carried out through thermoanalytics techniques as TG and DTA. Besides, x-ray diffractometry was used to identify CaCO_3 as charge and TiO_2 as pigment of the paints. It was observed similar behavior to the samples even though the exposition with the time variation. The kinetic parameters as activation energy, E , and Arrhenius parameter, A , to the thermal decomposition of resins to different commercial samples through non-isothermal procedures. There wasn't vary expressive in E regarding the exposition time (seven months). The simulated kinetic model to all the samples of paints was the auto-catalytic Sesták-Berggreen (SB) and nucleation and growth Johnson-Mehl-Avrami (JMA) farther SB to sample E of varnish. In spite of complexity of the composition sample, it was observed Kinetic Compensation Effect (KCE) and it was represented by same mathematic expression between the samples of paints A and C and varnishes E and F. This aspect indicate same component of the temperature range analyzed by same resin. It was observed for samples B and D differential linearity to range α . It's indicating to event of the simultaneous and/or consecutives reaction. This is character of the resin mixtures.

Keywords: Resins, no isothermal kinetic, Kinetic Compensation Effect

1. INTRODUÇÃO

1.1. Revestimentos

O revestimento de superfície é um processo antigo, cujas funções básicas de proteção e estética estão intimamente ligadas ao desenvolvimento tecnológico. Para efeitos práticos, divide-se em grupos de acordo com a origem, metálicos e não metálicos.

As tintas e os vernizes são os mais utilizados, sendo compostos de resinas, pigmentos, cargas, solventes e aditivos sólidos ou líquidos.

O principal componente das tintas e dos vernizes é a resina que atua como agente aglutinante e é responsável pelas características primárias da película, tais como: flexibilidade, resistência ao risco, brilho, adesividade ao substrato e resistência à exposição ambiental ¹.

A aplicação de resinas em revestimentos para exteriores está sujeito aos agentes intempéricos, tais como os raios solares, vento, umidade atmosférica, temperatura e outros poluentes. Estes agentes aceleram a degradação do filme comprometendo a aderência, cor, flexibilidade dentre outros. A luz do sol contém radiações de vários níveis de energia, sendo a radiação ultravioleta a mais destrutiva, capaz de causar a quebra das ligações químicas do polímero (resina) ².

1.2. Durabilidade dos revestimentos

As propriedades das tintas e vernizes como dureza, flexibilidade, resistência à abrasão, resistência a álcalis e adesão, são governadas basicamente pela resina. Algumas variações menores dessas propriedades podem ser conseguidas pela modificação de outros componentes da formulação, mas cabe ao sistema de resinas a maior influência.

Além do custo, é interessante conhecer em quanto tempo as propriedades de proteção e estética se manterão inalteradas após a aplicação tanto para revestimentos interiores quanto para exteriores.

A deterioração de revestimentos de natureza orgânica (resinas) é um dos obstáculos para se definir algum método rápido de análise da durabilidade desses materiais com o tempo de exposição.

Para se ter uma resposta rápida podem ser utilizados aparelhos que aceleram a degradação do sistema de tintas, os chamados *Weathering Machines*³. Esses aparelhos simulam a resistência ao intemperismo, com a exposição das amostras em câmara que permite variar umidade e incidência de luz ultravioleta, em ciclos intermitentes de 24 horas⁴.

Os primeiros modelos são datados da década de 20, como o modelo *CDMCA Enclosed Carbon Arc Weather-ometer*[®] desenvolvido por *Atlas Electric Devices Company* com fonte de luz, capaz de controlar e monitorar condições de temperatura, umidade e duração do teste automaticamente. Outros modelos foram projetados como *Sunshine Long Life Weather Meter: model WEL-sun-DC* (Japão), *The Atlas Ci65A Weather-Ometer*[®], *The Heraus Xenotest*[®] 1200 *Weathering Machine* e *The Suga Xenon Weather Meter SC700-W*³.

Em geral, aplicam-se experimentos de campo e/ou de laboratório. Os experimentos de campo permitem uma avaliação mais completa, pois as amostras são expostas às condições ambientais nas quais as estruturas ou equipamentos serão instalados. Entretanto, são muito demorados, podendo levar meses ou anos para se ter essa avaliação.

Os experimentos de laboratório apesar de serem rápidos não fornecem fator comparativo em termos de durabilidade, sendo mais usados para comparação entre diferentes sistemas ou esquemas de pintura. Assim, não se deve estimar o tempo de vida de um sistema de pintura pelo número de horas que esse sistema resistiu aos experimentos no laboratório, pois as condições desses são padronizadas, não reproduzindo todas as variáveis que podem estar presentes no meio ambiente como, por exemplo, poluentes atmosféricos⁶.

Desta maneira é interessante associar a exposição das amostras em condições naturais a uma técnica que acompanhe a variação das mudanças das propriedades físico-químicas e que possibilite determinar um modelo do mecanismo de degradação.

A termogravimetria é uma técnica amplamente utilizada na análise do comportamento e estabilidade térmica de sólidos, possibilitando a avaliação cinética da reação de decomposição tanto em condições isotérmicas e não-isotérmicas.

2. OBJETIVOS

Identificar e quantificar as resinas constituintes de algumas tintas e vernizes comerciais através de técnicas termoanalíticas como Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA).

Determinação dos parâmetros cinéticos e sugestão do modelo cinético de decomposição por procedimento não isotérmico das resinas: acrílica e alquídica, em amostras de tintas e vernizes comerciais até 7 meses de exposição à radiação solar.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Tintas látex branca

Pode-se definir uma tinta como sendo uma dispersão pigmentada em um meio aglomerante, que quando aplicada em uma superfície ou substrato pode formar espontaneamente uma camada termoplástica seca sem ocorrência de reações químicas entre seus constituintes ou modificação de um deles, geralmente pela ação de catalisadores.

As tintas para revestimento em paredes podem apresentar variações em seus constituintes principalmente quanto à quantidade de resinas, cargas e pigmentos dependendo do substrato e do custo do produto final. Como exemplo, a tinta látex branca, mais utilizada comercialmente, apresenta como composição básica: 24-26% de pigmentos, 29-31% de veículo sólido, material volátil, correspondente aos solventes, de 44-46% e aditivos voláteis em quantidades variáveis ⁷.

Atualmente no mercado nacional, as tintas látex branca a base de resinas acrílicas são as mais utilizadas tanto para revestimento de interiores como exteriores.

3.1.1. Composição geral de tintas imobiliárias (Látex)

3.1.1.1. Componentes líquidos

O solvente ou diluente atua na viscosidade da tinta, com a função de dissolver a resina e proporcionar uma aplicação uniforme. Para tintas acrílicas da linha branca, o principal componente líquido é a água que compõe de 44 a 46% da formulação geral além de outros compostos voláteis que são adicionados, porém em menores proporções ⁷.

Os aditivos, apresentados na forma sólida ou líquida, são utilizados em concentrações menores para complementar a composição das tintas acrílicas, com algumas funções específicas:

- Coalescentes atuam dissolvendo as partículas que retardam a secagem dos ligantes. Aparecem em percentagem de 0,5 a 4,0% na formulação ⁷;
- dispersantes, em estágio preliminar, agem removendo o envoltório de ar nas partículas sólidas dos pigmentos, facilitando o contato com o líquido, chamado efeito de molhagem. Estes aditivos evitam que as partículas de pigmentos se aglomerem, pois são substâncias tensoativas, os mais utilizados são a lecitina de soja, naftenato de zinco e resinato de zinco;
- emulsificantes são substâncias químicas que apresentam moléculas com cadeias longas, cuja principal função é diminuir a tensão superficial entre partículas sólidas e o meio aquoso de tal maneira que a emulsão se estabilize através da maior interação entre as fases;
- seqüestrantes são compostos químicos que atuam como permutadores de íons. Destacam-se como seqüestrantes os cristais de pirofosfato de sódio ($\text{Na}_4\text{O}_7\text{P}_2$) e o hexametáfosfato de sódio (NaPO_3)₂. Geralmente são usados em concentrações de 0,1 a 0,2% na formulação;
- fungicidas e bactericidas são agentes químicos que interferem nas funções metabólicas dos microrganismos, controlando ou eliminando sua ação sobre um revestimento orgânico. Os mais utilizados são o óxido de zinco (ZnO) e óxido cuproso (Cu_2O), que são pigmentos inorgânicos;
- secantes são sais metálicos de ácidos orgânicos que atuam como aceleradores do processo de oxidação e polimerização do veículo usado no revestimento polimérico;
- antiespumantes são substâncias que evitam a formação de espumas durante os processos de fabricação e aplicação de tintas tais como o óleo de pinho, álcool octílico e ésteres de ácidos graxos. Estão presentes entre 0,1 - 0,5% na formulação⁷;
- espessantes são agentes derivados de produtos celulósicos presentes na proporção de 3 a 5% na formulação, usados para melhorar as características da suspensão da pasta durante a moagem dos pigmentos ⁷;
- alastradores atuam sobre o aspecto final do filme diminuindo as marcas deixadas pelo pincel ⁷.

3.1.1.2. Componentes sólidos

Os pigmentos ou elementos de cobertura são sólidos com granulometria baixa, insolúveis e são responsáveis pela aparência do filme. A escolha de um pigmento depende da natureza do substrato e das propriedades finais que se deseja para um recobrimento polimérico.

O pigmento mais comum em tintas acrílicas, látex branca, é o dióxido de titânio na fase rutilo (TiO_2). A proporção em que os pigmentos compõem a formulação de uma tinta acrílica é em torno de 24 a 26% ⁷.

As cargas atuam nas propriedades reológicas, formação de suspensão, resistência à água, dureza superficial e neutralização de emulsão, ou simplesmente para baixar o custo por peso por volume de tinta. As mais utilizadas em tintas acrílicas são a barita e a calcita por serem de baixo custo, as proporções dessas cargas variam muito devido à característica que se pretende para o filme na aplicação.

A resina, chamada de veículo, suporte ou ligante, é o componente que desempenha a principal função na formação da película.

3.1.1.3. Resina acrílica

Nas tintas látex branca é utilizada a resina acrílica, geralmente copolímeros de alto peso molecular com dois ou três tipos de monômeros.

O monômero é constituído de grupos reativos tais como a carboxila, amida e os ésteres acrílicos que são derivados da reação do ácido acrílico ou metacrílico (Figura 1), com álcoois como o metanol, etanol, n-butanol e octanol. Estes formam as matérias-primas para obtenção de resinas acrílicas por polimerização.

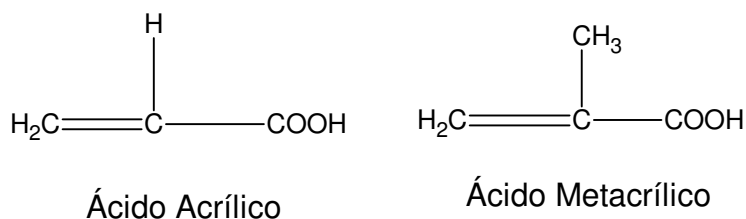


Figura 1: Fórmulas gerais dos monômeros constituintes da resina acrílica.

As resinas acrílicas compõem de 29 a 31% da formulação geral da tinta látex branca ⁷.

3.2. Vernizes

Outro revestimento muito utilizado é o verniz que torna mais atraente os artigos manufaturados além do efeito protetor que realça o aspecto estético de casas e seus interiores. A madeira e o metal não recobertos são susceptíveis à deterioração, sobretudo nas cidades onde a fuligem e o dióxido de enxofre aceleram a ação deteriorante.

Pode-se definir verniz como uma solução ou dispersão que contém resinas naturais, artificiais, óleos vegetais, secantes, aditivos, agente anti-UV, dispersante, bactericida, plastificantes, componentes voláteis (solventes ou diluentes) e elementos de cobertura de origem orgânica os quais, após a aplicação, secam formando uma camada fina, lisa, brilhante, transparente ou colorida ¹.

Existem vários tipos de vernizes, o mais utilizado era o verniz a óleo que foi substituído pelo à base de resina alquídica ou de uretanas, devido a maior durabilidade, menor amarelamento, termoplasticidade, facilidade de aplicação, secagem rápida e beleza.

As resinas alquídicas originam compostos com propriedades filmogênicas quando na presença de um óleo secativo ou não-secativo os quais agem como elementos modificadores. Neste caso, as resinas tornam-se polímeros sintéticos de larga aplicação, podendo ser divididas em dois grupos ⁸:

- Alquídicas não-modificadas: são polímeros pouco usados, dentre os quais está o ftalato-glicerila não-modificado;

- alquídicas modificadas (com ácidos monobásicos/álcoois): obtidas por vários processos de fabricação, como solução, fusão, alcoolize, onde os agentes modificadores são os ácidos graxos.

3.2.1. Resinas alquídicas.

As resinas são poliésteres que se formam da reação entre álcoois polihídricos com poliácidos ou seus anidridos modificados com ácidos graxos livres ou contidos em óleos vegetais. Sua síntese como mostra na Figura 2 é um exemplo de polimerização e condensação ⁶:

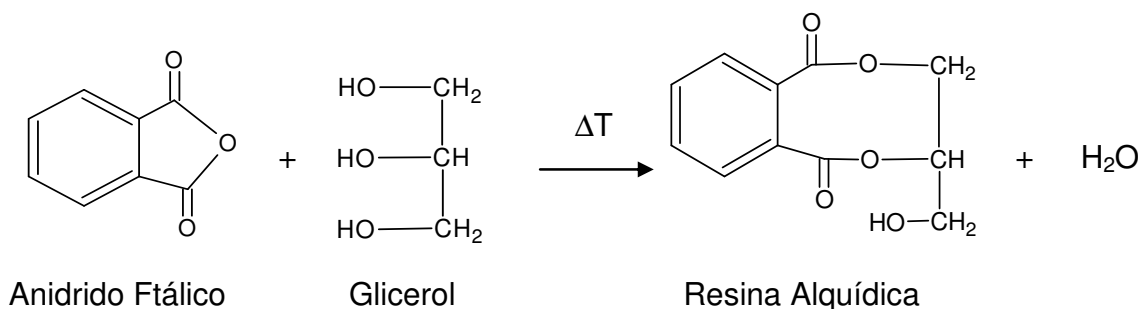


Figura 2: Reação de síntese da resina alquídica.

Elas possuem centros reativos nos seus grupos insaturados, hidroxilas e carbonilas, com isto, oferecem oportunidades para reações químicas com monômeros reativos e outros blocos de construções polifuncionais ⁹.

O termo “resina alquídica” é usado para indicar o poliéster modificado com ácido graxo ou óleo e também é a mais importante em relação a todas as outras resinas sintéticas com grande utilização nas indústrias de tintas, tais como em acabamentos de boa qualidade, pinturas industriais, esmaltes, lacas e vernizes ¹⁰.

3.3. Fundamentos das técnicas de análise térmica

Para um procedimento analítico cuidadoso deve-se atentar para as condições experimentais nas quais são feitas as análises ^{11,12}.

Assim, deve se atentar às características da amostra, se existe a possibilidade de realizar a análise com segurança na obtenção do resultado e qual informação cada técnica pode fornecer.

Em seguida, como preparar as amostras de forma a representar o material estudado, definido este procedimento, fazê-lo considerando aspectos instrumentais da análise. A granulometria da amostra deve ser a menor possível, quando se trata de amostra sólida pulverizável, ou quando se trabalha com filmes empregar uma espessura pré-estabelecida, pois somente amostra líquida preencherá completamente todos os espaços do suporte da amostra de maneira mais homogênea, fator importante na condução de calor da superfície para o interior da amostra.

Noções sobre quantidade adequada e qual composição da amostra e, se possível, informações sobre moléculas que podem ser liberadas durante a análise com o aumento da temperatura garantem a segurança laboratorial e a preservação do equipamento, evitando possíveis contaminações provocadas por produtos decompostos em uma reação de perda de massa, por exemplo.

A atmosfera do forno tem influência na reação a ser estudada, portanto deve ser avaliado se existe interesse em analisar possíveis interferências externas na amostra, assim pode-se empregar atmosfera oxidante (ar sintético) ou inerte (nitrogênio).

3.3.1. Análise Termogravimétrica (TG)

Denomina-se como Análise Termogravimétrica (TG) ^{13,14} a medida da variação de massa (ganho ou perda) de uma amostra em função de um programa controlado de temperatura podendo iniciar desde a temperatura ambiente até aproximadamente 2400 °C, dependendo do tipo de elemento aquecedor.

O princípio da medida baseia-se no registro da massa restante no suporte de amostra em uma dada temperatura. Desta forma, torna-se possível o estudo de estabilidade térmica, determinação do teor de umidade, proporção residual, intermediária ou final, em determinadas temperaturas.

Variações de massa são possíveis de serem determinadas, quantitativamente, entre dois pontos de interesse através da curva derivada termogravimétrica (DTG) ou da derivada da massa em função do tempo ou temperatura, onde a área abaixo da curva é proporcional ao total da variação de massa da amostra.

Através das curvas DTG pode-se determinar a temperatura na qual a velocidade de variação de massa é máxima ($T_{\text{máx}}$), além de extrapolar a temperatura inicial (on set, T_i) e final (T_f) do evento térmico.

Com isso, a termogravimetria tem sido utilizada para avaliar a cinética da reação de decomposição térmica, no estado sólido, pela determinação da energia de ativação (E), fator pré-exponencial de Arrhenius (A) e o modelo cinético $f(\alpha)$ os quais envolvem um único tipo de mecanismo em condições isotérmicas e não-isotérmicas¹⁵.

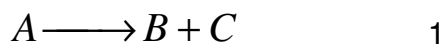
3.3.2. *Análise Térmica Diferencial (DTA)*

A técnica de DTA pode ser definida como uma medida da diferença de temperatura entre amostra e referência quando submetida a uma programação controlada de temperatura, que pode ser feita desde a temperatura ambiente até 2400 °C dependendo do tipo de elemento aquecedor. Fornece resultados na maioria das vezes qualitativos, onde eventos térmicos que possam ocorrer com a amostra estejam acompanhados de variação de temperatura entre amostra e referência^{13, 16}.

Os eventos térmicos que podem apresentar resultados satisfatórios por esta técnica (DTA) são, mudanças de estado físico, reações de decomposição, cristalização, entre outras que sejam acompanhadas de grandes variações de calor.

3.4. **Cinética de decomposição no estado sólido.**

A reação química geral que representa a cinética de reação global homogênea é indicada pela Equação 1:



Esta reação é convencionalmente medida pela diminuição do reagente A ou aumento da concentração do produto B ou C a uma temperatura constante. A equação da cinética é expressa pela Equação 2:

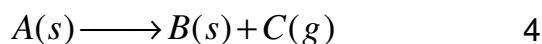
$$velocidade = kf(\text{concentração dos reagentes e produtos}) \quad 2$$

A velocidade é determinada a partir de experimentos. O coeficiente cinético, k é uma função da temperatura:

$$k = Ae^{\frac{-E}{RT}} \quad (\text{ou } k = AT^m e^{\frac{-E}{RT}}) \quad 3$$

Os parâmetros de Arrhenius, E , energia de ativação e A , fator pré-exponencial podem ser determinados por vários experimentos em diferentes temperaturas.

Em análise térmica as reações heterogêneas são as mais estudadas e a temperatura é usualmente aumentada ou diminuída de acordo com um programa controlado de temperatura. Quando uma amostra sólida é aquecida, uma das muitas reações possíveis de ocorrer é a decomposição. A informação cinética ou mecanismo de reação de decomposição no estado sólido pode ser demonstrado pela Equação 4:



A variação da concentração dos componentes da reação é medida como uma porção da decomposição fracional, α , que é obtida em termos de variação de massa da amostra ($\alpha = (m_0 - m) / (m_0 - m_f)$), onde m_0 é a massa inicial e m_f a massa de amostra quando a reação terminou.

O estudo cinético global envolve as medidas de α com uma função do tempo, t , a temperatura constante, ou como uma função da temperatura, T , a qual é aumentada de acordo com um programa controlado (usualmente linear), $\phi = dT/dt$. O método isotérmico, α vs. t , corresponde à concentração convencional vs. t da curva de

cinética homogênea, enquanto o método dinâmico, isto é, medidas de α vs. T é a base da análise térmica ⁷.

Bagchi e Sen ¹⁸ estabeleceram algumas vantagens do método não-isotérmico sobre o isotérmico:

4. No método não-isotérmico é possível determinar precisamente a temperatura (T_0) no início da reação, o que é quase impossível pelo método isotérmico. Portanto o erro do tempo zero em condições não-isotérmicas é ausente;

5. No aquecimento inicial de um experimento isotérmico uma fração considerável da amostra poderá sofrer alguma reação, quando a temperatura do início da reação é menor que a temperatura isoterma. Nestes casos, os valores de α serão zero no $t=0$ para o experimento isotérmico;

6. Em um experimento não-isotérmico, uma única amostra é suficiente para ler a integral da temperatura limite, enquanto que para o método isotérmico, uma nova amostra é necessária para cada experimento. Dificilmente pode-se garantir uma amostra com características idênticas para cada experimento isotérmico, a menos que esta seja quimicamente pura, limitando assim a análise de amostras industriais.

