

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Instituto de Ciências Exatas

Departamento de Química

Marcelo Marques da Fonseca

**Estudo do Óleo de Linhaça Natural
e Envelhecido Artificialmente em Sistemas
Contendo Óxido de Zinco e Dióxido de Titânio**

Belo Horizonte

2009

UFMG-ICEx/DQ. 771^a

T. 322^a

MARCELO MARQUES DA FONSECA

**Estudo do Óleo de Linhaça Natural
e Envelhecido Artificialmente em Sistemas
Contendo Óxido de Zinco e Dióxido de Titânio**

Tese apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Ciências – Química.

Área de Concentração: Química Analítica

Orientadora: Prof^a Maria Irene Yoshida

BELO HORIZONTE

2009

F676p Fonseca, Marcelo Marques da
2009 Estudo do óleo de linhaça natural e envelhecido
T artificialmente em sistemas contendo óxido de zinco e
dióxido de titânio./ Marcelo Marques da Fonseca. 2009.

Ix, 144 f. : il.

Orientadora: Maria Irene Yoshida.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas
Gerais. Departamento de Química.

Inclui bibliografia.

1. Química Analítica - Teses 2. Óleo de linhaça -
Teses 3. Tinta a óleo - Teses 4. Reologia - Teses I.
Yoshida, Maria Irene, Orientadora. II. Título.

CDU 043

AGRADECIMENTOS

Considero que a elaboração de uma tese de doutorado é um produto coletivo embora sua redação, responsabilidade e *stress* seja predominantemente individual. Várias pessoas contribuíram para que este trabalho chegasse a bom termo. A todas elas registro minha profunda gratidão e deixo o meu sincero agradecimento para:

- Meus familiares, pela sólida formação e confiança no meu trabalho, minha dignidade e competência;
- Prof^a Maria Irene Yoshida, Orientadora deste trabalho, pela acolhida carinhosa e pela confiança;
- Os amigos, alunos e colegas que me acompanharam nesta jornada;
- Os Professores do Departamento de Química que me incentivaram neste processo, principalmente aos professores José Caetano Machado, Maria Helena de Araújo e Rochel Montero Lago, que possibilitaram a realização da parte experimental deste trabalho, com empréstimo de equipamentos, laboratórios e reagentes;
- Juliana Alves dos Santos Oliveira (Laboratório de Raios X) e Vany Perpétua Ferraz (Laboratório de CG) pela preciosa colaboração na parte experimental desta tese.

Em especial deixo, além do profundo agradecimento, o meu carinho fraternal para aqueles que, mesmo com um simples sorriso ou cumprimento, deram-me forças para não desistir!

Andrea Carrara	(CEFET-MG)
Claudio Luis Donnici	(UFMG)
Clausymara Sangiorge	(CEFET-MG)
Eruzia Evangelista	(UFMG)
Emerson Agostinho de Lima	(Col. Rubens Romanelli)
Fernando de Castro Oliveira	(CEFET-MG)
Ione Maria Ferreira Oliveira	(UFMG)
Katia Maria Fajardo de Souza	(UFMG)
Lilian Fátima Bréscia	(UFMG)
Maria Cristina Vidigal	(CEFET-MG)
Maria Inês Gariglio	(CEFET-MG)
Paulette Maria Pitangueira Gerken	(UFMG)
Rosária da Silva Justi	(UFMG)
Vânia Márcia Duarte Pasa.	(UFMG)

Há muito mais a quem agradecer... A todos aqueles que, embora não nomeados, me brindaram com seus inestimáveis apoios em distintos momentos e por suas presenças afetivas, o meu reconhecido e fraterno muito obrigado!

Todos vocês são co-autores deste trabalho!

RESUMO

Filmes de óleo de linhaça e de tintas contendo óxido de zinco e dióxido de titânio, naturais e envelhecidos artificialmente, foram estudados por Análise Térmica (Termogravimetria – TG; Termogravimetria Derivada – DTG, Análise Térmica Diferencial – DTA e Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC), Espectrometria no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Espectrometria de Vida Média de Pósitron (EVMP). A caracterização das amostras naturais evidenciou, por meio da Difração de Raios X (DRX), a presença do óxido de zinco e do dióxido de titânio, como principais pigmentos das tintas a óleo utilizadas e o carbonato de cálcio como carga comum destes materiais. A cromatografia gasosa (CG) confirmou e quantificou o óleo de linhaça nas matrizes e a Espectrometria no Infravermelho com Transformada de Fourier auxiliou na identificação dos constituintes da matriz orgânica. Esta técnica (FTIR) confirmou a ocorrência de alterações na matriz orgânica, nos sistemas em estudo, relacionadas com os produtos da auto-oxidação.

A termogravimetria (TG) em atmosferas dinâmicas de ar sintético e de nitrogênio mostrou que as amostras naturais e envelhecidas se decompõem em etapas distintas, identificadas pelas curvas DTG e que os estágios de decomposição são precedidos pela adsorção de oxigênio molecular e nitrogênio molecular pelos componentes da matriz orgânica. As curvas DTA, obtidas em atmosfera dinâmica de ar sintético, evidenciou a oxidação das tintas por meio de picos exotérmicos evidentes ocorrendo no intervalo de temperaturas entre 380 °C e 500 °C, diferenciando da oxidação dos filmes de óleo de linhaça que apresentaram vários picos exotérmicos na mesma região, que se unificaram com o tempo de envelhecimento.