3.4.1. Efeito de compensação cinética

Em estudos cinéticos envolvendo reações homogêneas é importante a avaliação dos parâmetros energia de ativação, E , e fator pré-exponencial, A , uma vez que estes podem ser considerados como indicativos de mecanismo da reação. Porém em reações heterogêneas estes parâmetros perdem sua relevância e são questionados, pois os conceitos de ordem de reação e concentração não são aplicáveis como, por exemplo, nas reações no estado sólido⁴⁴.

A literatura demonstra que a energia de ativação é dependente de vários fatores como o tamanho e distribuição da amostra, tamanho da partícula, razão de aquecimento, presença de impurezas, atmosfera gasosa em torno da amostra, etc⁴⁴.

A decomposição de materiais complexos tende a apresentar reações concorrentes que são caracterizadas por crescente dependência do valor aparente de E com relação a α . A caracterização matemática destes sistemas de reação

reconhecidos como sendo muito complexo para ser obtido por algum caminho fundamental, é chamado de Análise Cinética Global⁴⁵.

O modelo de reações paralelas assume que a complexidade de reações pode ser representada por um conjunto de processos paralelos independentes cada um com seu valor de A e E. Como o sistema de reação pode conduzir para um comportamento Não-Arrhenius, a seguinte simplificação pode ser usada⁴⁵:

- Todas as reações são assumidas como tendo o mesmo fator pré-exponencial, as diferenças na reatividade são representadas pela distribuição das energias de ativação (discreta distribuição Gaussiana, Weibull e Gamma);
- E é assumido tendo um valor único e a reação tem uma distribuição de fatores pré-exponenciais;
- E e lnA são assumidos para mostrar comportamento de compensação.

Na temperatura isocinética as razões das reações participantes são iguais.

A aplicabilidade destes parâmetros na prática é questionada, mas para reações similares ou para uma específica sob várias condições experimentais verifica-se uma relação linear entre a energia de ativação, E, e o logaritmo neperiano do fator pré-exponencial, lnA.

A literatura apresenta vasto número de resultados experimentais demonstrando a dependência linear da relação lnA versus E, chamado de lei de compensação termodinâmica ou mais frequentemente como “Efeito de Compensação Cinética” abreviado como KCE. Considera-se que $\ln(A_0/A_\infty) = E/RT_0$, em que A_∞ e T_0 (chamado temperatura isocinética) são assumidos constantes⁴⁵.

A existência do efeito de compensação cinética é devido à complexidade do processo de degradação térmica em reações heterogêneas. Pode-se obter uma relação linear entre E e lnA (“Efeito de Compensação Cinética”), no qual uma variação na E corresponde a uma mudança em A que pode ser expressa matematicamente pela Equação 5⁴⁵:

$$\ln A = a + bE \quad 5$$

As constantes a e b estão relacionadas com algumas características da reação de decomposição que estão intrínsecas em uma amostra composta de vários

componentes desconhecidos, no caso das tintas e vernizes estão relacionados com componentes da formulação.

Este efeito de compensação cinética foi observado em diversos tipos de reações orgânicas e inorgânicas como hidrólise, oxidação e decomposição térmica⁴⁵.

4. METODOLOGIA

4.1. Preparação das amostras

As amostras de tintas de três diferentes procedências (A, B e C) e vernizes (D, E e F) adquiridos no comércio, foram aplicadas em placas de vidro na forma de filme, colocadas em um suporte fechado com uma tampa de vidro transparente (não absorve radiações UV) para evitar a interferência de outros agentes como poeira, vento e umidade, com um ângulo de 23º face norte e submetidas a agentes intempéricos (principalmente a radiação solar) por sete meses, conforme as Figuras 3 e 4.



Figura 3: Amostras das diferentes tintas (A, B e C) aplicadas em placas de vidro no suporte para exposição à radiação solar.

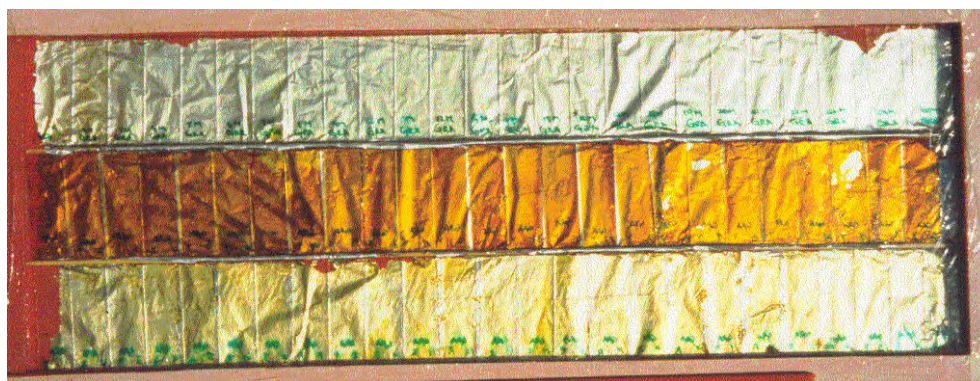


Figura 4: Amostras dos diferentes vernizes, na sequência E, D e F de cima para baixo, aplicadas em placas de vidro, no suporte para exposição à radiação solar.

Periodicamente a cada trinta dias, as amostras foram coletadas, os filmes retirados da placa de vidro com o auxílio de uma espátula e caracterizados através de técnicas termoanalíticas (TG/DTA) e difratometria de raios X.

4.2. Caracterização das amostras

4.2.1. Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA)

As amostras foram caracterizadas empregando o equipamento Módulo de Análise Térmica de Análise Termogravimétrica e Análise Térmica Diferencial simultâneo, SDT 2960, da TA Instruments, capaz de operar da temperatura ambiente até 1500°C. Os termopares para amostra e referência são de Pt-Pt/Rh 13%, com sensibilidade da balança de 0,1µg e precisão de $\pm 1\%$, capacidade de peso de 200mg (350mg incluindo os cadinhos), sensibilidade $\Delta T(DTA)$ de 0,001 °C. O sistema foi calibrado com relação ao peso TG, linha base DTA e temperatura (usando índio de alta pureza). Foram utilizados cadinhos de alumina e α -alumina como material de referência.

As curvas TG/DTA para identificação e quantificação foram obtidas em atmosfera oxidante e para o estudo cinético em atmosfera dinâmica de nitrogênio, fluxo de 100mLmin⁻¹, com massa de amostra de aproximadamente 7mg, razão de aquecimento de 5, 10 e 20°Cmin⁻¹ em um intervalo de temperatura de 40 a 900 °C.

4.2.2. Difratometria de raios X

Para obtenção dos difratogramas de raios X utilizou-se o difratômetro Siemens D 5000, que é um aparelho constituído de um gerador de raios X, que está acoplado a um goniômetro e a um computador que faz o armazenamento dos dados, os quais são processados e utilizados posteriormente na indexação dos planos cristalinos das

amostras. Cargas e pigmentos foram identificados com radiação CuK α , submetido a 40 kV, 30 mA e expostos à radiação de 4 a 70° (2 θ), $\lambda = 1.54056\text{\AA}$.

4.3. Método de determinação dos parâmetros cinéticos.

Os parâmetros cinéticos foram determinados pelo método isoconversional de Flynn-Wall-Ozawa¹⁹⁻²¹, utilizando a integral das curvas termogravimétricas em diferentes razões de aquecimento lineares, por procedimentos não-isotérmicos.

Os parâmetros foram descritos matematicamente em termos do triplo cinético: energia de ativação, E , fator pré-exponencial de Arrhenius, A , e modelo cinético, $f(\alpha)$, de reações de decomposição no estado sólido para um único tipo de mecanismo.

A concentração para reações no estado sólido é expressa como fração conversional, α , de acordo com a Equação 6,

$$\alpha_t = \frac{(\alpha_t - \alpha_0)}{(\alpha_\infty - \alpha_0)} \quad 6$$

em que os índices subscritos representam o valor da propriedade medida em um determinado tempo t , inicial ($t = 0$) e final ($t = \infty$)²².

A taxa de variação de α em função do tempo foi expressa na forma de equação diferencial²³ conforme a Equação 7,

$$\frac{d\alpha}{dt} = k f(\alpha) \quad 7$$

onde k é a constante de velocidade dependente da temperatura e $f(\alpha)$ é a função que descreve o modelo cinético.

Para um intervalo de temperatura não muito grande, a dependência da constante de velocidade, k , em função do tempo, segue uma equação do tipo Arrhenius, mesmo não sendo conhecido o mecanismo cinético do evento estudado, $f(\alpha)$ ²¹⁻²³ conforme a Equação 8,

$$k = A \exp\left[\frac{-E}{RT}\right] \quad 8$$

onde A é o fator pré-exponencial e R a constante dos gases ($8,314\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$).

Para estudo não isotérmico onde a razão de aquecimento β , que representa a taxa de variação da temperatura (T) em função do tempo (t) é linear, a dependência de α em relação ao tempo e temperatura²⁶ é expressa através da Equação 9.

$$\frac{d\alpha}{dt} = \left(\frac{d\alpha}{dT} \right) \left(\frac{dT}{dt} \right) = \left(\frac{d\alpha}{dT} \right) \beta \quad 9$$

Igualando a Equação 8 a Equação 9 e reorganizando obteve-se a Equação 10.

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) dT \quad 10$$

A Equação 10 escrita na forma integral ($g(\alpha)$) é apresentada pela Equação 11:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha [f(\alpha)]^{-1} d\alpha = \int_{T_0}^T \frac{A}{\beta} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) dT \quad 11$$

Foram propostas soluções matemáticas para a Equação 11 por meio de substituição integral obtendo a Equação 12, considerando que para valores suficientemente baixos, próximos de T_0 o limite menor pode ser negligenciado²⁷⁻³⁰:

$$g(\alpha) = \frac{AE}{\beta R} \left(\frac{\exp^{-x}}{x} - \int_x^\infty \frac{\exp^{-u}}{u} du \right) \quad 12$$

Em que u ilustra a variável de substituição, x representa E/RT e considerando a representação da Equação 13²⁷⁻³⁰,

$$p(x) = \left(\frac{\exp^{-x}}{x} - \int_x^\infty \frac{\exp^{-u}}{u} du \right) \quad 13$$

a Equação 12 pode ser reescrita na forma da Equação 14:

$$g(\alpha) = \frac{AE}{\beta R} p(x) \quad 14$$

Com $p(x)$ para valores de $20 \leq E/RT \leq 60$ ³¹⁻³⁴. Reorganizando e aplicando logaritmo na Equação 14 obtém-se a Equação 15.

$$\log \beta = \log \left(\frac{AE}{g(\alpha) R} \right) + \log p(x) \quad 15$$

De acordo com a aproximação feita por Doyle³⁵, Equação 16,

$$\log p(x) \cong -2,315 - 0,457x \quad 16$$

para valores de x compreendidos entre 20 e 60 ($20 \leq x \leq 60$) tem-se a precisão da aproximação da ordem de 3% em relação à energia de ativação³⁴.

Substituindo na Equação 16 na Equação 15 obtém-se a Equação 17:

$$\log \beta \cong \log \left(\frac{AE}{g(\alpha) R} \right) - 2,315 - 0,457x \quad 17$$

Diferenciando a Equação 17 em uma fração conversional constante obtém-se a equação que descreve o método isoconversional:

$$\frac{d \log \beta_j}{d 1/T} \cong \frac{-0,457E}{R} \quad 18$$

Na qual o índice j indica β a diferentes razões de aquecimento.

Aplicando a metodologia apresentada na norma técnica ASTM E698-99³⁴, baseada no método isoconversional, mesma fração conversional da reação para diferentes razões de aquecimento de Doyle^{35, 36}, Flynn e Wall^{32, 37} e Ozawa^{31, 38, 39}, determina-se a energia de ativação e o fator pré-exponencial de Arrhenius conforme exemplificado na Figura 5.

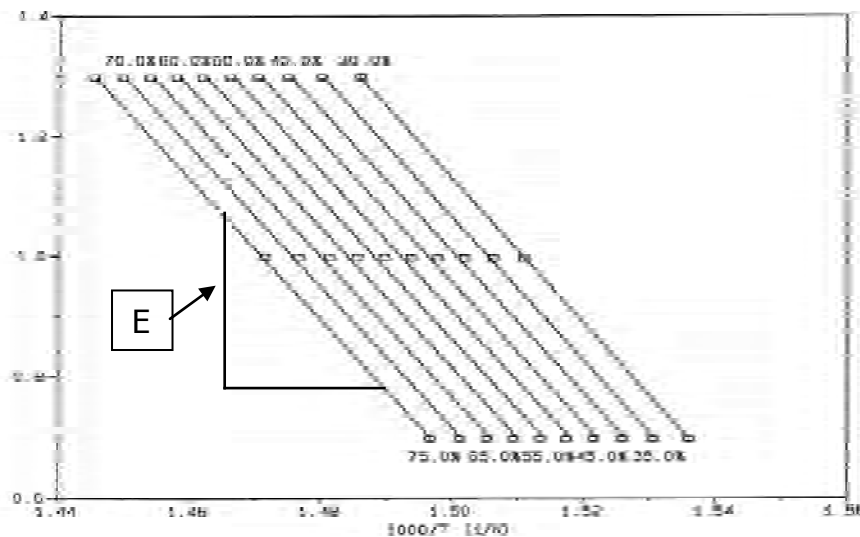


Figura 5: Logaritmo da razão de aquecimento em função do inverso da temperatura para vários níveis de conversão da primeira etapa de decomposição térmica do verniz E.

O método consistiu na obtenção de medidas de temperaturas correspondentes a valores fixos de α , originados de experimentos a diferentes razões de aquecimento considerando E igual a E_α (E_α para cada valor fixo de α) e independente do modelo cinético.

A Equação 18 e Equação 19 apresentam uma relação linear de $\ln(\beta)$ contra o inverso da temperatura, de tal modo que o coeficiente angular da reta possibilita a determinação de E .

$$\ln(\beta) = \ln \left[\frac{f(\alpha)}{d\alpha/dT} \right] - \frac{E}{RT} \quad 19$$

Para o cálculo de A , a norma técnica ASTM E698-99³⁴ permite obter a Equação 20:

$$A = \frac{\beta E}{RT^2} \exp \left[\frac{E}{RT} \right] \quad 20$$

4.4. Métodos para determinação do modelo cinético

Devido à função $f(\alpha)$, presente nas equações cinéticas, sugeriu-se o mecanismo do evento estudado por meio de equações para os diversos tipos de reações em estado sólido, utilizou-se a Tabela 1, para expressar matematicamente o mecanismo de reação com indicação das principais características dos respectivos modelos cinéticos^{31, 38 - 40}.

Tabela 1: Expressões matemáticas da função $f(\alpha)$, modelos cinéticos, símbolos e características principais associadas aos mecanismos.

MODELO E SÍMBOLO	$f(\alpha)$	CARACTERÍSTICAS
Contração de área (R2)	$(1-\alpha)^{1/2}$	Movimento bidimensional
Contração de volume (R3)	$(1-\alpha)^{2/3}$	Movimento tridimensional
Johson-Mehl-Avrami (JMA)	$n(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1-\frac{1}{n}}$	Governado por nucleação crescimento ($n = 1,5; 2; 3; 4$)
Prout-Tompkins (PT)	$\alpha(1-\alpha)$	Núcleos ramificam-se e interagem-se durante crescimento
Difusão unidimensional (D1)	$\frac{\alpha}{2}$	Transporte de massa por difusão unidimensional
Difusão bidimensional (D2)	$[- \ln(1-\alpha)]^{-1}$	Transporte de massa por difusão bidimensional
Difusão tridimensional (D3)	$\frac{3 \left[(1-\alpha)^{2/3} \right]}{2 \left[(1-\alpha)^{1/3} - 1 \right]}$	Transporte de massa por difusão tridimensional (Equação de Jander)
Difusão tridimensional (D4)	$\frac{3}{\left[(1-\alpha)^{1/3} - 1 \right]}$	Transporte de massa por difusão tridimensional (Equação de Ginstling-Brounshtein)
Ordem de reação (RO)	$(1-\alpha)^n$	Processo de decaimento unimolecular ($n = 1; 2; 3$)
Lei de Mampel (P1)	$n(1-\alpha)^{1-\frac{1}{n}}$	Reação controlada por nucleação ($n = 1; 2; 3$)
Nucleação exponencial (E1)	α	Nucleação de acordo com lei exponencial no estágio de indução
Šesták e Berggren (SB)	$\alpha^m (1-\alpha)^n$	Autocatalítico (Genérico)

O método isoconversional foi utilizado para obtenção dos parâmetros E e A independente do modelo cinético, considerando as frações conversionais para o intervalo de $0,3 \leq \alpha \leq 0,7$ devido aos desvios de aproximadamente 10% nos valores

obtidos⁴¹. O uso de α fora dos limites mencionados acima, sabendo que $0 \leq \alpha \leq 1$, resulta em maiores desvios pela maior incidência de erros na interpolação da linha base na cauda do pico⁴¹.

Conhecidos os valores dos parâmetros cinéticos (E e A), pode-se prosseguir na intenção de obter a função, entre aquelas apresentadas na Tabela 1 que melhor se ajusta à representação de $f(\alpha)$ na Equação 7.

Utilizando o método descrito por Koga³³ e a partir do conceito de “*tempo generalizado*” introduzido por Ozawa^{32, 35}, determinou-se o modelo cinético da reação de decomposição da resina acrílica e alquídica nas amostras comerciais cujo procedimento será elucidado adiante.

Baseando-se que em condições isotérmicas a constante de velocidade da reação do tipo de Arrhenius, o “*tempo generalizado*” (θ) é descrito de acordo com a Equação 21⁴¹:

$$\theta = \int_0^t \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) dt \quad 21$$

Para condições de análise não-isotérmica, isto é, com aumento linear da temperatura em função do tempo a forma derivada da Equação 21 foi modificada, de tal maneira a considerar a razão de aquecimento (β) do evento térmico estudado (Equação 22).

$$\theta = \frac{1}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) dT \quad 22$$

Portanto, θ indica o tempo de reação para alcançar um determinado α à temperatura infinita.

Derivando a Equação 22 em função da temperatura tem-se a Equação 23:

$$\frac{d\theta}{dT} = \frac{1}{\beta} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad 23$$

Combinando a Equação 10 com a Equação 23 obtém-se a Equação 24:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{d\theta}{dT} A f(\alpha) \quad 24$$

Finalmente reorganizando a Equação 24 calculou-se $y(\alpha)$ expresso pela Equação 25:

$$y(\alpha) = \frac{d\alpha}{d\theta} = A f(\alpha) \quad 25$$

Extrapolando-se os dados de velocidade para uma “*temperatura infinita*” obteve-se a Equação 26²³.

$$\frac{d\alpha}{d\theta} = \frac{d\alpha}{dT} \beta \exp\left(\frac{E}{RT}\right) = Af(\alpha) \quad 26$$

Por outro lado, a função $z(\alpha)$ foi calculada como apresentada na Equação 27 pela combinação da Equação 25 com a Equação 26³³:

$$y(\alpha)\theta = f(\alpha)g(\alpha) = z(\alpha) \quad 27$$

Com isso foi possível determinar o modelo cinético da reação de decomposição a partir de dados obtidos por análise termogravimétrica, considerando os máximos das funções $y(\alpha)$ e $z(\alpha)$ utilizando o diagrama apresentado na Figura 6.

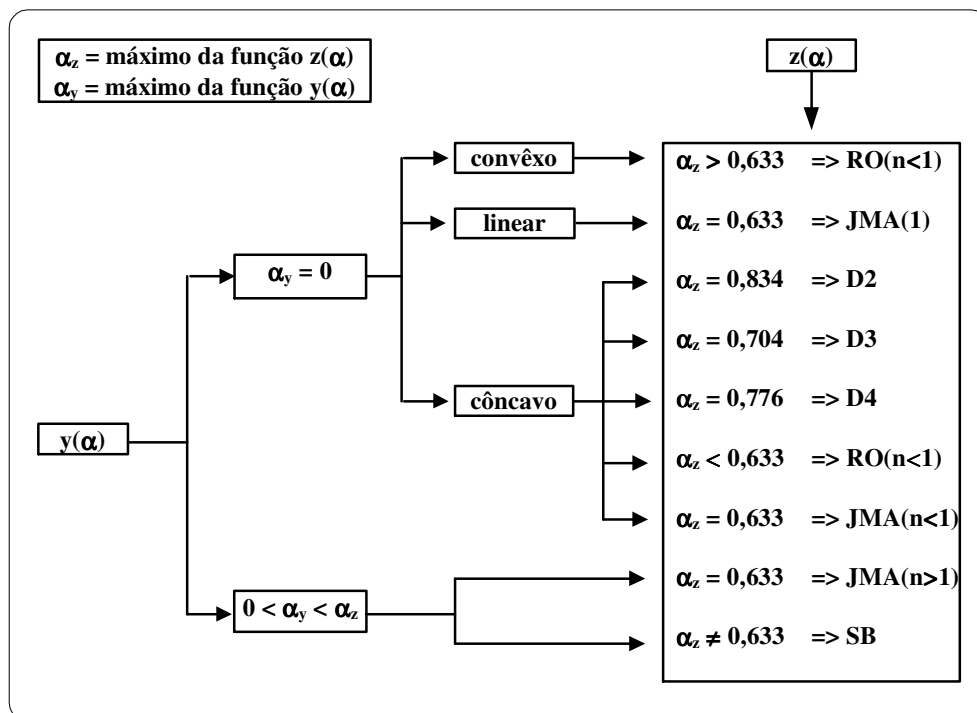


Figura 6: Diagrama esquemático para determinação do modelo cinético ^[24].

4.5. Efeito da Compensação Cinética (KCE)

O efeito de compensação cinética foi verificado a partir da montagem das relações lineares entre E e $\ln A$ (Equação 5) para as diferentes amostras de tintas (A, B e C) e vernizes (D, E e F). Os parâmetros de compensação a e b foram

determinados a partir da regressão linear da Equação 5, que estão relacionados com os componentes da formulação.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Identificação e quantificação da resina acrílica nas amostras de tintas látex branca

A identificação da resina acrílica nas amostras comerciais de tintas foi realizada comparando-se o comportamento térmico de amostras de resinas⁹ nas mesmas condições analíticas.

A Figura 7 mostra as curvas TG das diferentes amostras de tintas látex branca em atmosfera de ar sintético e na Figura 8 da resina acrílica.

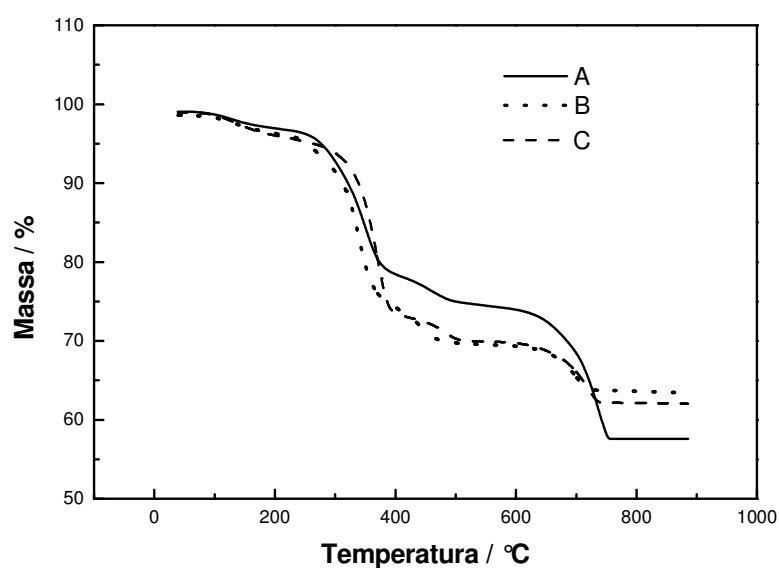


Figura 7: Curvas TG das amostras A, B e C, das tintas látex branca, em atmosfera de ar sintético (100 mLmin^{-1}), razão de aquecimento de $20 \text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ em cadinho de alumina, no 1º mês de exposição à radiação solar.

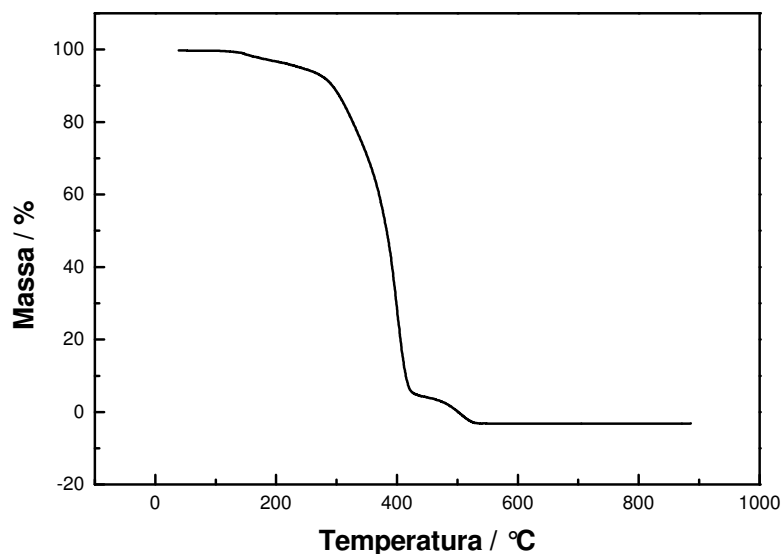


Figura 8: Curva TG da resina acrílica em atmosfera de ar sintético (100 mLmin⁻¹), razão de aquecimento de 20 °Cmin⁻¹ em cadinho de alumina⁹.

Observa-se que as curvas TG da Figura 7 possuem comportamento térmico similar, ou seja, 4 etapas de decomposição térmica nos mesmos intervalos de temperatura, ocorrendo diferenças na porcentagem de perda de massa de cada etapa e no resíduo final, como pode ser ilustrado a partir da Tabela 2.

Enquanto a curva da resina acrílica, Figura 8, apresenta 3 etapas correspondentes nos intervalos de temperatura das três primeiras etapas de decomposição das amostras de tintas analisadas.

Tabela 2: Intervalos de temperatura e perda de massa em cada etapa de decomposição térmica das amostras de tintas látex branca e resina acrílica, em atmosfera de ar sintético, razão de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$, em cadinho de alumina no 1º mês de exposição à radiação solar.

Amostra	Etapa de decomposição	Tipo de resíduo	$\Delta T\text{ (}^{\circ}\text{C)}$	$\Delta m\text{ (}\%\text{)}$
A	1ª	Solventes	55 - 196	1,45
	2ª	Resina	196 - 398	18,8
	3ª		398 - 523	3,33
	4ª	Cargas e pigmentos	556 - 765	5,28
B	1ª	Solventes	45 - 207	1,80
	2ª	Resina	208 - 409	16,9
	3ª		410 - 546	2,27
	4ª	Cargas e pigmentos	547 - 794	15,8
C	1ª	Solventes	51,6 - 202	2,24
	2ª	Resina	227 - 430	20,1
	3ª		429 - 545	2,27
	4ª	Cargas e pigmentos	546 - 764	7,33
Resina acrílica	1ª	Resina	108 - 202	2,90
	2ª		209 - 452	92,4
	3ª		454 - 553	4,70

Essas diferenças nas perdas de massas apresentadas na Tabela 2 são atribuídas aos compostos orgânicos presentes nas amostras comerciais em diferentes quantidades de acordo com o fabricante, consistindo de solventes, pigmentos, cargas e aditivos.

Comparando-se os dados da Tabela 2, nota-se que na primeira etapa há interferência do solvente nas amostras comerciais, ocorrendo sua decomposição no mesmo intervalo de temperatura da resina acrílica impossibilitando a identificação do início da reação. Já na 2ª e 3ª etapa há semelhança no intervalo de temperatura das amostras comerciais com a resina acrílica. A 4ª etapa observada para as amostras de tintas látex branca é atribuída à decomposição térmica das cargas e pigmentos. A identificação do resíduo final, contendo óxidos provenientes das cargas e pigmentos serão caracterizados adiante.

As curvas DTA foram realizadas para melhor identificação da resina acrílica nas amostras comerciais, como apresentados nas Figuras 9 e 10.

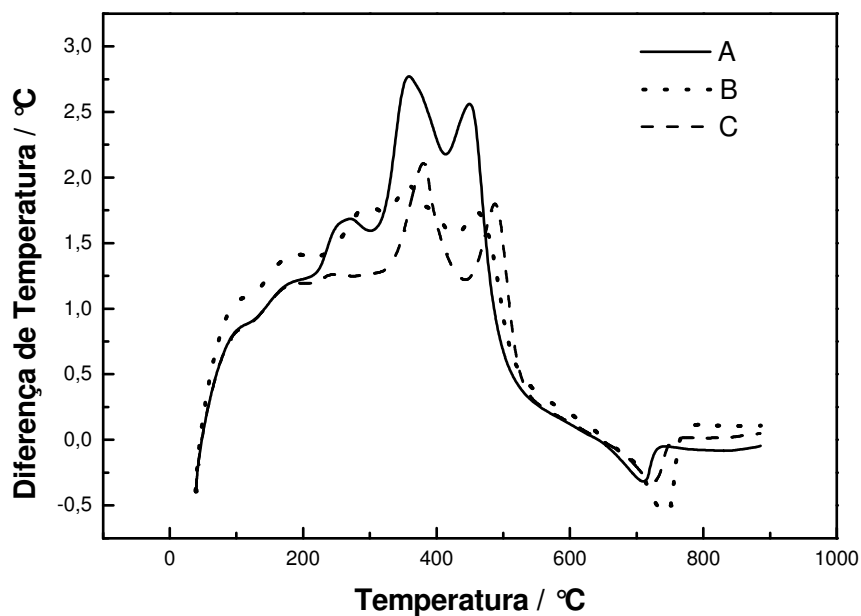


Figura 9: Curvas DTA das amostras A, B e C, das tintas látex branca, em atmosfera de ar sintético (100mLmin^{-1}), razão de aquecimento de $20^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ em cadinho de alumina, no 1º mês de exposição à radiação solar.

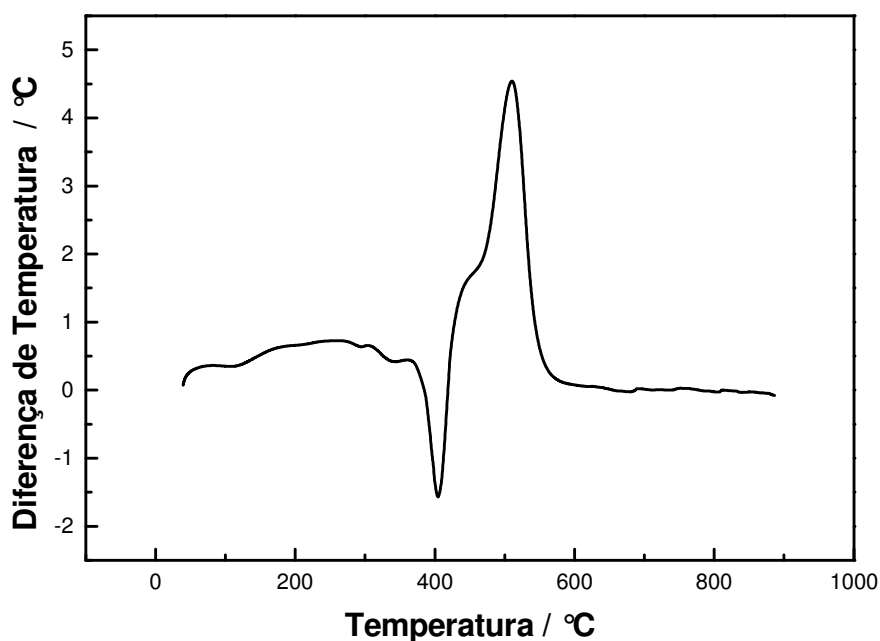


Figura 10: Curvas DTA da resina acrílica em atmosfera de ar sintético (100mLmin^{-1}), razão de aquecimento de $20^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ em cadinho de alumina⁹.

Os dados das Figuras 9 e 10 estão apresentados pela Tabela 3.

Tabela 3: Temperatura e natureza dos picos das curvas DTA das amostras de tintas látex branca e da resina acrílica, em atmosfera de ar sintético e razão de aquecimento de $20^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$, em cadinho de alumina no 1º mês de exposição à radiação solar.

Amostra	Número do pico	Temperatura do pico ($^{\circ}\text{C}$)	Natureza do pico
A	1º	263	Exotérmico
	2º	356	Exotérmico
	3º	409	Endotérmico
	4º	448	Exotérmico
	5º	709	Endotérmico
B	1º	298	Exotérmico
	2º	357	Exotérmico
	3º	425	Endotérmico
	4º	459	Exotérmico
	5º	742	Endotérmico
C	1º	238	Exotérmico
	2º	377	Exotérmico
	3º	442	Endotérmico
	4º	486	Exotérmico
	5º	724	Endotérmico
Resina Acrílica	1º	403	Endotérmico
	2º	507	Exotérmico

Analisando a Tabela 3 nota-se que as amostras de tintas látex branca apresentam grande semelhança no comportamento térmico com variações nas intensidades dos picos mostradas na Figura 9, o 1º e 2º pico indicam a presença de compostos orgânicos presentes na formulação, ao 2º e 3º pico atribui-se à decomposição térmica da resina acrílica comparando com a curva DTA da Figura 10, o 4º pico indica a presença das cargas e pigmentos presentes nas amostras comerciais que serão caracterizados por difratometria de raios X.

5.1.1. Difractometria de raios X

Os resíduos da termodecomposição ($T=900^{\circ}\text{C}$), das amostras das tintas látex branca, A, B e C, foram coletados e submetidos à análise de difração de raios X para identificação dos componentes residuais ilustrados nas Figuras 11-13.

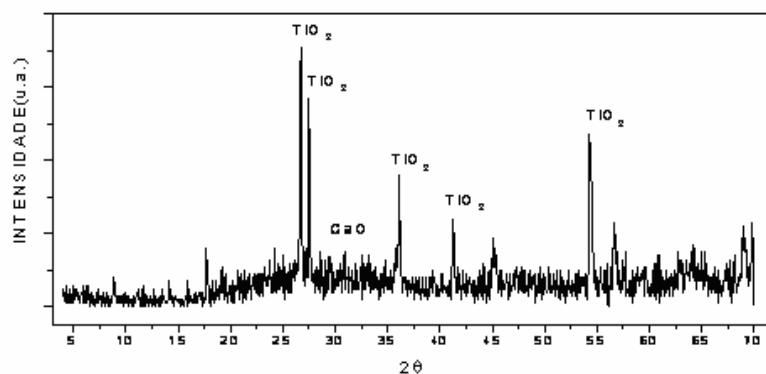


Figura 11: Difractograma do resíduo das análises de TG/DTA da amostra A da tinta látex branca, decomposição à $T=900^{\circ}\text{C}$.

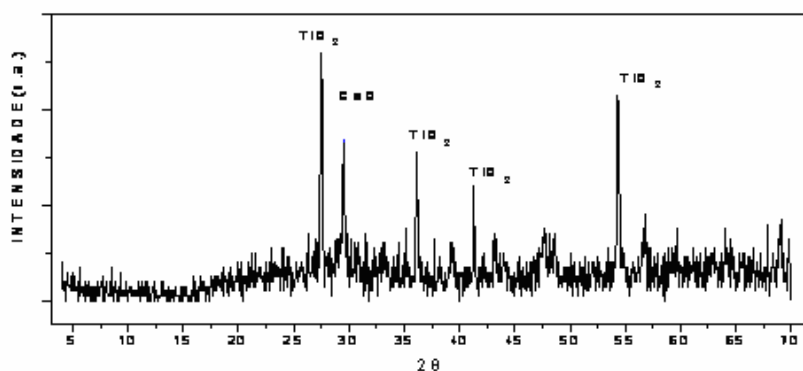


Figura 12: Difractograma do resíduo das análises de TG/DTA da amostra B da tinta látex branca da decomposição à $T=900^{\circ}\text{C}$.

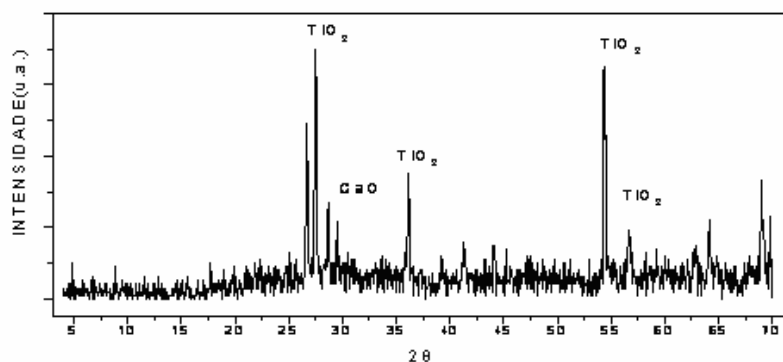


Figura 13: Difractograma do resíduo das análises de TG/DTA da amostra C da tinta látex branca da decomposição à $T=900^{\circ}\text{C}$.

Com base nas distâncias interplanares e intensidades relativas identificou-se picos de óxido de cálcio (CaO), óxido de cálcio (CaO) e titânio (TiO₂, fase rutilo) mostrados nas Figuras 11-13.

5.2. Identificação e quantificação da resina alquídica nas amostras de vernizes.

A identificação da resina alquídica nas amostras comerciais foi realizada comparando-se o comportamento térmico de uma amostra de resina alquídica⁹ nas mesmas condições analíticas.

A Figura 14 mostra as curvas TG das diferentes amostras de vernizes em atmosfera de ar sintético e na Figura 15 da resina alquídica⁹.

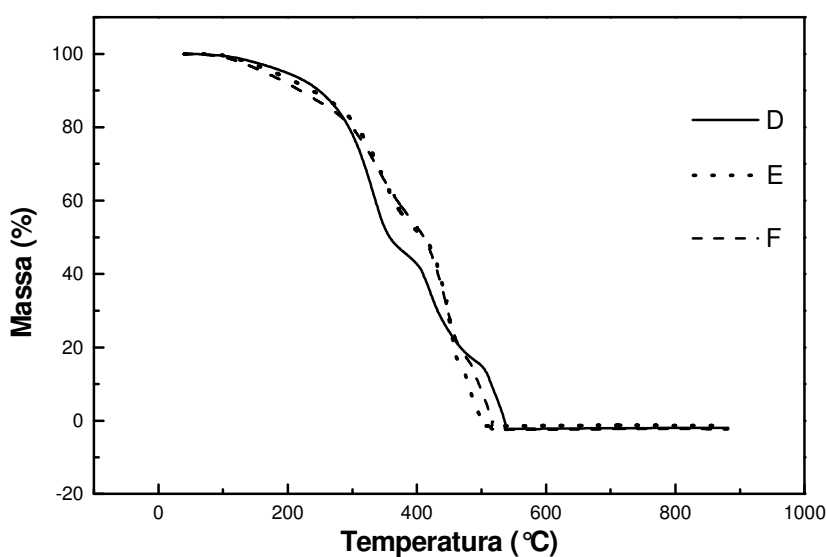


Figura 14: Curvas TG das amostras D, E e F, dos vernizes, em atmosfera de ar sintético (100mLmin⁻¹), razão de aquecimento de 20 °Cmin⁻¹ em cadinho de alumina, no 1º mês de exposição à radiação solar.

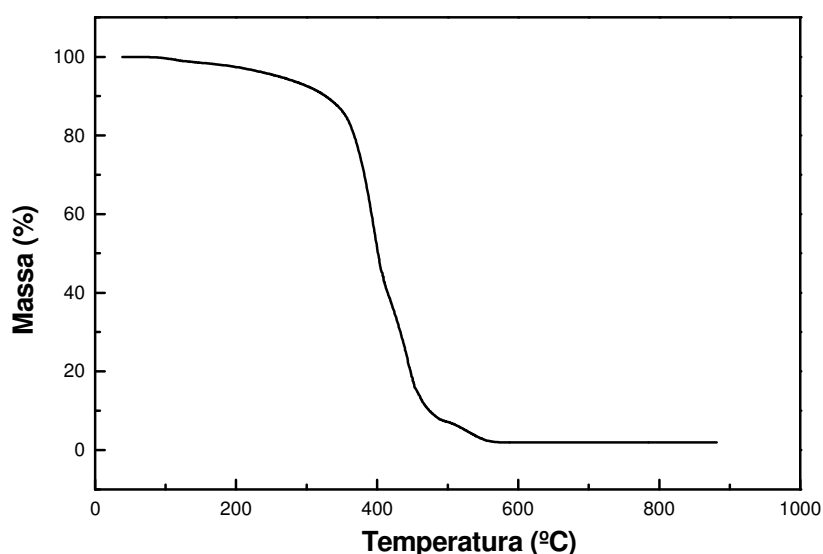


Figura 15: Curva TG da resina alquídica em atmosfera de ar sintético (100 mLmin^{-1}), razão de aquecimento de 20°Cmin^{-1} em cadinho de alumina⁹.