Outras técnicas como DSC e EVMP e o estudo cinético da decomposição térmica das amostras confirmaram o processo de reticulação e de organização estrutural das matrizes contendo o óxido de zinco e o dióxido de titânio possibilitando a correlação destes processos com a natureza condutora destes pigmentos.

ABSTRACT

Natural and artificially aged films of linseed oil and paints containing zinc oxide and titanium dioxide have been studied by Thermal Analysis (TG / DTG, DTA and DSC), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Positron annihilation lifetime spectroscopy (PALS).

The characterization of natural samples showed, by XRD, the presence of zinc oxide and titanium dioxide as the main pigment used in oil paints and calcium carbonate as filler common of these materials. The gas chromatography confirmed and quantified the linseed oil in the matrix, and FTIR helped in the identification of the constituents of the organic matrix. This technique (FTIR) demonstrates variations that happened in the organic matrix, about the systems under study, relating to the products of auto-oxidation which modifying the steric and electronic properties of the environment.

The thermogravimetry (TG) in dynamic synthetic air and nitrogen atmospheres showed that natural and aged samples decomposed into distinct stages, identified by the DTG curves, and the stages of decomposition are preceded by adsorption of gaseous oxygen and nitrogen by organic matrix.

The DTA curves, obtained in dynamic atmosphere of synthetic air, showed the oxidation of the paint through clear exothermic peaks in the range between 380 °C to 500 °C, differing from the oxidation of films of linseed oil that had several exothermic peaks in the same region, which unified with the time of aging.

Other techniques such as DSC and PALS and kinetic study of thermal decomposition of the samples confirmed the reticulation process and structural organization of the matrices

containing zinc oxide and titanium dioxide, and allows the correlation of these processes with the conductive nature of these pigments.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura	1	Flores do linho	6
Figura	2	Esquema da molécula de triacilglicerol com ácidos graxos C18:1; C18:2 e C18:3.....	7
Figura	3	Modelo esquemático dos diferentes estágios de secagem do óleo secativo e da tinta a óleo	10
Figura	4	Esquema da decomposição primária de um hidroperóxido.....	13
Figura	5	Esquema da reação direta do oxigênio com o substrato	14
Figura	6	Esquema da reação de rearranjo e ciclização do radical peroxila	16
Figura	7	Esquema da auto-oxidação dos ácidos graxos polinsaturados	17
Figura	8	Adição de Diels Alder: dimerização e ciclização	20
Figura	9	Ligação Metal-alceno por retrodoação sigma e pi.....	24
Figura	10	Estrutura da wurtzita, rutilo, brookita, anatásio.....	25
Figura	11	Espectrômetro de Infravermelho Médio – Modelo ABB-BOMEM – MB Séries/Célula de diamante.....	34
Figura	12	CG das amostras OL_00_CG, Zn_00_CG e Ti_00_CG	38
Figura	13	Difratograma das tintas a óleo branco de titânio e branco de zinco relacionando valor do ângulo 2θ com a intensidade - radiação $\text{CoK}\alpha$ de $\lambda=1,78897 \text{ \AA}$	40
Figura	14	Espectro no infravermelho do óleo de linhaça natural e das tintas a óleo (branco de zinco e branco de titânio) naturais, obtido na faixa de 4000 a 550 cm^{-1} , resolução 4 cm^{-1} , célula de diamante.....	41
Figura	15	Formas canônicas do grupo carbonila	43
Figura	16	Modelo de coordenação do carbonato com o metal (M): monodentada, bidentada e em ponte	44
Figura	17	Sobreposição dos espectros no infravermelho do óleo de linhaça OL_00, OL_01, OL_02, OL_03, OL_04 e estiramento C=O. Faixa de 4000 a 550 cm^{-1} , resolução 4 cm^{-1} em célula de diamante.....	46
Figura	18	Curvas TG/DTG do óleo de linhaça natural (OL_00_N2) sob atmosfera dinâmica de nitrogênio (fluxo 100 mL min^{-1}), razão de aquecimento $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, temperatura ambiente a $750 \text{ }^\circ\text{C}$	47
Figura	19	Curvas TG/ DTG do óleo de linhaça natural (OL_00_AR) sob atmosfera dinâmica de ar sintético (fluxo 100 mL min^{-1}), razão de aquecimento de $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ da temperatura ambiente a $550 \text{ }^\circ\text{C}$, e $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ de $550 \text{ }^\circ\text{C}$ a $750 \text{ }^\circ\text{C}$	48
Figura	20	Ampliação da curva TG, acima de $550 \text{ }^\circ\text{C}$, do óleo de linhaça natural sob atmosfera dinâmica de ar sintético (fluxo 100 mL min^{-1}), razão de	

	aquecimento de 5 °C min ⁻¹ da temperatura ambiente a 550 °C, e 20 °C min ⁻¹ de 550 °C a 750 °C.....	49
Figura 21	Curvas TG, DTG e DTA dos filmes do óleo de linhaça, em atmosfera dinâmica de ar sintético (fluxo 100 mL min ⁻¹), razão de aquecimento de 5 °C min ⁻¹ , temperatura ambiente a 550 °C, e 20 °C min ⁻¹ de 550 °C a 750 °C	51
Figura 22	Curvas TG, DTG e DTA dos filmes do óleo de linhaça, obtidas em atmosfera dinâmica de nitrogênio (fluxo 100 mL min ⁻¹), razão de aquecimento de 10 °C min ⁻¹ , temperatura ambiente a 750 °C	54
Figura 23	Curvas DSC dos filmes do óleo de linhaça, em atmosfera dinâmica de nitrogênio (faixa de temperatura 25 °C a 500 °C) e atmosfera dinâmica de hélio (faixa de temp. -100 °C a 250 °C), fluxo de 50 mL min ⁻¹ e razão de aquecimento de 10 °C min ⁻¹	57
Figura 24	Sobreposição dos espectros no Infravermelho da tinta a óleo branco de Titânio Ti_00, Ti_01, Ti_02, Ti_03, Ti_04 e estiramento C=O. Faixa de 4000 a 550 cm ⁻¹ , resolução 4 cm ⁻¹ em célula de diamante.....	62
Figura 25	Curvas TG e DTG da tinta a óleo branco de titânio, sob atmosfera dinâmica de ar sintético (fluxo 100 mL min ⁻¹), razão de aquecimento de 5° C min ⁻¹ , da temperatura ambiente a 550 °C, e 20 °C min ⁻¹ de 550 °C a 750 °C; nitrogênio (fluxo 100 mL min ⁻¹) razão de aquecimento 10 °C min ⁻¹ , da temperatura ambiente até 750 °C	63
Figura 26	Ampliação das curvas TG da tinta a óleo branco de titânio natural em atmosfera dinâmica de ar sintético (fluxo 100 mL min ⁻¹), razão de aquecimento de 5° C min ⁻¹ , da temperatura ambiente até 550 °C e 20 °C min ⁻¹ de 550 °C até 750 °C; e nitrogênio (fluxo 100 mL min ⁻¹), razão de aquecimento 10 °C min ⁻¹ , da temperatura ambiente até 750 °C	65
Figura 27	Curvas TG , DTG e DTA dos filmes da tinta a óleo branco de titânio, atmosfera dinâmica de nitrogênio (fluxo 100 mL min ⁻¹), razão de aquecimento de 10 °C min ⁻¹ , da temperatura ambiente a 750 °C.....	67
Figura 28	Curvas TG e DTG dos filmes envelhecidos e da amostra natural da tinta branco de titânio, obtidas em atmosfera dinâmica de ar sintético (fluxo 100 mL min ⁻¹), razão de aquecimento de 5 °C min ⁻¹ , da temp. ambiente a 550 °C e 20 °C min ⁻¹ de 550 °C a 750 °C.....	69
Figura 29	Curvas DTA dos filmes envelhecidos e da amostra natural da tinta branco de titânio, obtidas em atmosfera dinâmica de ar sintético (fluxo 100 mL min ⁻¹), razão de aquecimento de 5 °C min ⁻¹ , da temperatura ambiente a 550 °C e 20 °C min ⁻¹ de 550 °C até 750 °C.....	71
Figura 30	Curvas DSC dos filmes da tinta branco de titânio em atmosfera dinâmica de nitrogênio (fluxo 50 mL min ⁻¹), razão de aquecimento de 10 °C min ⁻¹ , temperatura de -100 °C a 250 °C.....	73
Figura 31	Sobreposição dos espectros no Infravermelho da tinta a óleo branco de zinco Zn_00, Zn_01, Zn_02, Zn_03, Zn_04 e estiramento do grupo C=O. Faixa de 4000 a 550 cm ⁻¹ , com resolução 4 cm ⁻¹ em célula de	