As amostras das diferentes procedências de vernizes apresentaram comportamento térmico semelhante mostrados a partir das curvas TG, Figura 14 e comparando com a curva da Figura 15, resina alquídica, revela semelhança em concordância com a Tabela 4.

Tabela 4: Intervalos de temperatura e perda de massa em cada etapa de decomposição térmica das amostras de vernizes e resina alquídica, em atmosfera de ar sintético, razão de aquecimento de 20°Cmin^{-1} , em cadinho de alumina no 1º mês de exposição à radiação solar.

Amostra	Etapa de decomposição	ΔT ($^\circ\text{C}$)	Δm (%)
D	1ª	230- 382	49,2
	2ª	383 - 490	28,8
	3ª	491 - 562	18,2
E	1ª	239 - 406	38,6
	2ª	407 - 466	34,7
	3ª	468 - 536	16,2
F	1ª	256 - 394	31,4
	2ª	395 - 476	25,9
	3ª	474 - 548	19,7
Resina alquídica	1ª	116 - 457	80,8
	2ª	457 - 569	15,9

Analisando a Tabela 4, verifica-se que a resina alquídica apresenta somente em duas etapas consecutivas de perda de massa e nos vernizes D, E e F observa-se três etapas de decomposição térmica, isso ocorre possivelmente porque o material orgânico presente nas amostras dos vernizes se decompõe no mesmo intervalo de temperatura que a resina.

As curvas DTA foram realizadas para melhor identificação da resina alquídica nos vernizes, e estão apresentadas nas Figuras 16 e 17.

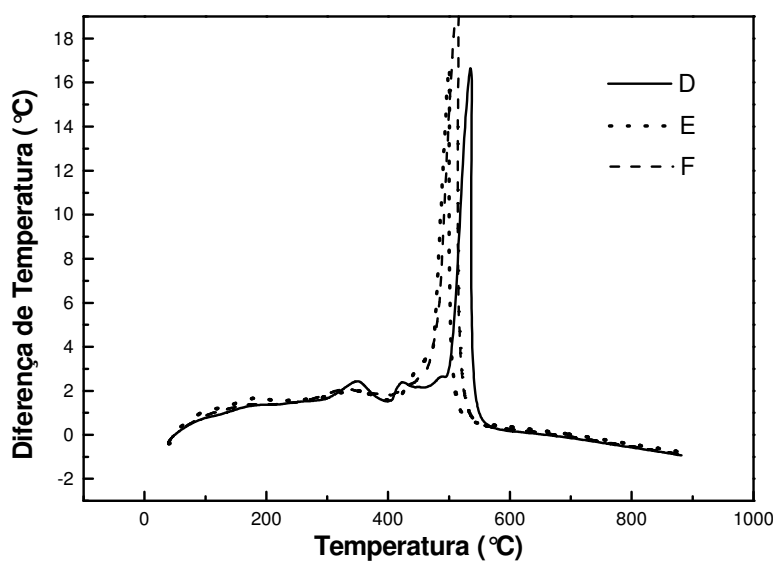


Figura 16: Curvas DTA das amostras D, E e F, dos vernizes, em atmosfera de ar sintético (100mLmin^{-1}), razão de aquecimento de $20^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ em cadinho de alumina, no 1º mês de exposição à radiação solar.

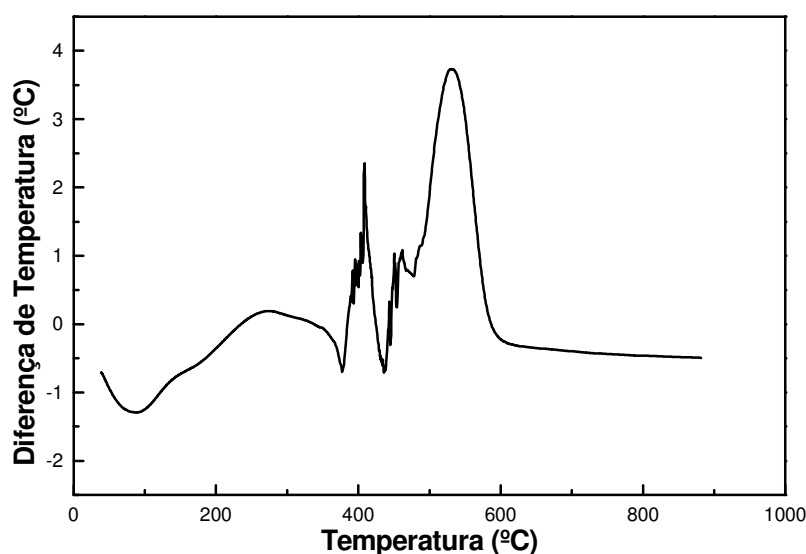


Figura 17: Curvas DTA da resina alquídica em atmosfera de ar sintético (100mLmin^{-1}), razão de aquecimento de $20^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ em cadinho de alumina⁹.

Os dados das Figuras 16 e 17 estão ilustrados pela Tabela 5.

Tabela 5: Temperatura e natureza dos picos das curvas DTA das amostras de vernizes e da resina alquídica, em atmosfera de ar sintético, razão de aquecimento de 20 °Cmin⁻¹, em cadinho de alumina no 1º mês de exposição à radiação solar.

Amostra	Número do pico	Temperatura do pico (°C)	Natureza do pico
D	1º	342	Exotérmico
	2º	438	Exotérmico
	3º	513	Exotérmico
E	1º	345	Exotérmico
	2º	453	Exotérmico
	3º	536	Exotérmico
F	1º	347	Exotérmico
	2º	421	Exotérmico
	3º	534	Exotérmico
Resina Alquídica	1º	409	Exotérmico
	2º	457	Exotérmico
	3º	532	Exotérmico

Analisando as Figuras 16 e 17 nota-se que a resina alquídica apresenta picos com baixa intensidade⁹, já as amostras de verniz apresentaram picos exotérmicos bem definidos com pequenas variações. A amostra F apresentou um pico mais intenso que a amostra E cujo pico é deslocado para temperatura mais baixa. A curva da amostra D apresentou maior número de picos com o terceiro pico praticamente de mesma intensidade que a amostra E, mas deslocado para maiores valores de temperatura (Tabela 5). Essas variações ocorrem devido aos compostos orgânicos presentes nas amostras de diferentes fabricantes.

O resíduo resultante das análises de TG/DTA foi analisado por difratometria de raios X, mas não foi detectado nenhum material cristalino.

5.3. Determinação dos parâmetros cinéticos das tintas látex branca

As curvas TG das amostras de tintas látex branca, A, B e C, utilizadas para obtenção dos parâmetros cinéticos estão expressas nas Figuras 18 - 20.

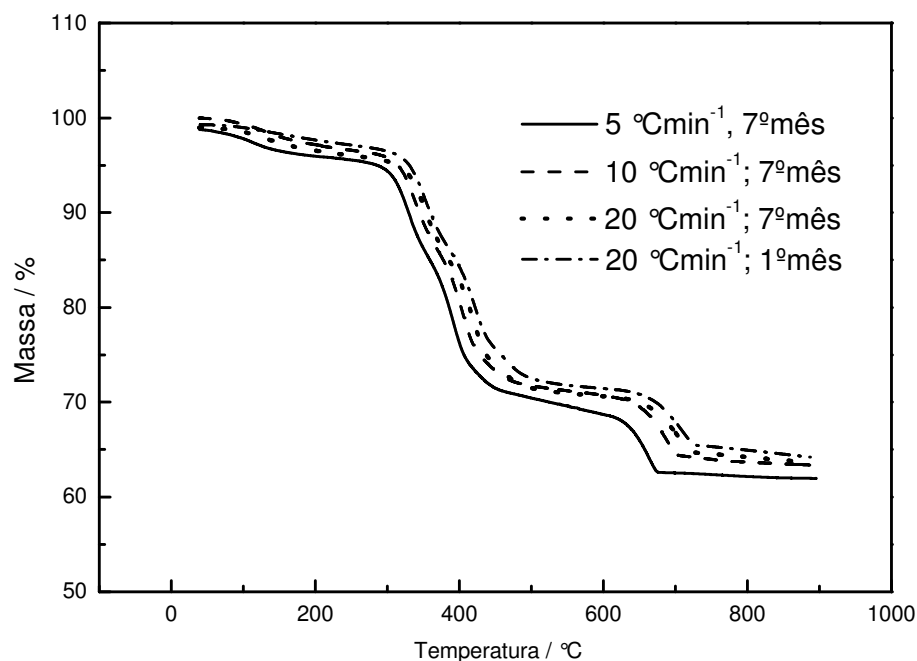


Figura 18: Curvas TG da amostra A de tinta látex branca, em atmosfera de nitrogênio (100mLmin⁻¹), cadinho de alumina, razões de aquecimento de 5, 10 e 20°Cmin⁻¹, em diferentes períodos de exposição à radiação solar.

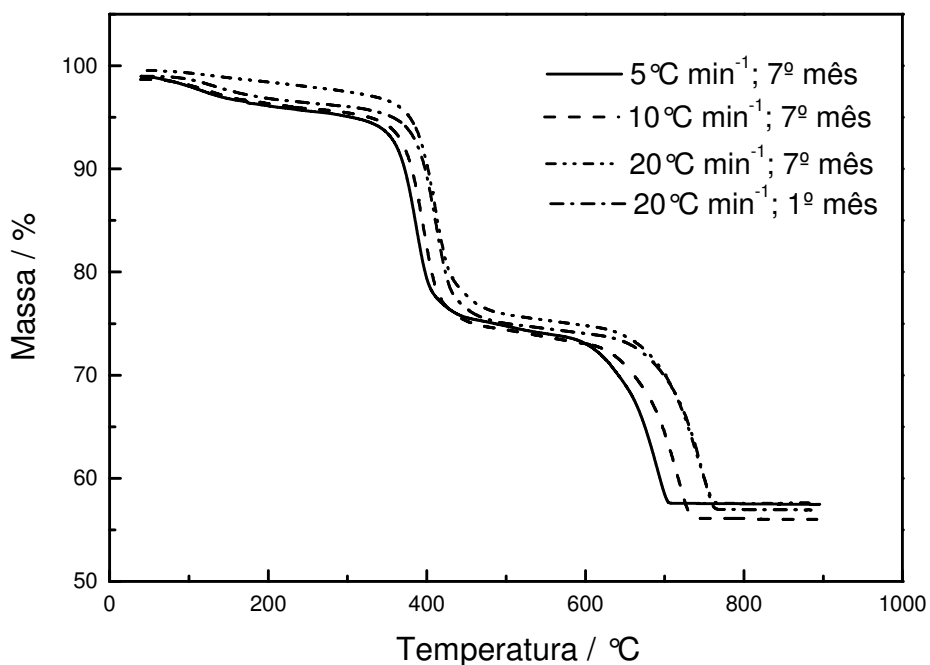


Figura 19: Curvas TG da amostra B de tinta látex branca, em atmosfera de nitrogênio (100mLmin⁻¹), cadinho de alumina, razões de aquecimento de 5, 10 e 20°Cmin⁻¹, em diferentes períodos de exposição à radiação solar.

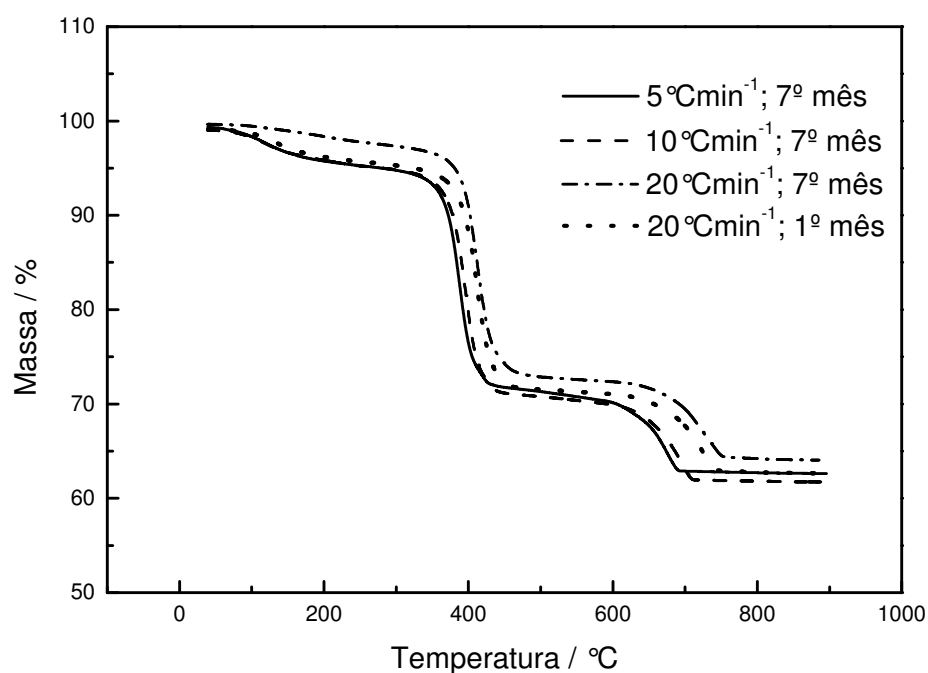


Figura 20: Curvas TG da amostra C de tinta látex branca, em atmosfera de nitrogênio (100mLmin^{-1}), cadinho de alumina, razões de aquecimento de 5, 10 e $20^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$, em diferentes períodos de exposição à radiação solar.

Verifica-se a partir das curvas TG das amostras A, B e C das tintas látex branca, que após 7 meses de exposição à radiação solar, as tintas apresentam mesmo comportamento térmico, com uma pequena variação na primeira etapa devido à evaporação do solvente e na quantidade de resíduo.

Os parâmetros cinéticos foram obtidos no intervalo de temperatura selecionado na Tabela 6 e exemplificado pela Figura 21 correspondente ao início da decomposição da resina acrílica nas tintas, devido às outras etapas apresentarem reações simultâneas dos constituintes das amostras comerciais.

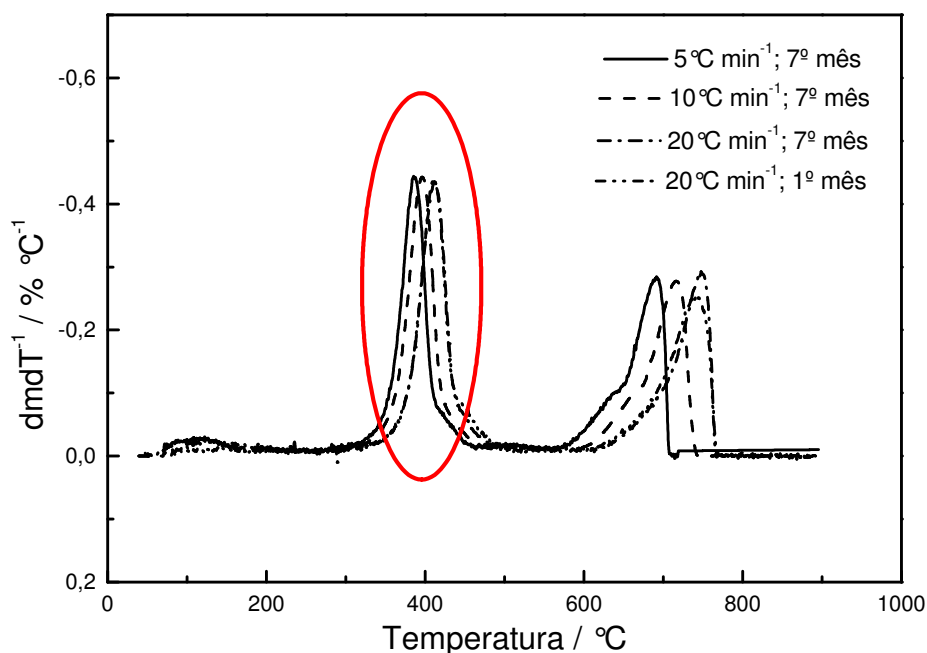


Figura 21: Etapa de decomposição selecionado da amostra de tinta B, em atmosfera de nitrogênio (100 mLmin^{-1}), 5, 10 e 20°Cmin^{-1} , para obtenção dos parâmetros cinéticos.

Tabela 6: Intervalos de temperatura da 1ª etapa de decomposição térmica da resina acrílica nas amostras de tintas látex branca, em atmosfera de nitrogênio (100 mLmin^{-1}), razão de aquecimento de 5, 10 e 20°Cmin^{-1} , no 1º e 7º mês de exposição a radiação solar.

Amostras de tintas	Razão de aquecimento ($^\circ\text{Cmin}^{-1}$)	$\Delta T_{1^\circ\text{mês}} (^\circ\text{C})$	$\Delta T_{7^\circ\text{mês}} (^\circ\text{C})$
A	5	251 – 352	256 – 361
	10	268 – 363	268 – 373
	20	274 – 380	279 – 383
B	5	319 – 412	319 – 415
	10	334 – 427	332 – 435
	20	348 – 441	340 – 443
C	5	300 – 413	334 – 415
	10	310 – 427	350 – 442
	20	343 – 441	348 – 449

A partir da inclinação da reta $\log\beta$ em função de $1000/T$ obtiveram-se os parâmetros cinéticos, energia de ativação, E , e logaritmo do fator pré-exponencial, $\log A$, ilustrados pelas Figuras 22 - 27 e indicados na Tabela 7.

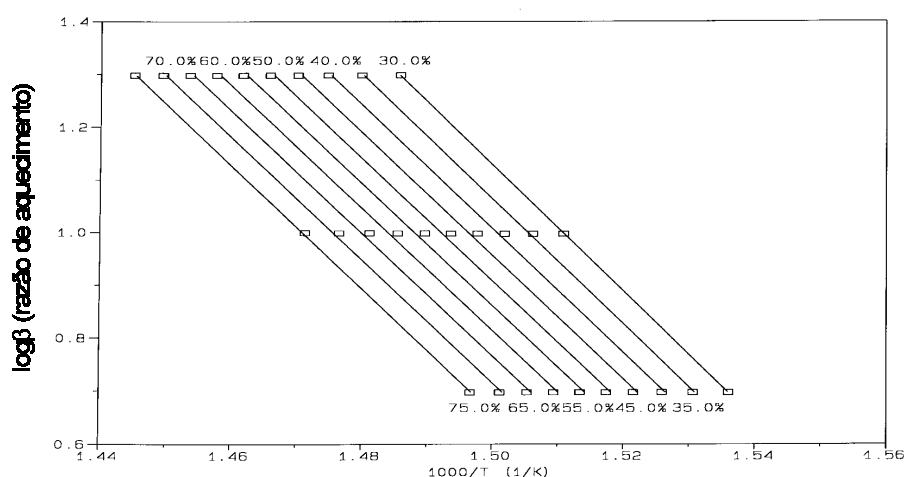


Figura 22: Logaritmo da razão de aquecimento em função do inverso da temperatura para vários níveis de conversão da primeira etapa de decomposição térmica da resina acrílica na tinta A no 1º mês de exposição à radiação solar.

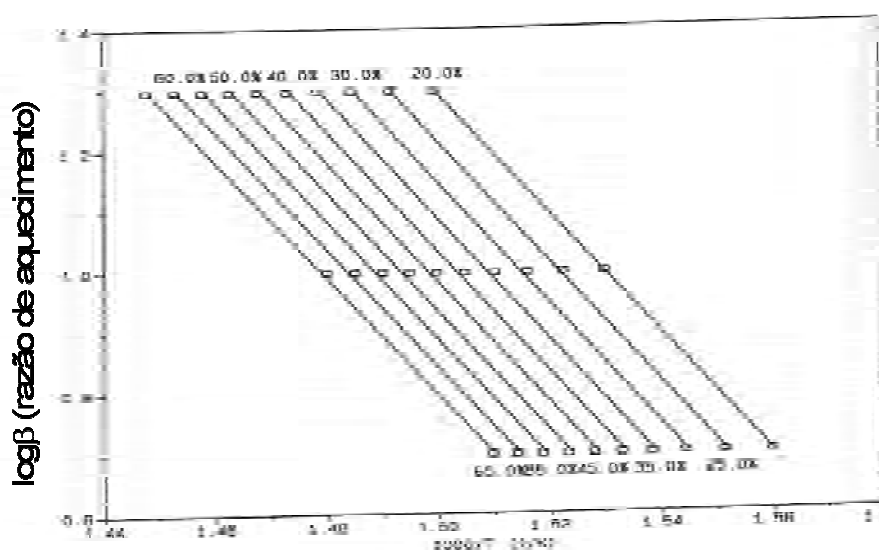


Figura 23: Logaritmo da razão de aquecimento em função do inverso da temperatura para vários níveis de conversão da primeira etapa de decomposição térmica da resina acrílica na tinta B no 1º mês de exposição à radiação solar.