	diamante.....	78
Figura 32	Curvas TG e DTG da tinta a óleo branco de zinco, sob atmosfera dinâmica de ar sintético (fluxo 100 mL min ⁻¹), razão de aquecimento de 5 °C min ⁻¹ , da temperatura ambiente até 550 °C e 20 °C min ⁻¹ de 550 °C a 750 °C; e atmosfera dinâmica de nitrogênio (fluxo 100 mL min ⁻¹), razão de aquecimento 10 °C min ⁻¹ , da temp.ambiente até 750 °C.....	79
Figura 33	Ampliação das curvas TG da tinta natural, branco de zinco, em atmosfera dinâmica de ar sintético fluxo 100 mL min ⁻¹ , razão de aquecimento de 5 °C min ⁻¹ , da temperatura ambiente até 550 °C e 20 °C min ⁻¹ de 550 °C até 750 °C; e nitrogênio (fluxo 100 mL min ⁻¹), razão de aquecimento 10 °C min ⁻¹ , da temperatura ambiente até 750 °C.....	80
Figura 34	Curvas TG e DTG dos filmes envelhecidos da tinta a óleo branco de zinco, atmosfera dinâmica de nitrogênio (fluxo 100 mL min ⁻¹), razão de aquecimento de 10 °C min ⁻¹ , da temperatura ambiente até 750 °C...	81
Figura 35	Curvas DTA dos filmes envelhecidos da tinta a óleo branco de zinco atmosfera dinâmica de nitrogênio (fluxo 100 mL min ⁻¹), à razão de aquecimento de 10 °C min ⁻¹ , da temperatura ambiente até 750 °C.....	83
Figura 36	Curvas DSC dos filmes envelhecidos da tinta a óleo branco de zinco em atmosfera dinâmica de nitrogênio (fluxo 50 mL min ⁻¹), temperatura -100 °C a 250 °C, razão de aquecimento de 10 °C min ⁻¹	84
Figura 37	Curvas TG e DTG dos filmes envelhecidos da tinta a óleo branco de zinco, obtidas em atmosfera dinâmica de ar sintético (fluxo 100 mL min ⁻¹), razão de aquecimento de 5 °C min ⁻¹ , da temperatura ambiente até 550 °C e 20 °C min ⁻¹ de 550 °C a 750 °C.....	85
Figura 38	Curvas DTA dos filmes envelhecidos da tinta a óleo branco de zinco, obtidas em atmosfera dinâmica de ar sintético (fluxo 100 mL min ⁻¹), razão de aquecimento de 5 °C min ⁻¹ , da temp. ambiente até 550 °C e 20 °C min ⁻¹ de 550 °C até 750 °C.....	87
Figura 39	Frequência de absorção do grupo C=O das amostras naturais e envelhecidas do óleo de linhaça e das tintas a óleo branco de titânio e branco de zinco.....	93
Figura 40	Aglomerado de ZnO – Estrutura wurtzita.....	94
Figura 41	Cela de TiO ₂ – Rutilo e anatásio.....	95
Figura 42	Variação da energia de ativação em função do tempo de envelhecimento para o óleo de linhaça e para as tintas a óleo branco de titânio e branco de zinco.....	101
Figura 43	Parâmetros EVMP – Tempo de Vida, Intensidade de Formação, Volume Livre e Raio das amostras de óleo de linhaça e tintas a óleo branco de zinco e de titânio, naturais e envelhecidas.....	102
Figura 44	Vibrações moleculares: Deformação axial (estiramento); Estiramento assimétrico; Estiramento simétrico, Deformação angular fora do plano (Torção);Deformação angular no plano (cisalhamento ou tesoura).....	122

Figura 45	Propriedades vetoriais do pósitron (e^+) e elétron (e^-).....	126
Figura 46	Esquema do sistema básico DTA e DSC.....	136

LISTA DE TABELAS

Tabela	1	Composição típica de ácidos graxos no óleo de linhaça natural.....	7
Tabela	2	Relação de alguns compostos voláteis de ácidos graxos presentes no óleo de linhaça.....	14
Tabela	3	Pigmentos utilizados para técnica de pintura a óleo.....	23
Tabela	4	Energia de dissociação da ligação carbono e hidrogênio.....	27
Tabela	5	Compostos, fórmula molecular (FM), tempo de retenção (TR) e % relativa dos constituintes das amostras OL_00, Ti_00 e Zn_00.....	39
Tabela	6	Frequências da absorção no infravermelho do óleo de linhaça natural e das tintas a óleo (branco de zinco e branco de titânio) naturais, faixa de 4000 a 550 cm^{-1} , resolução 4 cm^{-1} , célula de diamante.....	42
Tabela	7	Dados das curvas TG e DTG do óleo de linhaça natural sob atmosfera dinâmica de nitrogênio e de ar sintético.....	49
Tabela	8	Dados das curvas TG e DTG do óleo de linhaça em atmosfera dinâmica de ar sintético (fluxo 100 mL min^{-1}), razão de aquecimento de 5 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ da temperatura ambiente a 550 $^{\circ}\text{C}$, e 20 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ de 550 $^{\circ}\text{C}$ a 750 $^{\circ}\text{C}$	52
Tabela	9	Dados da curva DTA dos filmes do óleo de linhaça, atmosfera dinâmica de ar sintético (fluxo 100 mL min^{-1}), razão de aquecimento de 5 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ da temperatura ambiente a 550 $^{\circ}\text{C}$ e 20 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ de 550 $^{\circ}\text{C}$ a 750 $^{\circ}\text{C}$	53
Tabela	10	Dados das curvas TG e DTG do óleo de linhaça em atmosfera dinâmica de nitrogênio (fluxo 100 mL min^{-1}), razão de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$, da temperatura ambiente a 750 $^{\circ}\text{C}$	55
Tabela	11	Dados das curvas DTA dos filmes do óleo de linhaça, em atmosfera dinâmica de nitrogênio (fluxo 100 mL min^{-1}), razão de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$, da temperatura ambiente a 750 $^{\circ}\text{C}$	56
Tabela	12	Parâmetros cinéticos do óleo de linhaça e dos filmes envelhecidos obtidos pelo método de Coats e Redfern a partir da TG, em atmosfera de nitrogênio.....	58
Tabela	13	Parâmetros EVMP, medidos a 21 $^{\circ}\text{C}$, para as amostras de óleo de linhaça, a partir da análise dos espectros com τ_2 livre	59
Tabela	14	Dados das curvas TG e DTG, dos filmes da tinta a óleo branco de titânio, obtidas em atmosfera dinâmica de nitrogênio (fluxo 100 mL min^{-1}), razão de aquecimento 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$, da temperatura ambiente até 750 $^{\circ}\text{C}$	64
Tabela	15	Dados das curvas TG e DTG, dos filmes da tinta a óleo branco de titânio, obtidas em atmosfera dinâmica de nitrogênio (fluxo 100 mL min^{-1}), à razão de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$, da temperatura ambiente até 750 $^{\circ}\text{C}$	68
Tabela	16	Dados das curvas TG e DTG da tinta a óleo, branco de titânio em atmosfera dinâmica de ar sintético (fluxo 100 mL min^{-1}), razão de aquecimento de 5 $^{\circ}\text{C}$	

		min ⁻¹ da temperatura ambiente a 550 °C, e 20 °C min ⁻¹ de 550 °C até 750 °C	70
Tabela	17	Dados das curvas DTA dos filmes da tinta branco de titânio em atmosfera dinâmica de ar sintético (fluxo 100 mL min ⁻¹), razão de aquecimento de 5 °C min ⁻¹ , da temperatura ambiente a 550 °C e 20 °C min ⁻¹ de 550 °C a 750 °C.....	72
Tabela	18	Parâmetros cinéticos da tinta a óleo, branco de titânio obtidos da curva TG em atmosfera de nitrogênio.....	74
Tabela	19	Parâmetros EVMP medidos a 21 °C para os filmes da tinta a óleo branco de titânio a partir da análise dos espectros com τ_2 livre.....	75
Tabela	20	Dados das curvas TG e DTG dos filmes da tinta a óleo branco de zinco em atmosfera dinâmica de nitrogênio (fluxo 100 mL min ⁻¹), à razão de aquecimento de 10 °C min ⁻¹ , da temperatura ambiente até 750 °C.....	82
Tabela	21	Dados das curvas TG e DTG dos filmes da tinta a óleo branco de zinco em atmosfera dinâmica de ar sintético (fluxo 100 mL min ⁻¹), razão de aquecimento de 5 °C min ⁻¹ , da temperatura ambiente até 550 °C e 20 °C min ⁻¹ de 550 °C até 750 °C.....	86
Tabela	22	Dados das curvas DTA dos filmes da tinta branco de zinco obtidas em atmosfera dinâmica de ar sintético (fluxo 100 mL min ⁻¹), razão de aquecimento de 5 °C min ⁻¹ , da temp. ambiente até 550 °C e 20 °C min ⁻¹ de 550 °C até 750 °C.....	88
Tabela	23	Parâmetros cinéticos da tinta a óleo, branco de zinco obtidos da curva TG em atmosfera dinâmica de nitrogênio.....	89
Tabela	24	Parâmetros EVMP medidos a 21 °C para os filmes da tinta a óleo branco de zinco a partir da análise dos espectros com τ_2 livre	90
Tabela	25	Equações cinéticas para decomposição térmica de sólidos.....	140
Tabela	26	Seleção de modelos integrais e diferenciais para método dinâmico.....	141

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

A	Absorbância
A	Fator pré-exponencial
Å	Angstrom
AO2	Adsorção de oxigênio
ASTM	American Society for Testing and Materials
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
CG	Cromatografia gasosa
D3	Difusão tridimensional
dp	Desvio padrão
DRX	Difração de raios X
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
DTA	Análise Térmica Diferencial
DTG	Termogravimetria Derivada
E*	Barreira energética
Ea	Energia de ativação
Ef	Energia de Fermi
endo	Endotérmico
exo	Exotérmico
EVMP	Espectrometria de Vida Média de Pósitrons
FM	Fórmula Molecular

FTIR	Espectrometria no Infravermelho com Transformada de Fourier
FVL	Fração de volume livre
h	Constante de Planck
I3	Intensidade de formação do orto-positrônio
ii	Índice de iodo
IS	Índice de secagem
JCPDS	Joint Committee for Powder Diffraction Standards
k	Constante de Boltzmann
MRO	Massa residual orgânica
N	Ordem da reação
OL	Óleo de linhaça
P	Probabilidade
PS	Positrônio
QSERI	Efeito de Radiação Ionizante
p-PS	para-positrônio
o-PS	orto-positrônio
R	Raio
T	Temperatura
t	Tempo
T	Transmitância
TAG	Triacilgliceróis
TG	Termogravimetria
TR	Tempo de retenção
τ_3	Tempo de vida média do orto-positrônio
α	Fração decomposta
χ^2	Coefficiente de correlação