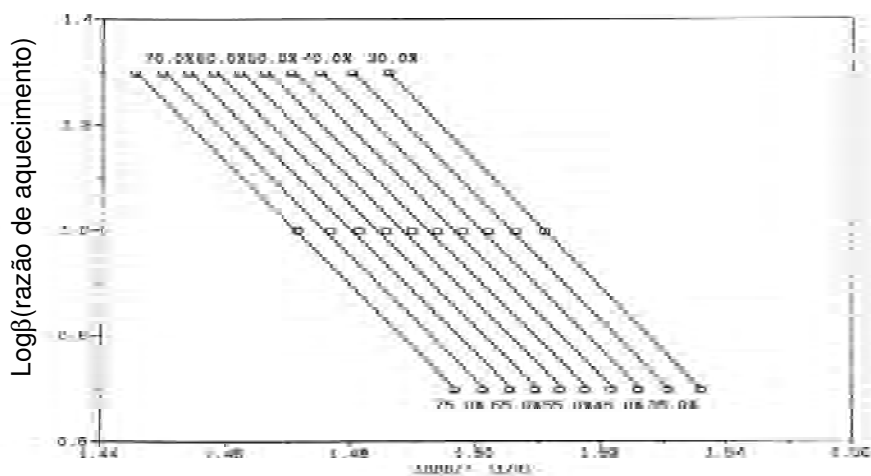


Figura 24: Logaritmo da razão de aquecimento em função do inverso da temperatura para vários níveis de conversão da primeira etapa de decomposição térmica da resina acrílica na tinta C no 1º mês de exposição à radiação solar.

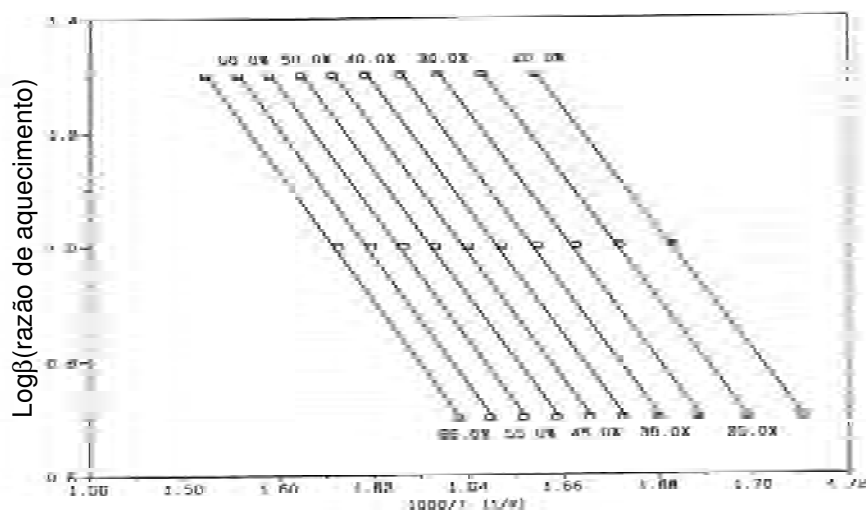


Figura 25: Logaritmo da razão de aquecimento em função do inverso da temperatura para vários níveis de conversão da primeira etapa de decomposição térmica da resina acrílica na tinta A no 7º mês de exposição à radiação solar.

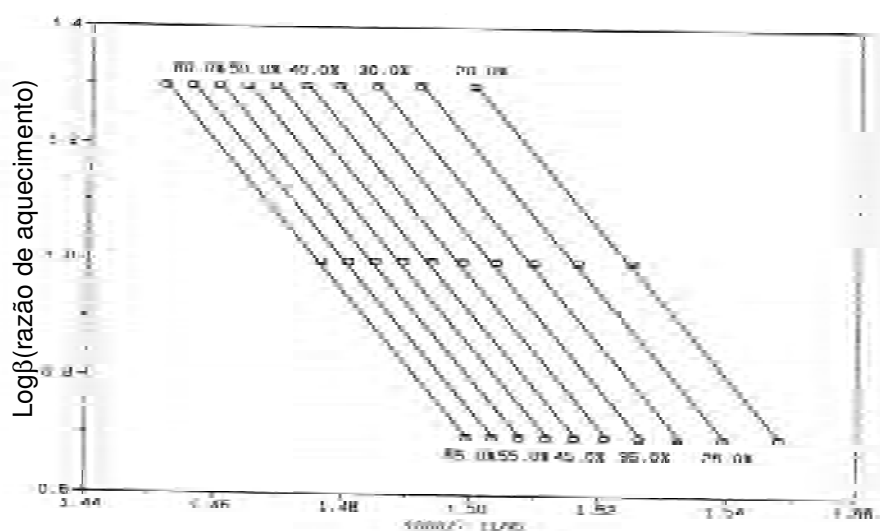


Figura 26: Logaritmo da razão de aquecimento em função do inverso da temperatura para vários níveis de conversão da primeira etapa de decomposição térmica da resina acrílica na tinta B no 7º mês de exposição à radiação solar.

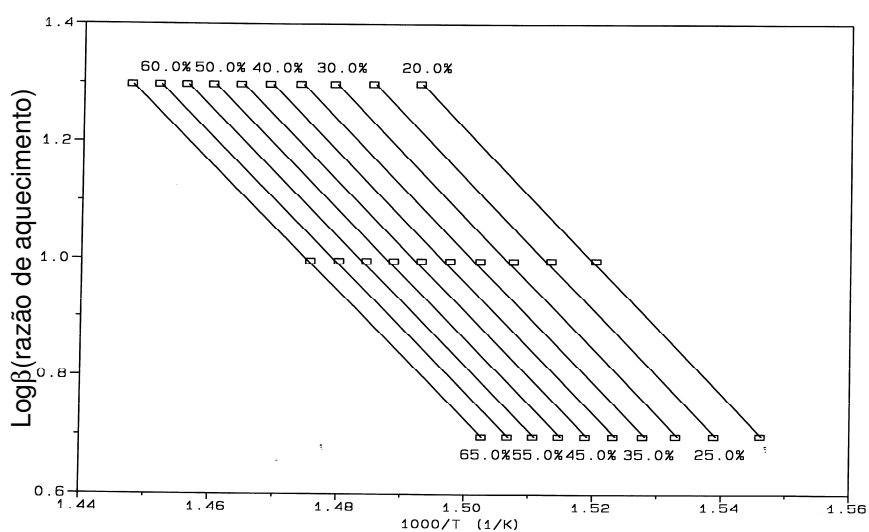


Figura 27: Logaritmo da razão de aquecimento em função do inverso da temperatura para vários níveis de conversão da primeira etapa de decomposição térmica da resina acrílica na tinta C no 7º mês de exposição à radiação solar.

Tabela 7: Parâmetros cinéticos E e $\log A$, das amostras de tintas látex branca, em atmosfera de nitrogênio (100 mLmin^{-1}), razão de aquecimento de 5, 10 e 20°Cmin^{-1} , no 1º e 7º mês de exposição a radiação solar.

Amostra de tintas	$E_{1^\circ \text{ mês}}$ (kJ mol^{-1})	$\log A_{1^\circ \text{ mês}}$ (min^{-1})	$E_{7^\circ \text{ mês}}$ (kJ mol^{-1})	$\log A_{7^\circ \text{ mês}}$ (min^{-1})
A	$173,69 \pm 2,90$	$14,405 \pm 0,24$	$196,84 \pm 1,83$	$16,45 \pm 0,14$
B	$175,24 \pm 2,86$	$13,18 \pm 0,17$	$225,58 \pm 0,20$	$17,16 \pm 0,02$
C	$208,34 \pm 4,76$	$15,86 \pm 0,35$	$197,31 \pm 1,49$	$14,88 \pm 0,08$

O valor de energia de ativação, E , indicado na Tabela 6, indica a quantidade de calor necessária para que se inicie a reação de decomposição num determinado intervalo de temperatura. A amostra A e B após 7 meses de exposição apresentaram um aumento da energia de ativação portanto propõe-se que a ligação polimérica entre os monômeros da resina é mais forte, conseqüentemente é mais difícil de rompê-las, isto é, o filme formado pela amostra C tem menor estabilidade térmica do que as amostras A e B que possuem uma energia mais alta após a secagem de 7 meses.

5.4. Determinação dos parâmetros cinéticos dos vernizes

As curvas TG das amostras de vernizes, D, E e F, utilizadas para obtenção dos parâmetros cinéticos estão expressas nas Figuras 28 - 30.

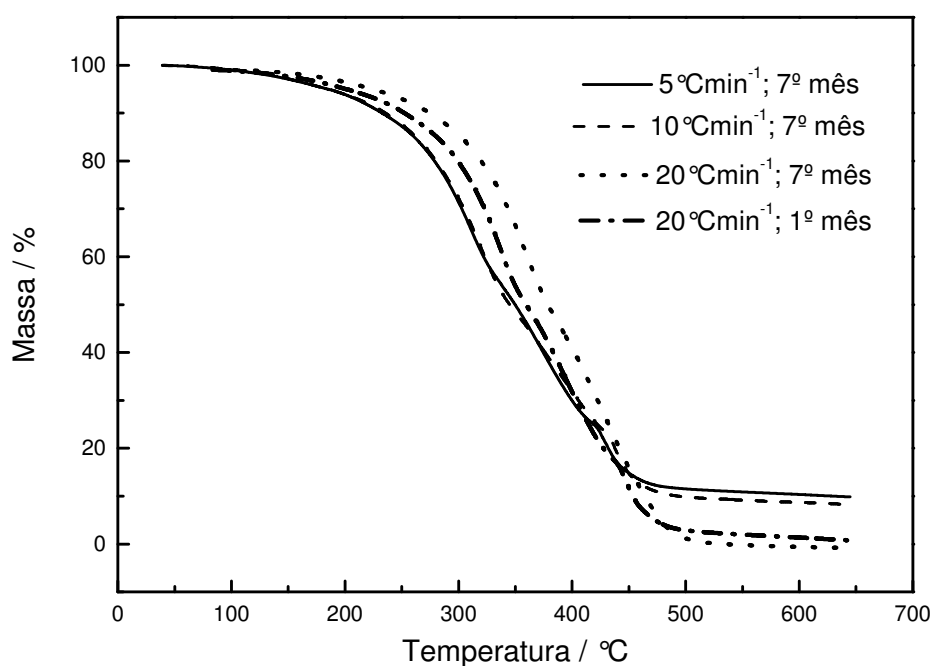


Figura 28: Curvas TG do verniz D, em atmosfera de nitrogênio (100mLmin^{-1}), cadinho de alumina, razões de aquecimento de 5, 10 e $20^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$, em diferentes períodos de exposição à radiação solar.

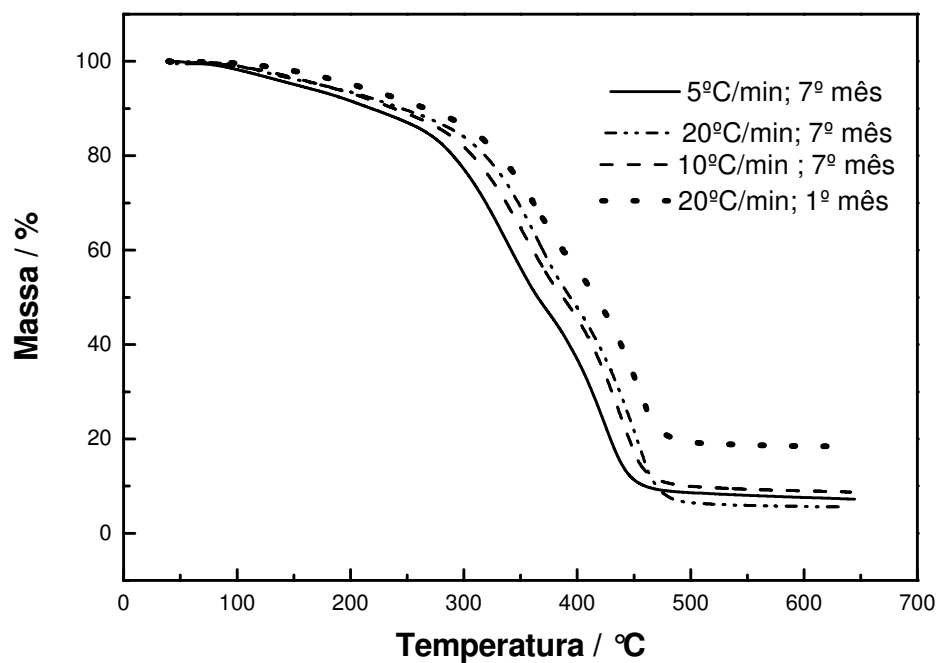


Figura 29: Curvas TG da amostra do verniz E, em atmosfera de nitrogênio (100mLmin^{-1}), cadinho de alumina, razões de aquecimento de 5, 10 e $20^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$, em diferentes períodos de exposição à radiação solar.

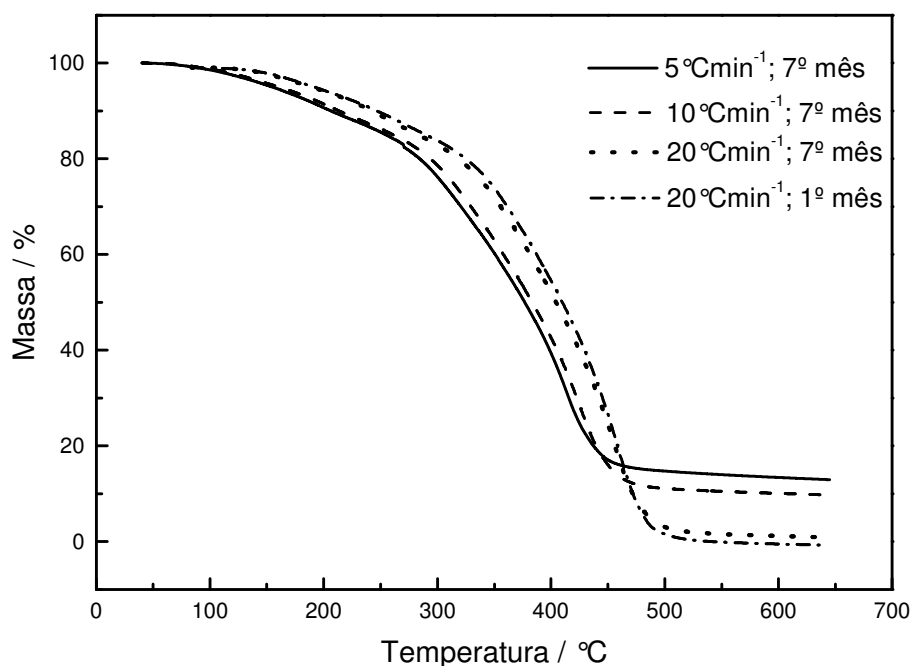


Figura 30: Curvas TG da amostra do verniz F, em atmosfera de nitrogênio (100mLmin^{-1}), cadinho de alumina, razões de aquecimento de 5, 10 e $20^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$, em diferentes períodos de exposição à radiação solar.

Verifica-se pelas curvas TG dos vernizes D, E e F que após 7 meses de exposição à radiação solar, apresentaram comportamento térmico semelhante, com uma pequena variação na primeira etapa devido a maior eliminação do solvente.

Os parâmetros cinéticos foram obtidos no intervalo de temperatura selecionado na Tabela 8 de início da decomposição da resina alquídica, isto é, a 2ª etapa dos vernizes como exemplificado na Figura 31, devido às outras etapas apresentarem reações simultâneas dos constituintes das amostras comerciais.

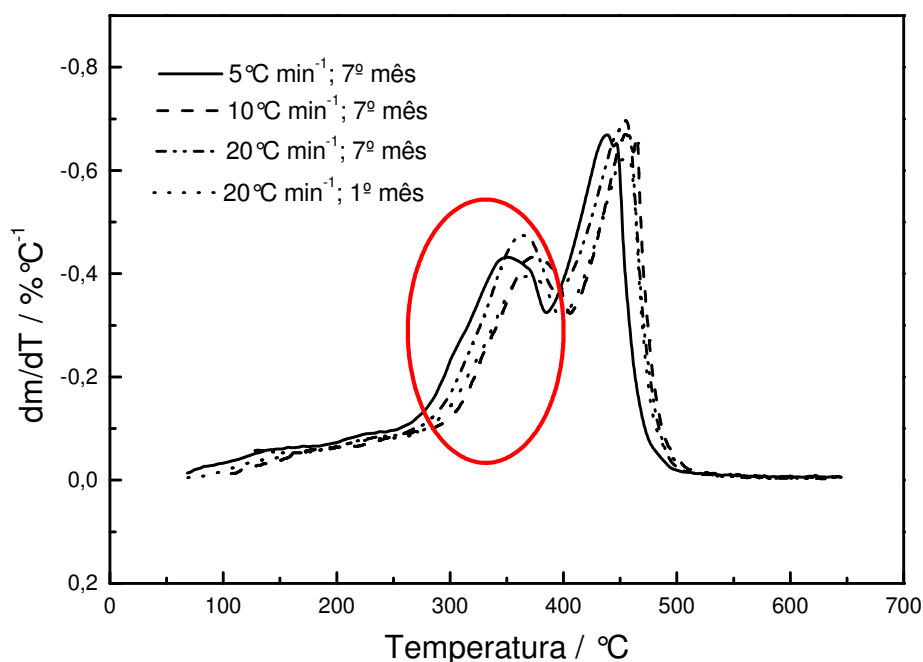


Figura 31: Etapa de decomposição selecionado da amostra do verniz E, em atmosfera de nitrogênio (100 mLmin^{-1}), 5, 10 e 20°Cmin^{-1} , para obtenção dos parâmetros cinéticos.

Tabela 8: Intervalos de temperatura da 1ª etapa de decomposição térmica dos vernizes D, E e F, em atmosfera de nitrogênio (100 mLmin^{-1}), razão de aquecimento de 5, 10 e 20°Cmin^{-1} , no 1º e 7º mês de exposição a radiação solar.

Amostras de vernizes	Razão de aquecimento ($^\circ\text{Cmin}^{-1}$)	$\Delta T_{1^\circ\text{mês}} (^\circ\text{C})$	$\Delta T_{7^\circ\text{mês}} (^\circ\text{C})$
D	5	251 – 332	219 – 335
	10	266 – 347	221 – 354
	20	277 – 361	215 – 359
E	5	258 – 366	230 – 365
	10	273 – 379	258 – 378
	20	292 – 391	263 – 390
F	5	286 – 340	285 – 347
	10	289 – 356	293 – 362
	20	306 – 365	304 – 376

A partir dos dados da Tabela 8 foram determinados os parâmetros cinéticos indicados pelas retas paralelas de $\log\beta$ vs. $1000/T$ ilustrados pelas Figuras 32 - 37 e Tabela 9.

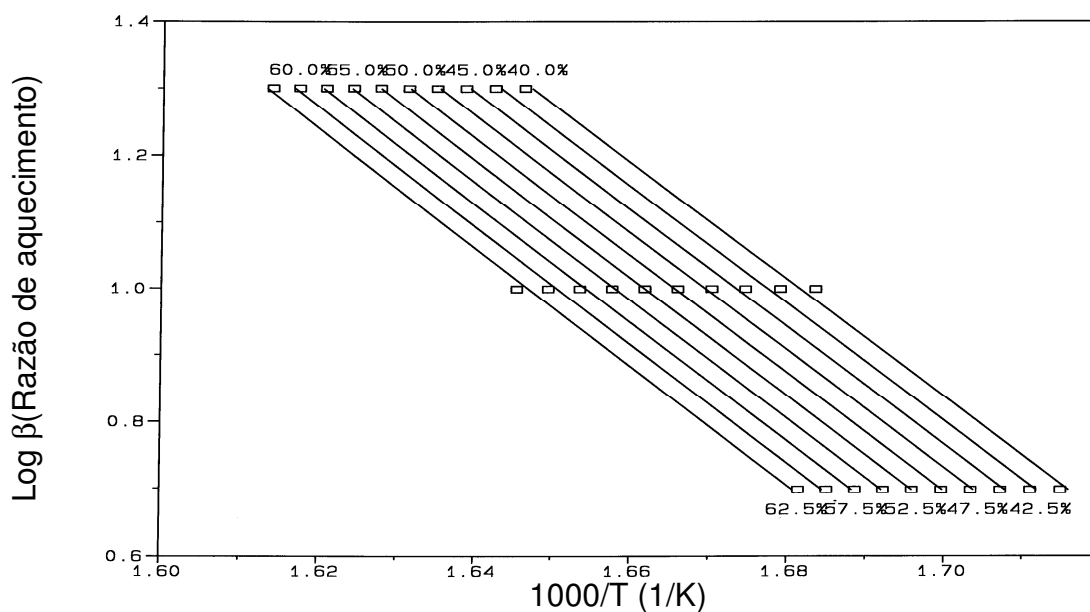


Figura 32: Logaritmo da razão de aquecimento em função do inverso da temperatura para vários níveis de conversão da primeira etapa de decomposição térmica da resina alquídica no verniz D no 1º mês de exposição à radiação solar.

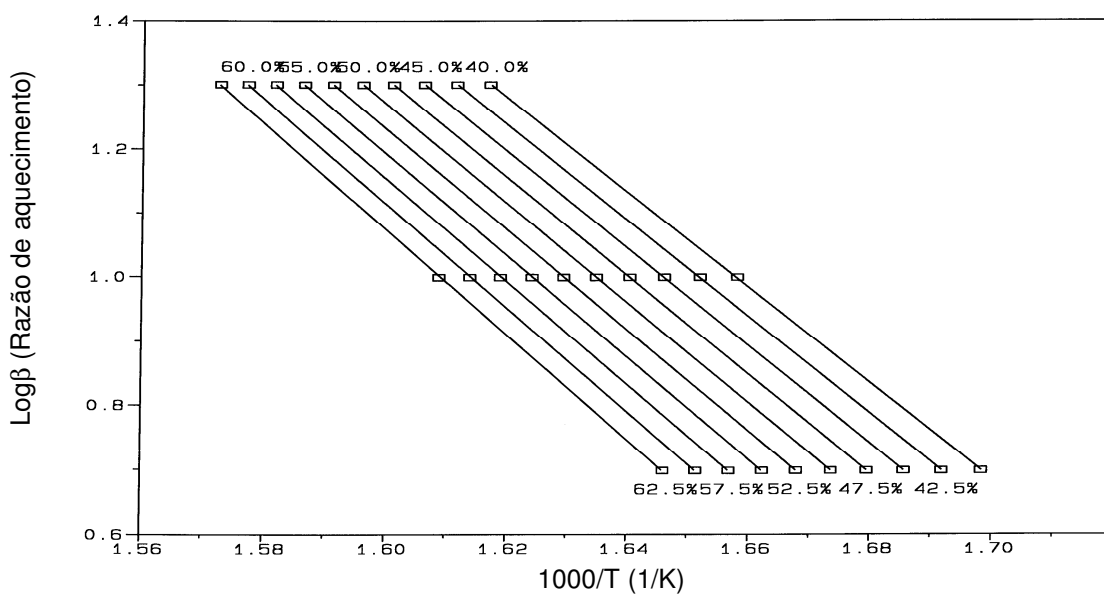


Figura 33: Logaritmo da razão de aquecimento em função do inverso da temperatura para vários níveis de conversão da primeira etapa de decomposição térmica da resina alquídica no verniz E no 1º mês de exposição à radiação solar.

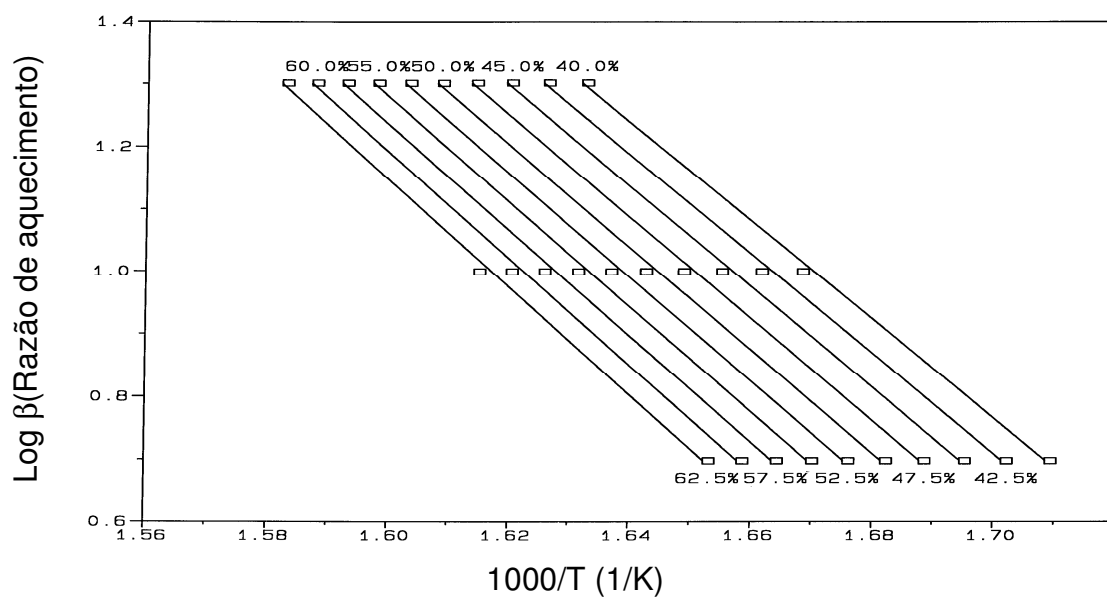


Figura 34: Logaritmo da razão de aquecimento em função do inverso da temperatura para vários níveis de conversão da primeira etapa de decomposição térmica da resina alquídica no verniz F no 1º mês de exposição à radiação solar.

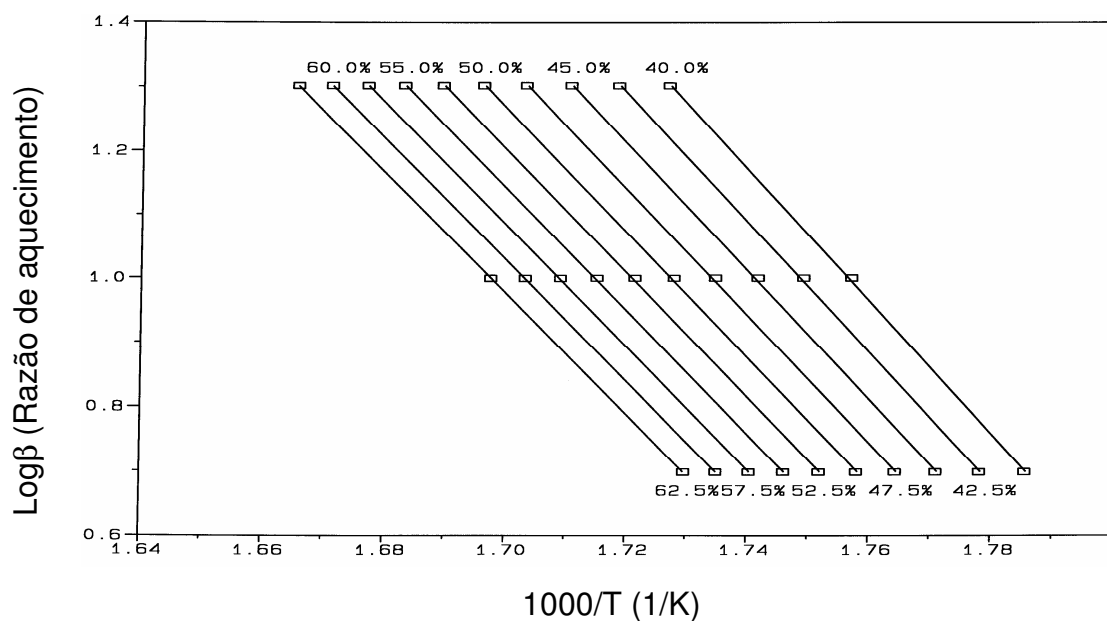


Figura 35: Logaritmo da razão de aquecimento em função do inverso da temperatura para vários níveis de conversão da primeira etapa de decomposição térmica da resina alquídica no verniz D no 7º mês de exposição à radiação solar.

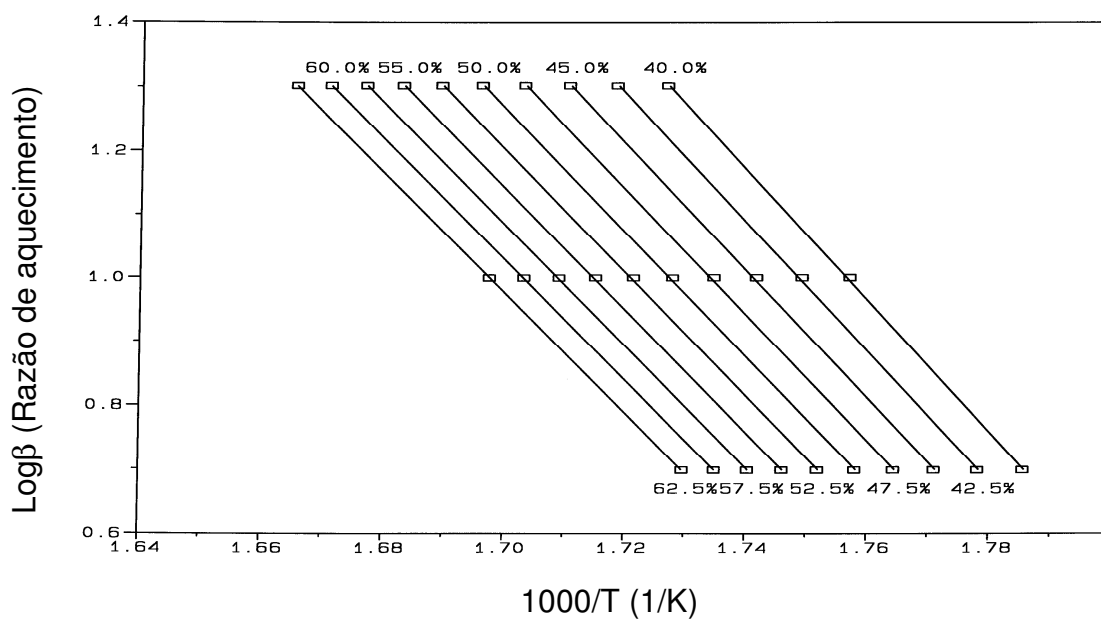


Figura 36: Logaritmo da razão de aquecimento em função do inverso da temperatura para vários níveis de conversão da primeira etapa de decomposição térmica da resina alquídica no verniz E no 7º mês de exposição à radiação solar.

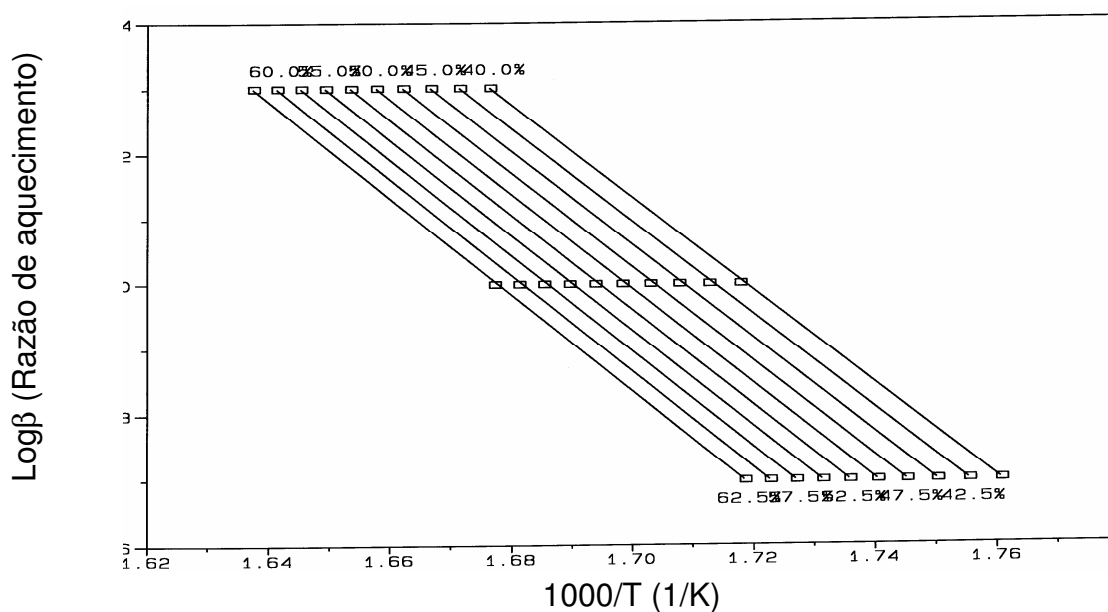


Figura 37: Logaritmo da razão de aquecimento em função do inverso da temperatura para vários níveis de conversão da primeira etapa de decomposição térmica da resina alquídica no verniz D no 7º mês de exposição à radiação solar.

Tabela 9: Parâmetros cinéticos E e $\log A$, das amostras de verniz, em atmosfera de nitrogênio (100 mLmin^{-1}), razão de aquecimento de $5, 10$ e 20°Cmin^{-1} , no 1° e 7° mês de exposição a radiação solar.

Amostra de vernizes	$E_{1^\circ \text{ mês}} (\text{kJ mol}^{-1})$	$\log A_{1^\circ \text{ mês}} (\text{min}^{-1})$	$E_{7^\circ \text{ mês}} (\text{kJ mol}^{-1})$	$\log A_{7^\circ \text{ mês}} (\text{min}^{-1})$
D	$131,8 \pm 1,46$	$11,23 \pm 0,13$	$176,3 \pm 4,67$	$15,57 \pm 0,53$
E	$140,2 \pm 5,17$	$12,85 \pm 0,47$	$154,2 \pm 4,86$	$11,49 \pm 0,42$
F	$159,4 \pm 4,12$	$13,46 \pm 0,40$	$153,9 \pm 0,45$	$12,86 \pm 0,06$

A amostra D e E após 7 meses de exposição apresentaram um aumento da energia de ativação devido à polimerização por partes dos constituintes das amostras dos vernizes comerciais, o filme formado pela amostra F após a secagem de 7 meses indicou uma rápida secagem do filme no período de 24 horas, tempo no qual as amostras secaram antes da exposição à radiação solar, apresentada pela menor estabilidade através do valor na energia de ativação.

Após a determinação dos parâmetros cinéticos, E e $\log A$, partiu-se para a determinação do modelo cinético.

5.5. Determinação do modelo cinético da resina acrílica presente nas tintas látex branca

O modelo cinético foi determinado pelo procedimento de Koga³³ para a 1^a etapa de decomposição térmica da resina acrílica nas tintas látex branca. A razão de aquecimento escolhida de forma aleatória, foi de 20°Cmin^{-1} , para o 7° mês de exposição à radiação solar devido a menor interferência do solvente.

Para se determinar a função que descreve o modelo cinético, utilizou-se como referência o máximo das funções, α_z^* e α_y^* , obtidos a partir das Equações 24 e 26, mostrados nas Figuras 38 - 40⁴⁶.

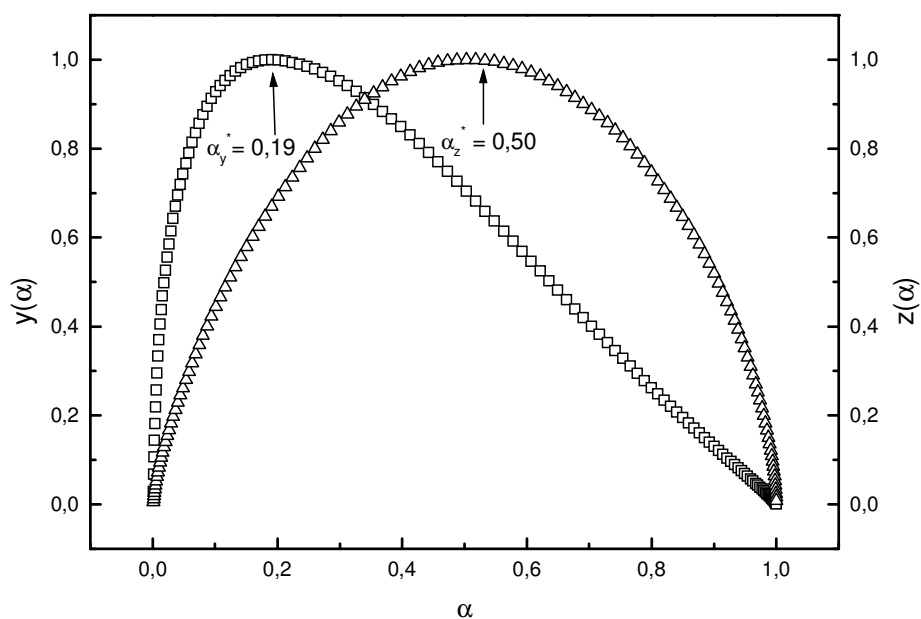


Figura 38: Função $y(\alpha)$ e $z(\alpha)$ da primeira etapa de decomposição térmica da resina acrílica na tinta A, 20°Cmin^{-1} , no 7º mês de exposição à radiação solar.

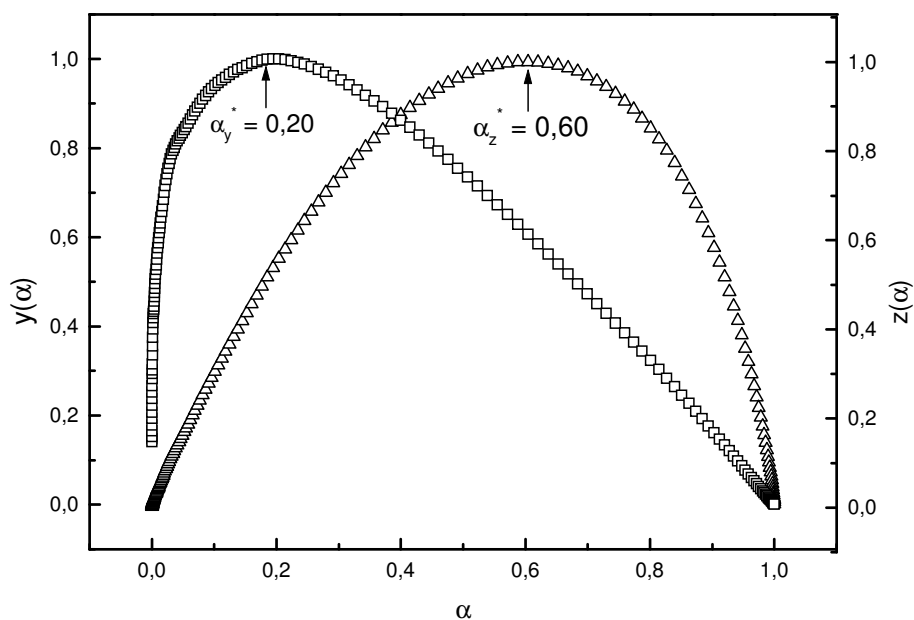


Figura 39: Função $y(\alpha)$ e $z(\alpha)$ da primeira etapa de decomposição térmica da resina acrílica na tinta B, 20°Cmin^{-1} , no 7º mês de exposição à radiação solar.

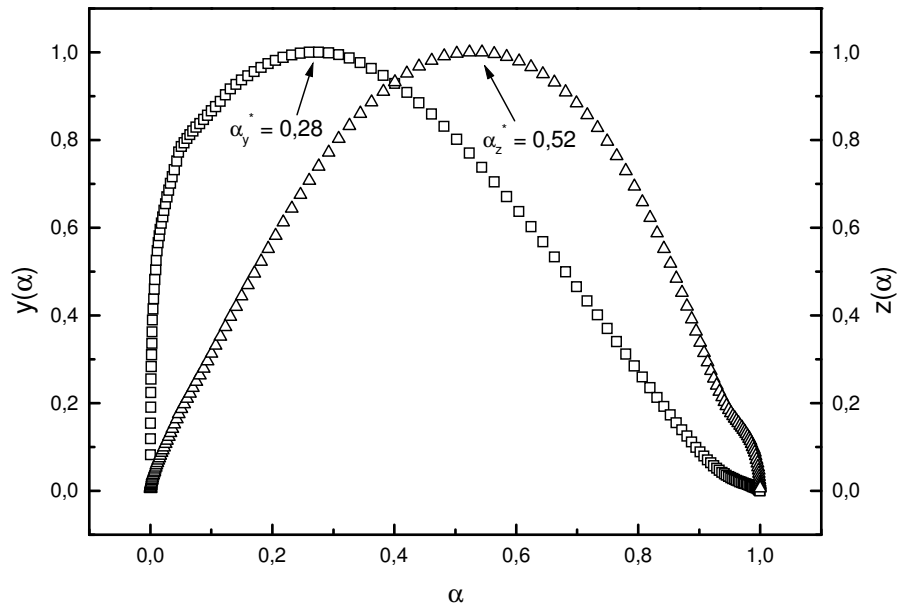


Figura 40: Função $y(\alpha)$ e $z(\alpha)$ da primeira etapa de decomposição térmica da resina acrílica na tinta C, $20^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$, no 7º mês de exposição à radiação solar.