$\bar{\nu}$	Número de onda
λ	Comprimento de onda
d_3	Constante de decaimento da espécie orto-positrônio
β	Razão de aquecimento
e^+	Pósitron
Δm	Variação de massa
ΔT	Variação de temperatura
ΔH	Variação de entalpia
ΔS	Variação de entropia

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	INTRODUÇÃO.....	1
1.1	INTRODUÇÃO.....	1
1.2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	6
1.2.1	Óleo de Linhaça	6
1.2.1.1	Oxidação do Óleo de Linhaça	11
1.2.2	Tinta a Óleo.....	22
1.2.2.1	Pigmentos.....	22
1.2.2.2	Mecanismo de Secagem da Tinta a Óleo.....	26
CAPÍTULO 2	OBJETIVOS	30
2.1	OBJETIVO GERAL	30
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	30
CAPÍTULO 3	PARTE EXPERIMENTAL.....	32
3.1	PREPARO DAS AMOSTRAS	32
3.2	DETERMINAÇÃO DA MASSA RESIDUAL.....	33

3.3	ESPECTROMETRIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	34
3.4	DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)	35
3.5	ESPECTROMETRIA DE VIDA MÉDIA DE POSITRON (EVMP).	35
3.6	CROMATOGRAFIA GASOSA (CG).....	36
3.7	ANÁLISE TÉRMICA	37
CAPÍTULO 4	CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE LINHAÇA E DAS TINTAS A ÓLEO NATURAIS	38
4.1	ANÁLISE CROMATOGRÁFICA.....	38
4.2	DIFRAÇÃO DE RAIOS X	39
4.3	ESPECTROMETRIA NO INFRAVERMELHO.....	41
CAPÍTULO 5	ANÁLISE DO ÓLEO DE LINHAÇA E SEUS FILMES ENVELHECIDOS	45
5.1	ESPECTROMETRIA DE FTIR	45
5.2	ANÁLISE TÉRMICA – TG, DTG, DTA E DSC	47
5.3	ESTUDO CINÉTICO	58
5.4	ESPECTROMETRIA DE VIDA MÉDIA DE PÓSITRON (EVMP)	59
CAPÍTULO 6	ANÁLISE DA TINTA A ÓLEO CONTENDO DIÓXIDO DE TITÂNIO E DE SEUS FILMES ENVELHECIDOS..	61

6.1	ESPECTROMETRIA DE FTIR	61
6.2	ANÁLISE TÉRMICA – TG, DTG, DTA E DSC	63
6.3	ESTUDO CINÉTICO	74
6.4	ESPECTROMETRIA DE VIDA MÉDIA DE PÓSITRON (EVMP)	75
CAPÍTULO 7	ANÁLISE DA TINTA A ÓLEO CONTENDO ÓXIDO DE ZINCO E DE SEUS FILMES ENVELHECIDOS.....	77
7.1	ESPECTROMETRIA DE FTIR	77
7.2	ANÁLISE TÉRMICA – TG, DTG, DTA E DSC	79
7.3	ESTUDO CINÉTICO	88
7.4	ESPECTROMETRIA DE VIDA MÉDIA DE PÓSITRON(EVMP).	89
CAPÍTULO 8	CONSIDERAÇÕES FINAIS	92
8.1	ESPECTROMETRIA DE FTIR	92
8.2	ANÁLISE TÉRMICA – TG, DTG, DTA E DSC	96
8.3	ESTUDO CINÉTICO	100
8.4	ESPECTROMETRIA DE VIDA MÉDIA DE PÓSITRON (EVMP).	102
CAPÍTULO 9	CONCLUSÕES.....	104
9.1	CONCLUSÕES	104

REFERÊNCIAS	108
ANEXO I	TÉCNICAS ANALÍTICAS	121
1	ESPECTROMETRIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	121
2	DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)	123
3	ESPECTROMETRIA DE VIDA MÉDIA DE PÓSITRON (EVMP).....	126
4	CROMATOGRAFIA GASOSA (CG)	132
5	ANÁLISE TÉRMICA	134
5.1	CINÉTICA QUÍMICA	137

CAPÍTULO 1

1.1 – INTRODUÇÃO

Há 40.000 anos os homens pré-históricos decoravam suas cavernas com pinturas e croquis onde utilizavam pigmentos naturais extraídos da terra, principalmente os óxidos de ferro. No Egito antigo (5000 a.C), as pinturas, caracterizadas pelos variados tons de vermelho, dourado, verde e azul, foram produzidas com a incorporação de goma arábica, cera de abelha e gelatina. Os persas também utilizaram goma arábica, além de que os gregos e romanos utilizavam-na para decorar suas paredes e estátuas. Por volta de 1200 a.C. as lacas¹ foram desenvolvidas conferindo alto grau de sofisticação nos trabalhos desenvolvidos na China (MAYER, 1999).