Considerando a forma da função $y(\alpha)$ e os máximos de $y(\alpha)$ e $z(\alpha)$, representados por α_y^* e α_z^* , pode-se admitir que o modelo autocatalítico de Sesták-Berggren (SB) é o mais provável em descrever a decomposição da resina acrílica presente na tinta látex branca, conforme o diagrama da Figura 6.

A função do modelo SB é descrita como $f(\alpha) = \alpha^m (1-\alpha)^n$, neste caso o expoente cinético n para as amostras de tintas A, B e C é obtido a partir do gráfico de $\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)\exp\left[\frac{E}{RT}\right]$ vs $\ln[\alpha^p (1-\alpha)]$ para $0,2 \leq \alpha \leq 0,8$, em que $p = \alpha_y^* (1-\alpha_y^*)$ indicado na

Figura 41 e $m=pn$.

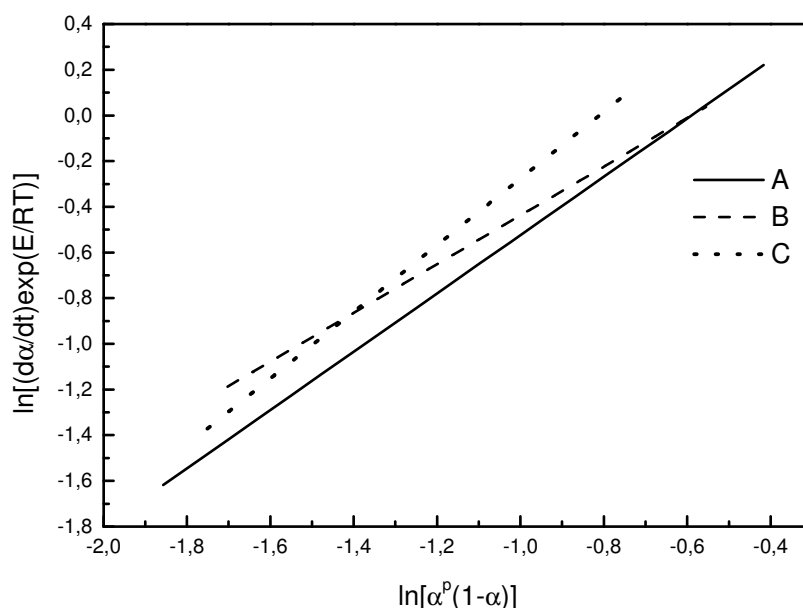


Figura 41: Curvas para obtenção do expoente cinético n da resina acrílica presente nas tintas látex branca, $20^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$, para o 7º mês de exposição à radiação solar.

Os expoentes cinéticos do modelo SB para as amostras de tintas látex branca estão descritos na Tabela 10.

Tabela 10: Valores dos expoentes cinéticos para as amostras de tintas látex branca, a $20^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$, no 7º mês de exposição à radiação solar.

Amostras de tintas	m	n
A	1,28	0,30
B	1,07	0,26
C	1,46	0,56

Portanto as funções cinéticas para o modelo SB podem ser descritas $f(\alpha) = \alpha^{0,3} (1-\alpha)^{1,28}$, $f(\alpha) = \alpha^{0,26} (1-\alpha)^{1,07}$, $f(\alpha) = \alpha^{0,56} (1-\alpha)^{1,46}$ para a tinta A, B e C respectivamente, mostrado nas Figuras 42 - 44 e comparando as curvas DTG calculada e experimental, nota-se grande semelhança entre elas, confirmado pela análise do resíduo.

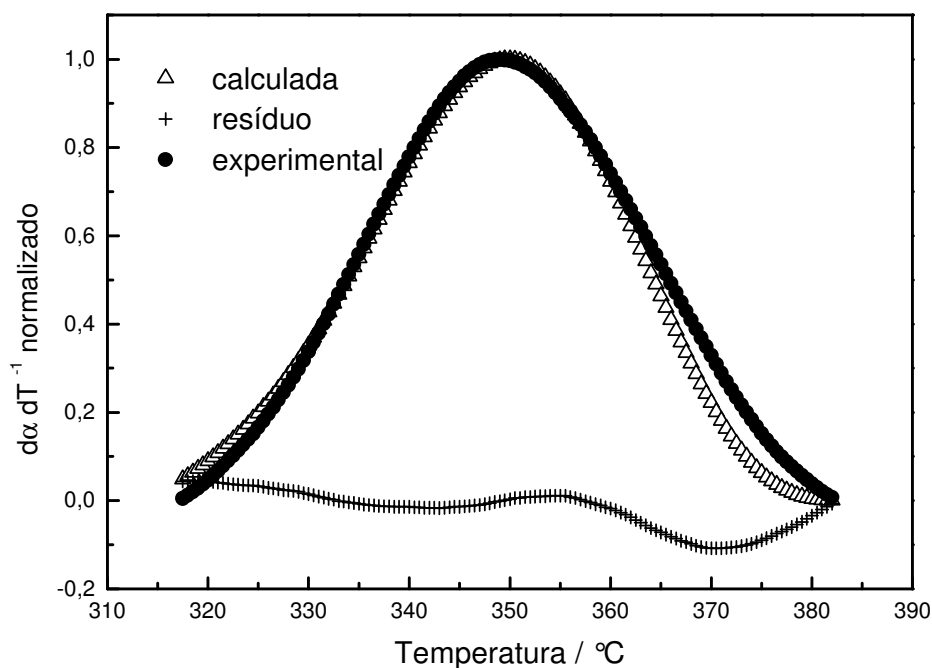


Figura 42: Curvas DTG calculada, experimental normalizada e resíduo, a $20^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$, da resina acrílica presente na amostra de tinta A, para o modelo SB, no 7º mês de exposição à radiação solar.

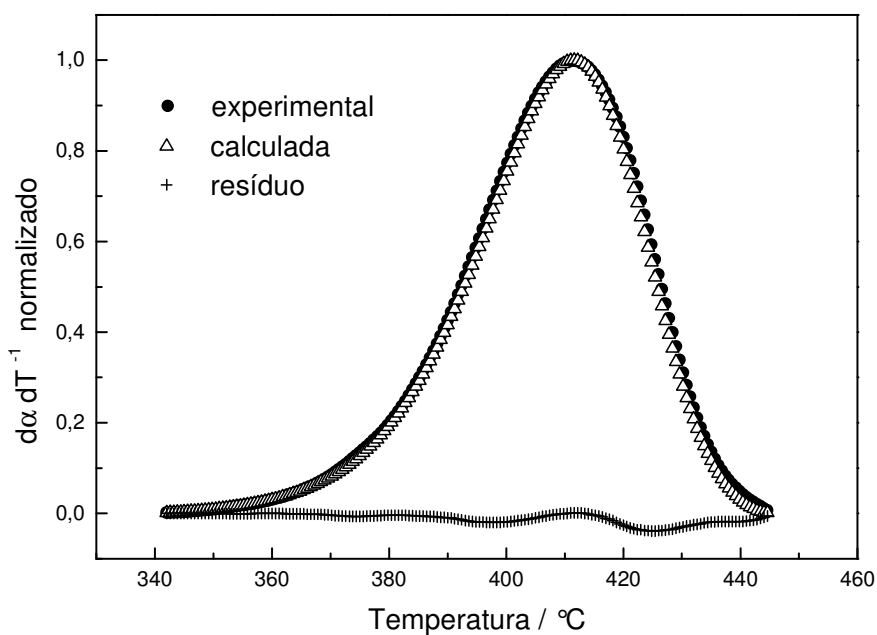


Figura 43: Curvas DTG calculada, experimental normalizada e resíduo, a $20^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$, da resina acrílica presente na amostra de tinta B, para o modelo SB, no 7º mês de exposição à radiação solar.

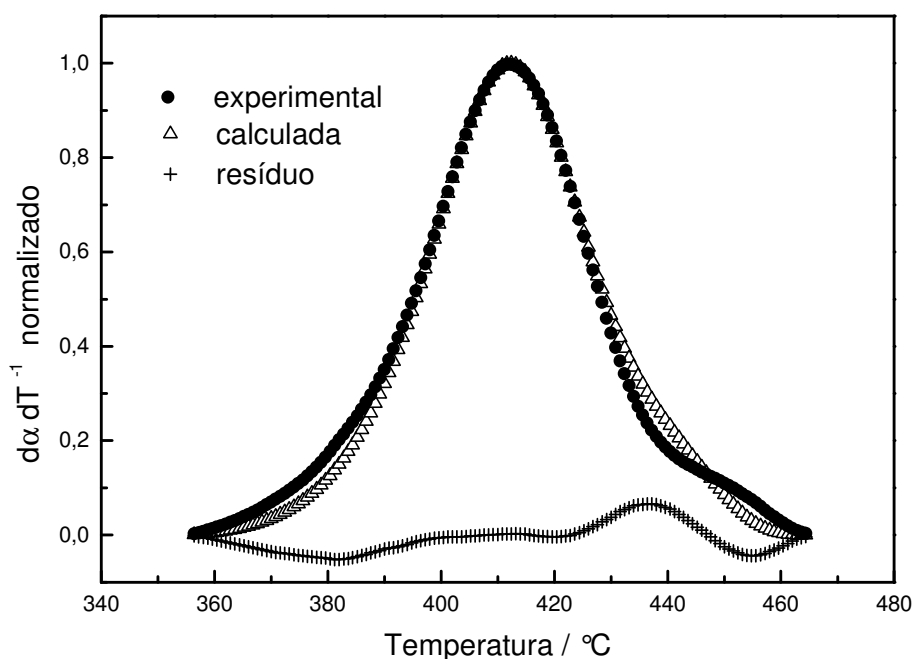


Figura 44: Curvas DTG calculada, experimental normalizada e resíduo, a $20^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$, da resina acrílica presente na amostra de tinta C, para o modelo SB, no 7º mês de exposição à radiação solar.

Verifica-se pelas Figuras 42 – 44, que a amostra de tinta látex B apresentou o melhor ajuste ao modelo SB, indicando que neste intervalo de temperatura somente está ocorrendo a reação de decomposição da resina acrílica sem a interferência dos outros componentes da formulação.

5.6. Determinação do modelo cinético da resina alquídica presente nos vernizes

O modelo cinético da resina alquídica presente nos vernizes foi determinada utilizando o mesmo método de determinação do modelo da resina acrílica das amostras de tintas látex branca. Portanto através das Equações 24 e 26, determinaram-se os máximos das funções $y(\alpha)$ e $z(\alpha)$ para a amostra de verniz E, representados por α_y^* e α_z^* na Figura 45.

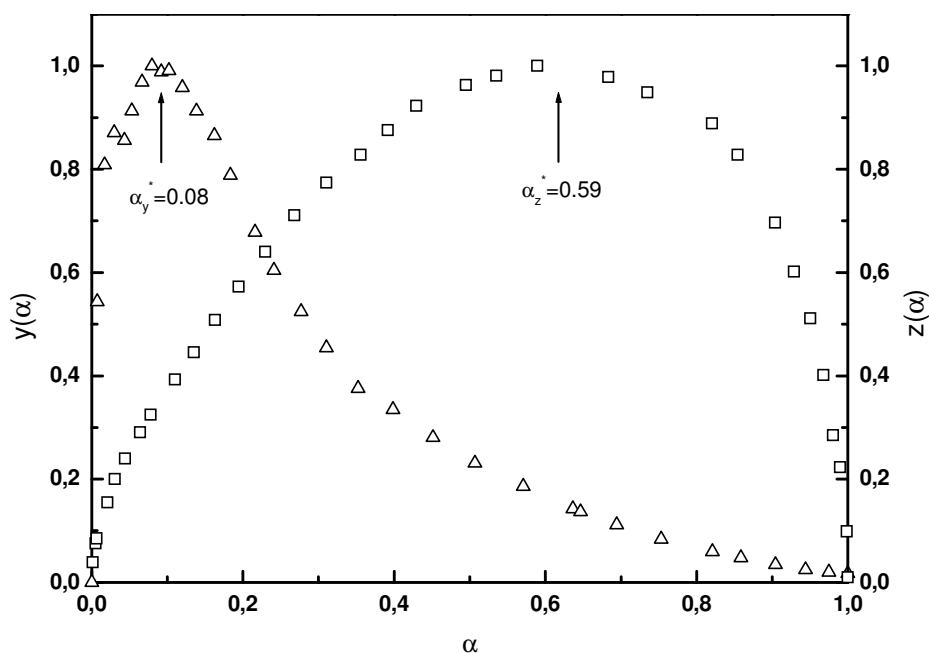


Figura 45: Função $y(\alpha)$ e $z(\alpha)$ da primeira etapa de decomposição térmica da resina alquídica da amostra de verniz E, $20^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$, no 7º mês de exposição à radiação solar.

Considerando o diagrama da Figura 6, os modelos prováveis para a decomposição térmica da resina alquídica presente no verniz é o autocatalítico de Sesták-Berggren (SB) descrito pela função $f(\alpha) = \alpha^m(1-\alpha)^n$ e o de nucleação e crescimento de Johnson-Mehl-Avrami (JMA) por $f(\alpha) = m(1-\alpha) [-\ln(1-\alpha)]^{1-(1/m)}$.

O expoente cinético n foi obtido a partir do cálculo do coeficiente angular da curva da Figura 46.

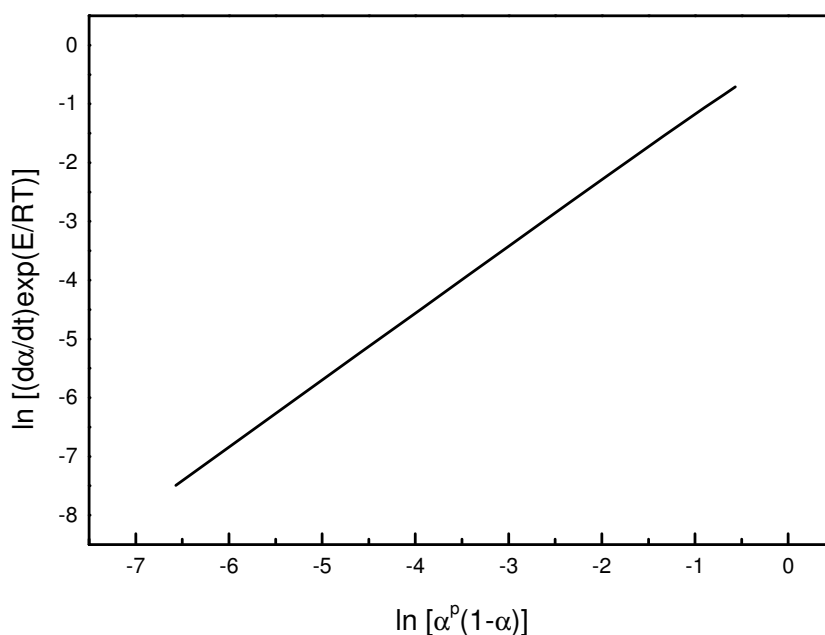


Figura 46: Curva para obtenção do expoente cinético n da resina alquídica presente no verniz E, a $20^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$, no 7º mês de exposição à radiação solar.

O valor de n obtido para a resina alquídica presente no verniz E foi de 1,14, e $m = 0,09$, portanto a função cinética do modelo SB é $f(\alpha) = \alpha^{0,09}(1-\alpha)^{1,14}$. Além do modelo SB, o modelo JMA também pode ser indicado, cujo expoente cinético $m=1,09$ pode ser determinado pela relação $m=1/(1+\ln(1-\alpha_y^*))$, portanto a função cinética do modelo JMA é $f(\alpha) = 1,09(1-\alpha) [-\ln(1-\alpha)]^{1-(1/1,09)}$. A comparação das funções do modelo cinético de decomposição da resina alquídica no verniz E estão ilustradas na Figura 47 com o respectivo resíduo.

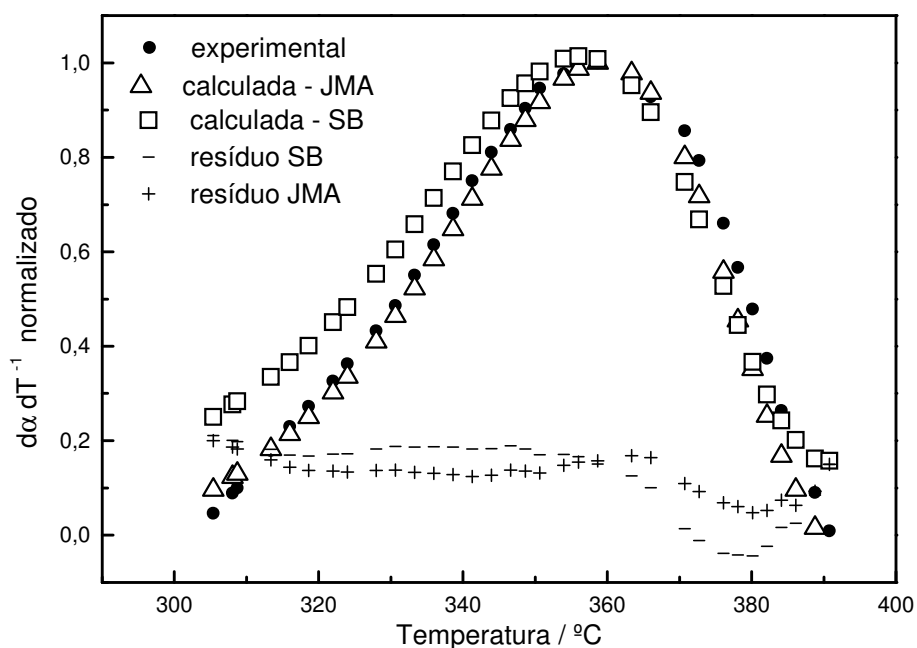


Figura 47: Curvas DTG calculada, experimental normalizada e resíduo, a $20^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$, da resina alquídica presente na amostra de verniz E, para o modelo SB e JMA.

Analisando o resíduo, nota-se que o modelo JMA foi o modelo que melhor se ajustou à curva DTG experimental.

5.7. Efeito da compensação cinética

O estudo com diferentes procedências de amostras de tintas látex branca e vernizes é indicado ser uma reação de decomposição térmica complexa, cuja existência de sucessivos passos é característica da heterogeneidade do material.

O conceito de compensação cinética pode ser evidenciado pela relação da energia de ativação, E , com o grau de conversão, α , mostrados pela Figura 48 para as tintas látex branca e a Figura 49 para os vernizes.

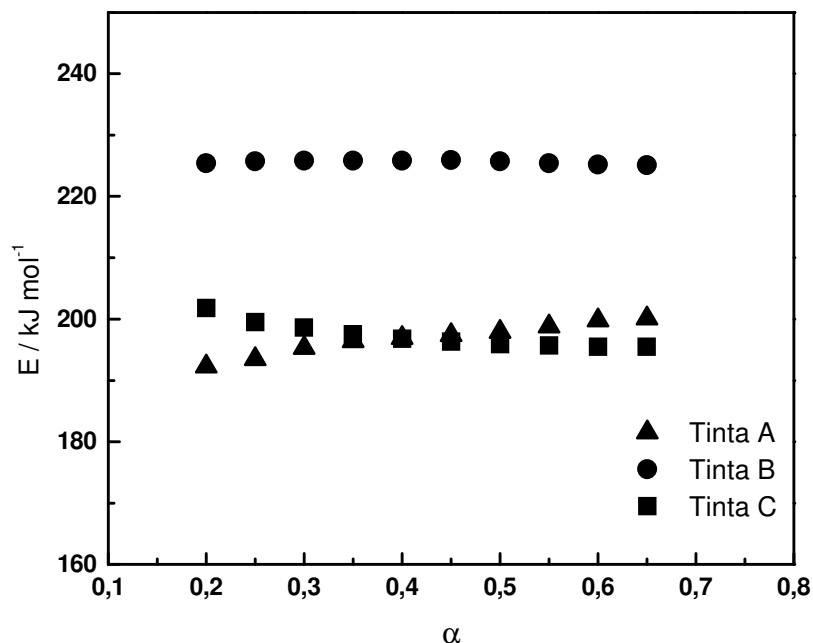


Figura 48: Curvas de energia de ativação, E , em função da fração conversional, α , em intervalos de 0,2 a 0,7 das amostras de tintas látex branca no 7º mês de exposição à radiação solar.