O desenvolvimento da arte em geral teve seu curso ao longo de canais distintos nos diversos países. Porém, esse processo foi sempre regido pela cultura, pelo tipo de civilização e pela disponibilidade de matérias-primas, cuja escolha ou seleção era fortemente influenciada pelas condições climáticas e usos a que se destinavam os trabalhos de arte. Na Europa, antes da Revolução Industrial, a evolução das tintas estava nas mãos dos artesãos, os quais utilizavam a têmpera de ovo que se manteve como principal *médium*² para pintura de cavalete até o desenvolvimento da pintura a óleo (MAYER, 1999).

As tintas consistem de partículas de pigmento finamente dividida e dispersas por igual num *médium*² ou veículo líquido que possui a propriedade de secar e formar uma película contínua, aderente, quando aplicada a uma superfície com fins decorativos ou de proteção. Na

¹ Lacas – resinas extraídas das sementes de algumas plantas leguminosas

² *Médium* – Veículo líquido onde o pigmento mantém-se disperso e que possui a capacidade de secar e formar uma película contínua e aderente.

tinta a óleo o médium é constituído por óleos secativos vegetais, que possuem a capacidade de formarem filme quando expostos ao ar. Este material vem substituindo gradativamente, a têmpera de ovo desde século XV, que tornou-se obsoleta no final do século XVI. Não existe relato de que a pintura a óleo tenha sido descoberta por um indivíduo ou por uma escola de pintores envolvidos na tentativa de descobrir um método que pudesse revolucionar a arte. A utilização desse tipo de tinta estava limitada a trabalhos comuns e decorativos, pois tornavam as tintas mais transparentes e menos opacas. Essa técnica passou a ser considerada padrão a partir da metade do século XVI apresentando superioridade sobre os outros métodos de pintura da época (MAYER, 1999).

Os óleos secativos são utilizados como médium na pintura a óleo desempenhando a função (1) **executiva** – permite que as cores sejam aplicadas e espalhadas; (2) **aglutinante** – mantém as partículas de pigmento aglutinadas na película “seca”, protegendo-as da ação atmosférica ou acidentes mecânicos; (3) **adesiva** – atua como adesivo, fixando as cores ao fundo e (4) **óptica** – realça a profundidade e tonalidade do pigmento na película “seca”. Não são todos os óleos vegetais que possuem essa propriedade secativa. Dependendo da velocidade de secagem eles podem ser classificados como semi-secativos ou não-secativos (CHURCH, 1892).

Os óleos de linhaça, de papoula e o de nozes são conhecidos desde idade média e são freqüentemente utilizados como secativos por artistas plásticos atuais. O óleo de Linhaça, um dos mais importantes óleos secantes, apresenta coloração alaranjada e sabor levemente amargo. É importante na fabricação de tintas, vernizes, sabões e cremes, além de ser combustível e lubrificante de motores. Este óleo é extraído da semente que é um alimento originário da planta do linho, pertencente à família das Lináceas (*Linum usitatissimum*) que apresenta benefícios nutricionais. O grande potencial da semente como alimento funcional justifica os estudos do processo de extração do óleo (GALVÃO *et al.*, 2008), suas aplicações

e alterações nas condições de armazenamento. A utilização do óleo de linhaça como óleo secante iniciou-se no século XV devido a sua capacidade de formar filme com ótimas propriedades ópticas e mecânicas (MALLÉGOL *et al.*, 2000). Seu bom desempenho ao comparar com outros óleos mais comuns está diretamente ligado, principalmente, à concentração de ácido linolênico (ODLYHA, 1988).

Os óleos secativos são naturais e seus principais constituintes, os triacilgliceróis (TAG), são ésteres de ácidos graxos saturados com 12, 14, 16 ou 18 átomos de carbono (ácidos láurico, mirístico, palmítico e esteárico, respectivamente) e ácidos graxos polinsaturados com 18 carbonos apresentando 1, 2 ou 3 ligações duplas (ácidos oléico, linoléico e linolênico, respectivamente) (MALLÉGOL *et al.*, 2000). O poder secante desses óleos está diretamente ligado às insaturações (GALVÃO *et al.*, 2008) o que lhes confere a reatividade química, principalmente com o oxigênio do ar para formar uma cadeia polimérica através das ligações cruzadas “*cross-linking*” entre as cadeias de ácidos graxos de um mesmo triacilglicerol ou de diferentes (PLATER *et al.*, 2003).

Trabalho publicado por Van den Berg & Boon (1999) apresenta o processo de secagem da tinta a óleo dividido em duas etapas concomitantes, designadas por “cura” e “maturação”. Estas etapas são caracterizadas por uma série de reações químicas complexas que diferem, significativamente, do processo de secagem que ocorre por evaporação de constituintes da matriz. Por meio destas etapas o óleo secativo transforma-se gradativamente em material com cadeias tridimensionais com massa molar elevada. Este material polimérico desempenha as funções do *médium* especificadas anteriormente.

Segundo Hellín & Clausell (1984), as modificações e alterações químicas na matriz contendo o óleo secativo podem ocorrer pelos processos de (A) Auto-oxidação e Foto-oxidação; (B) Polimerização térmica; (C) Oxidação térmica; (D) Modificações físicas,

químicas que irão caracterizar a cura e maturação do óleo; São processos complexos, que ocorrem simultaneamente de acordo com a composição da matriz.