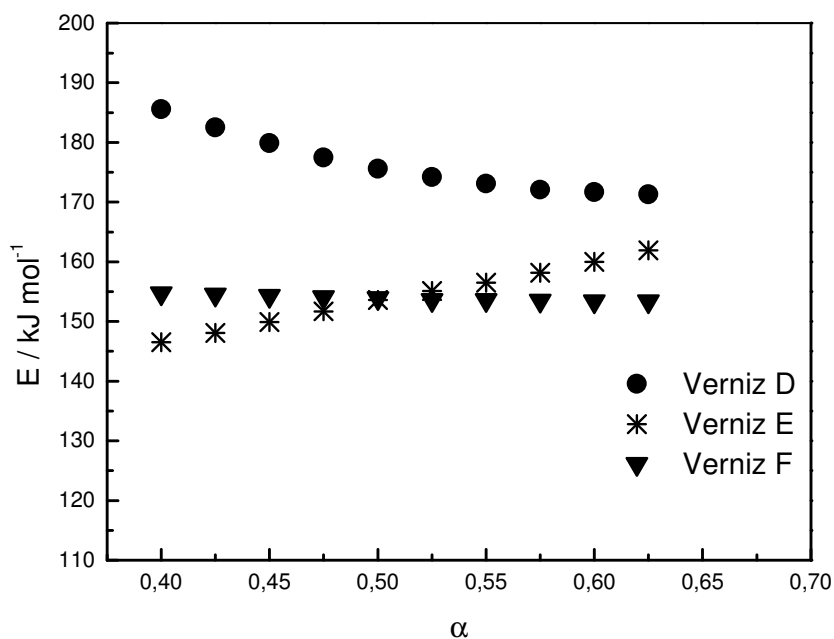


Figura 49: Curvas de energia de ativação, E , em função da fração conversional, α , em intervalos de 0,4 a 0,65 das amostras de vernizes no 7º mês de exposição à radiação solar.

Analisando as Figuras 48 e 49, verifica-se que a maioria das amostras apresenta a mesma tendência em manter a energia de ativação em relação ao grau de conversão. As amostras de tintas A e C e de vernizes E e F apresentam valores de energia de ativação próximos entre si, indicando que as reações de decomposição podem seguir o mesmo mecanismo, já a amostra de tinta B e verniz D mostraram um valor de energia de ativação superior às outras amostras, sendo um grande indicativo de mistura de outros compostos.

Os parâmetros de compensação a e b foram determinados da reta a partir da regressão linear, que somente serão avaliados a partir do conhecimento dos componentes da formulação.

Baseado na relação linear entre energia de ativação, E , e logaritmo neperiano do fator pré-exponencial, $\ln A$, resultante das reações de decomposição térmica de diferentes amostras, associou-se similaridade entre elas. As curvas mostradas na Figura 50 para as amostras de tintas A e C e na Figura 51 para os vernizes E e F, indicam que apesar da complexidade das reações de decomposição, elas são globalmente similares, ou seja, seguem o mesmo comportamento para o 1º e 7º mês de exposição à radiação solar.

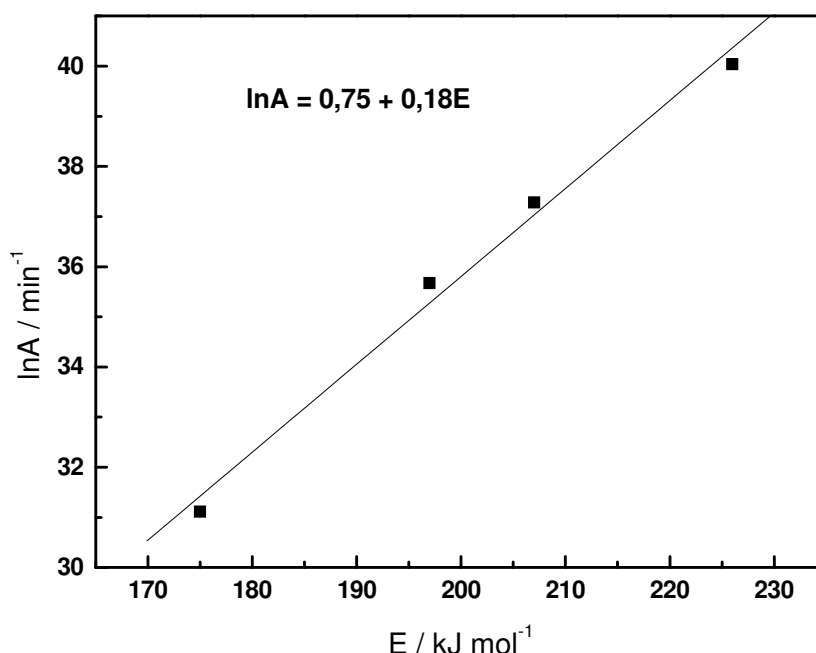


Figura 50: Curvas de $\ln A$ em função da energia de ativação, E , das amostras A e C de tintas látex branca para o 1º e 7º mês de exposição à radiação solar.

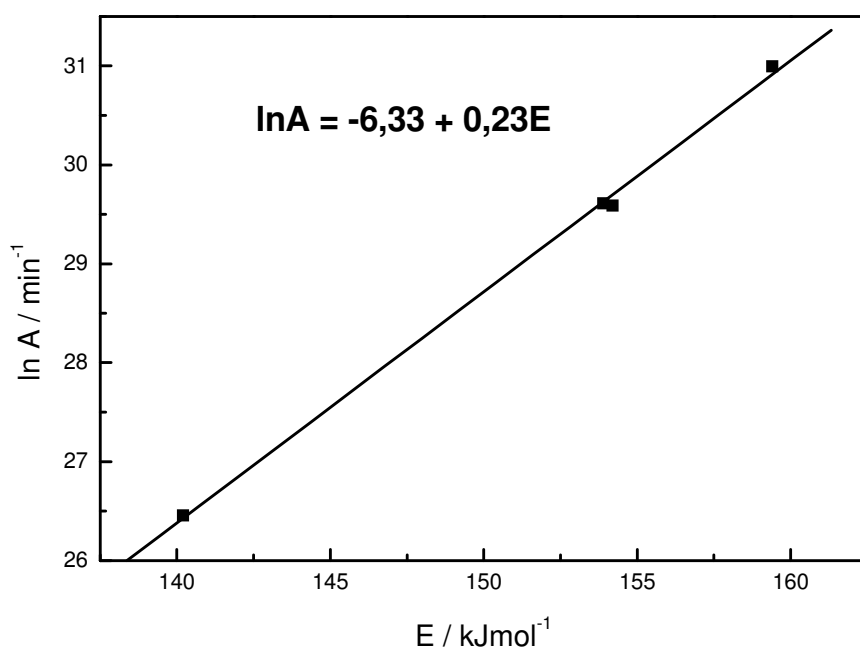


Figura 51: Curvas de $\ln A$ em função da energia de ativação, E , das amostras E e F dos vernizes para o 1º e 7º mês de exposição à radiação solar.

A reação de decomposição das amostras B e D apresentaram relação linear entre $\ln A$ vs. E com diferentes equações de reta, apresentados nas Figuras 52 e 53, mostrando tratar-se de misturas de outros componentes na formulação.

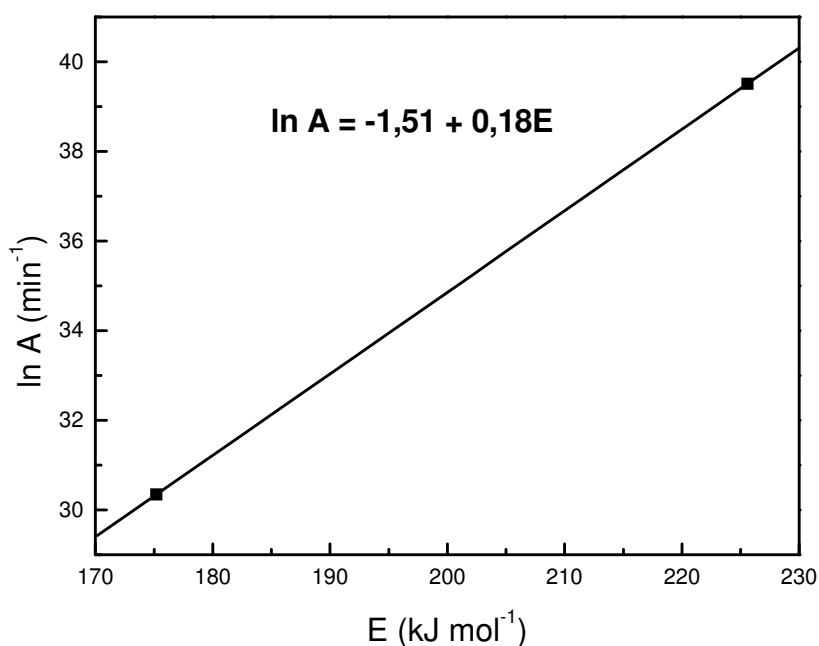


Figura 52: Curvas de $\ln A$ em função da energia de ativação, E , da amostra B de tinta látex branca para o 1º e 7º mês de exposição à radiação solar.

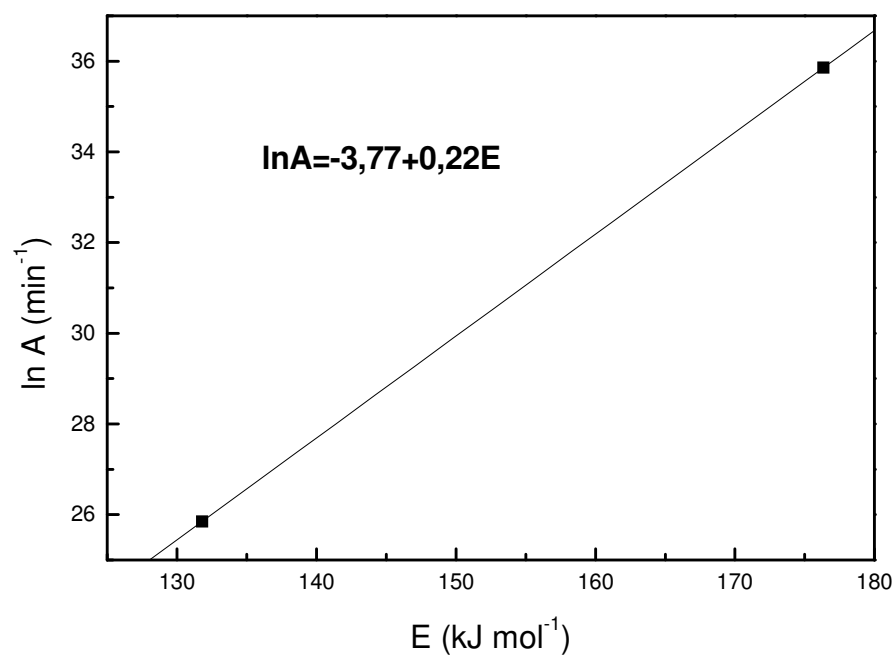


Figura 53 : Curvas de $\ln A$ em função da energia de ativação, E , da amostra D do verniz para o 1º e 7º mês de exposição à radiação solar.

6. CONCLUSÃO

As tintas e vernizes não apresentaram mudança significativa no comportamento térmico com o tempo de exposição à radiação solar. Através das curvas TG/DTA pôde-se identificar e quantificar a resina acrílica nas amostras de tintas látex branca e alquídica nos vernizes. Pela análise termogravimétrica obteve-se em média 21% de resina acrílica nas tintas látex branca e 82% de resina alquídica nos vernizes.

Através do triploto cinético, E , A e $f(\alpha)$ calculados a partir dos dados de decomposição térmica das resinas nas amostras comerciais, propôs-se o modelo que melhor descreve essa reação. Aplica-se o modelo auto-catalítico SB (Sestak-Berggreen) considerando a resina acrílica nas tintas látex branca, e a resina alquídica nos vernizes. No entanto, o modelo governado por nucleação e crescimento descrito por JMA (Johson-Mehl-Avrami) para a resina alquídica nos vernizes, representa ser o mais adequado.

Apesar da complexidade da reação de decomposição das amostras, verificou-se o efeito de compensação cinética representado pela mesma expressão matemática entre as amostras de tintas látex branca A e C (resina acrílica) e entre as amostras de vernizes E e F (resina alquídica), indicando tratar-se do mesmo componente, ou seja, no intervalo de temperatura selecionado. Para as amostras B (tinta látex) e D (verniz) verificou-se linearidade diferenciada para os intervalos de α analisados, indicando a ocorrência de reações simultâneas e/ou consecutivas, característica de mistura de diferentes resinas.

O uso de mistura de resinas, normalmente é feito por fabricantes com o objetivo de aumento da durabilidade do revestimento, como evidenciado pelo maior valor de energia de ativação apresentado por essas amostras.

7. REFERÊNCIAS

1 MANO, E. B.; MENDES, L. C. **Introdução a polímeros**. 2. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1999.

2 FAZENDA, J. M. R. **Tintas e vernizes: ciência e tecnologia**. São Paulo: ABRAFATI, 1993. v. 1.

3 LAMBOURNE, R.; STRIVENS, T. A. **Paint and surface coatings: theory and practice**. 2. nd. Cambridge: Woodhead Publishing, 1999.

4 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard practice for operating light-exposure apparatus (xenon-arc-type) with and without water for exposure of non metallic materials**. West Conshohocken, 2000. G26. 1 CD-ROM.

5 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard practice for operating light- and water-exposure apparatus (fluorescent UV-condensation type) for exposure of non metallic materials**. West Conshohocken, 2000. G53. 1 CD-ROM.

6 GENTIL, V. **Corrosão**. 3. ed. Rio de Janeiro: José Olympio, 1996.

7 FAZANO, C. A. T. V. **Métodos de controle de pintura em superfícies**. 5. ed. São Paulo: Hemus, 1998.

8 FAZENDA, J. M. R. **Tintas e vernizes: ciência e tecnologia**. São Paulo: ABRAFATI, 1993. v. 1.

9 SILVA, A. R. **Avaliação de resinas e cargas presentes nas tintas comerciais, através de métodos termoanalíticos**. 1998. 32 f. Monografia (Trabalho de Conclusão do Curso de Graduação em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1998.

10 MANTOVANI, R. A. **Utilização da análise térmica na identificação e quantificação de tintas à base de solventes**. 1996. 38 f. Monografia (Trabalho de Conclusão do Curso de Graduação em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1996.

- 11 HAINES, P. J. **Thermal analysis**: principles, applications and problems. London: Chapman & Hall, 1995. 286 p.
- 12 HATAKEYAMA, T.; QUINN, F. X. **Thermal analysis**: fundamentals and applications to polymer science. New York: John Wiley & Sons, 1994. 158 p.
- 13 WENDLANDT, W. W. **Thermal analysis**. 3rd ed. New York: John Wiley, 1985. 814 p.
- 14 CANEVAROLO JÚNIOR, S. V. **Análise térmica**: termogravimetria: técnicas de caracterização de polímeros. São Paulo: Artliber, 2004. p. 209-228.
- 15 SAUERBRUNN, S.; GILL, P. **Decompositions kinetics using TGA**. [s. l.]: TA Instruments Thermal Analysis and Rheology, 1993.
- 16 CANEVAROLO JÚNIOR, S. V. **Análise térmica diferencial e calorimetria exploratória diferencial**: técnicas de caracterização de polímeros. São Paulo: Artliber, 2004. p. 229-261.
- 17 BROWN, M. E. **Introduction to thermal analysis** : techniques and applications. London: Chapman and Hall, 1988.
- 18 BAGCHI, T. P.; SEN, P. K. Redundancy of isothermal kinetic data to back up non-isothermal kinetic data. **Thermochimica Acta**, v. 70, n. 1/3, p. 363 - 365, 1963.
- 19 FLYNN, J. H.; WALL, L. A quick, direct method for the determination of activation energy from termogravimetric data. **Polymer Letters**, v. 4, n. 5, p. 323-328, 1966.
- 20 FLYNN, J. H.; WALL, L. General treatment of the thermogravimetry of polymer. **Polymer Letters**, v. 70A, n. 6, p. 487-523, 1966.
- 21 OZAWA, T. Non-isothermal kinetics and generalized time. **Thermochimica Acta**, v. 100, n. 1, p. 109-118, 1986.
- 22 MÁLEK, J.; CRIADO, J. M.; ŠESTÁK, J.; MILITKÝ, J. The boundary conditions for kinetics models. **Thermochimica Acta**, v. 153, n. 1, p. 429-432, 1989.

23 OZAWA, T. A new method of analyzing thermogravimetric data. **Bulletin of Chemical Society of Japan**, v. 38, n. 11, p. 1881-1886, 1965.

24 OZAWA, T. Kinetic analysis of derivative curves in thermal analysis. **Journal of Thermal Analysis**, v. 2, n. 3, p. 301-324, 1970.

25 OZAWA, T. Kinetics of nonisothermal crystallization. **Polymer**, v. 12, n. 3, p. 150-158, 1971.

26 DOLLIMORE, D. A.; EVANS, T. A.; LEE, Y. F.; WILBURN, F. W. Calculation of activation energy and pre-exponential factors from rising temperature data and the generation of TG and DTG curves from A and E values. **Thermochimica Acta**, v. 188, n. 1, p. 77-85, 1991.

27 DOYLE, C. D. Kinetic analysis of thermogravimetry data. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 5, n. 15, p. 285-292, 1961.

28 DOYLE, C. D. Estimating isothermal life from thermogravimetric data. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 6, n. 24, p. 639-642, 1962.

29 ŠESTÁK, B.; BERGGREN, G. Study of the kinetics of the mechanisms of solid state reactions at increasing temperatures. **Thermochimica Acta**, v. 3, n. 1, p. 1-12, 1971.

30 OZAWA, T. Non-isothermal kinetics and generalized time. **Thermochimica Acta**, v. 100, n. 1, p. 109-118, 1986.

31 KOGA, N. Kinetic analysis of thermoanalytical data by extrapolating to infinite temperature. **Thermochimica Acta**, v. 258, n. 1, p. 145-159, 1995.

32 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard test method for Arrhenius kinetics constants for thermally unstable materials**. West Conshohocker, 2000. E698-99. 7 p.

33 OZAWA, T. Nonisothermal kinetics of crystal growth from preexisting nuclei. **Bulletin of Chemical Society of Japan**, v. 57, n. 3, p. 639-643, 1984.

- 34 BROWN, M. E. The Prout-Tompkins rate equation in solid-state kinetics. **Thermochimica Acta**, v. 300, n. 1/2 p. 93-106, 1997.
- 35 KOGA, K. A.; TAKEMOTO, S.; NAKAMURA, T.; TANAKA, H. Kinetic study of the thermal decomposition of iron (III) oxide-hydroxides. Part 3: shape control and thermal decomposition of α -FeO(OH). **Thermochimica Acta**, v. 282-283, n. 1, p. 81-90, 1996.
- 36 CHEN, D.; GAO, X.; DOLLIMORE, D. A generalized form of the Kissinger equation. **Thermochimica Acta**, v. 215, n. 1, p. 109-117, 1993.
- 37 MÁLEK, J.; MITISUHASHI, T.; CRIADO, J. M. Kinetics analysis of solid-state process. **Journal of Materials Research**, v. 16, n. 6, p. 1862-1871, 2001.
- 38 CRIADO, J. M.; PÉREZ-MAQUEDA, L. A. SCTA and kinetics. In: SØRENSEN, O. T.; ROUQUEROL, J. **Sample controlled thermal analysis: origin, goals, application and future**. Dordrecht: Kluwer, 2003. p. 62-101.
- 39 MÁLEK, J. Kinetic analysis of crystallization processes in amorphous materials. **Thermochimica Acta**, v. 355, n. 1/2, p. 239-253, 2000.
- 40 KOGA, N. Kinetic analysis of thermoanalytical data by extrapolating to infinite temperature. **Thermochimica Acta**, v. 258, n. 1, p. 145-159, 1995.
- 41 PRASAD, T. P.; KANUNGO, S. B.; RAY, H. S. Non-isothermal kinetics: some merits and limitations. **Thermochimica Acta**, v. 203, n. 1, p. 503 – 514, 1992.
- 42 MAC CALLUM, J. R.; MUNRO, V. V. The kinetic compensation effect for the thermal decomposition of some polymers. **Thermochimica Acta**, v. 203, n. 1, p. 457 - 463, 1992.
- 43 MÁLEK, J.; SESTÁK, J.; ROQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; CRIADO, J. M.; ORTEGA, A. Possibilities of two non-isothermal procedures (temperature – or rate – controlled) for kinetical studies. **Journal of Thermal Analysis**, v. 38, n. 1, p. 71-87, 1992.
- 44 AMARAL, G. C. A.; CRESPI, M. S.; RIBEIRO, C. A.; HIKOSAKA, M. Y.; GUINESI, L. S.; SANTOS, A. F. Non-isothermal kinetic applied to thermal

decomposition of commercial alkyd varnish. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 79, n. 2, p. 375-377, 2005.