Apesar da tinta a óleo ser utilizada há vários séculos, continuam existindo várias questões, mesmo nos nossos dias, sobre as propriedades, uso, cura e maturação deste material. A falta de entendimento, mesmo com os conhecimentos químicos e físicos atuais, além de vários instrumentos analíticos e metodologias disponíveis, pode ser atribuída principalmente à complexidade das reações envolvidas na cura e no envelhecimento do material oleoso, além da diversidade de parâmetros e variáveis que acompanham e governam o processo (GARCIA *et al.*, 2007).

Segundo Van den Berg & Boon (1999) fatores como temperatura, composição, exposição à luz e espécies reativas na atmosfera e na tinta (pigmentos) influenciam na estabilidade de uma pintura a óleo (GOUVEIA *et al.*, 2006) e alteram o curso das reações provocando amarelecimento de tintas brancas, fragilização de tintas e vernizes, desvanecimento, (des) coloração do pigmento e destruição do suporte (LEVISON, 1985). A cura e maturação do óleo utilizado como médium podem levar a uma variedade de defeitos na pintura e a descoberta das suas causas pode favorecer os estudos inerentes aos processos de conservação e restauração de obras de arte e de materiais pictóricos (ARBIZZANI *et al.*, 2004). Além disso, tanto os pigmentos presentes na tinta como os agentes indutores da cura (agentes secantes) podem exercer influências significativas nas reações que levam a tais defeitos físicos (IOAKIMOGLU *et al.*, 1999).

Apesar das alterações físicas serem o principal foco dos conservadores e restauradores de obras de arte, torna-se necessário que trabalhos de pesquisa mais aprofundados sejam desenvolvidos para melhor compreensão dos processos envolvidos nas modificações químicas ocorridas nas matrizes. Segundo Feller (1994), para maior eficiência nos trabalhos de pesquisa deve-se considerar a resistência dos materiais, fatores ambientais (oxigênio, ozônio,

misturas, aquecimento, e luz) que preliminarmente podem provocar as variações químicas no material e a durabilidade e resistência física para materiais que são submetidos ao estresse e tensão de uso. No trabalho desenvolvido por Feller (1994), são apresentados os fatores que influenciam no envelhecimento acelerado dos materiais, ressaltando a importância dos aspectos fotoquímicos e térmicos no processo.

As modificações ocorridas, ou que irão ocorrer na matriz são reproduzidas pelo envelhecimento acelerado dos filmes das tintas a óleo e do óleo secativo (BOQUILLON & FRINGANT, 2000). O estudo destas variações pode ser feito pelas aplicações de técnicas analíticas e interpretação dos resultados obtidos diretamente, ou por meio da correlação entre eles (SEVES *et al.*, 2000). Ao desenvolver técnicas de envelhecimento acelerado de tintas e óleos, devem-se considerar todas as condições de exposição dos materiais que interferem no mecanismo de reação (IOAKIMOGLOU *et al.*, 1999).

A química analítica oferece as ferramentas necessárias para os tratamentos, a conservação e a caracterização de obras de arte, facilitando a escolha de reagentes e procedimentos necessários nos trabalhos de restauração e conservação de materiais pictóricos (FELLER, *et al.*, 1985). A identificação, por técnicas distintas e complementares, da natureza da matriz oleosa ou a identificação das alterações provocada pela presença de pigmentos ou outras substâncias neste meio (MADRAS & MCCOY, 1998), são dados que ajudam na compreensão global do processo de secagem de tintas a óleo (GIMENO-ADELANTADO *et al.*, 2001). A correlação de dados experimentais obtidos por técnicas distintas e complementares possibilitam revelar as etapas envolvidas na secagem e, neste aspecto, todos os resultados obtidos serão contribuições científicas essenciais a serem aplicadas nas áreas de conservação e restauração de pinturas a óleo e em outras que se utilizam do mesmo sistema reacional (MEILUNAS *et al.*, 1990).

Apesar da existência de vários tipos de pigmentos, o óxido de zinco e dióxido de titânio são utilizados em trabalhos de cavalete desde meados do século XVII substituindo o pigmento branco à base de carbonato de chumbo. Estes pigmentos brancos influenciam nas alterações que ocorrem na matriz orgânica (ALLEN *et al.*, 2004), comprometendo a permanência no material de suporte fazendo com que tornem objetos de estudo nos trabalhos de pesquisa (MAYER, 1999). Além disto, estes óxidos têm sido investigados em processos catalíticos de oxidação de material orgânico (NOGUEIRA & JARDIM, 1998).

1.2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.2.1 – Óleo de Linhaça

O óleo de linhaça é um óleo secante pertencente à família das Lináceas – *Linum usitatissimum* (Figura 1) derivado da semente do linho (REDA & CARNEIRO, 2007). O linho é cultivado em regiões temperadas e pode ser encontrado na Argentina, Canadá, Europa, Índia e Estados Unidos. As condições de plantio e o efeito do clima acentuam as diferenças nos tipos e composição final do linho oleaginoso (linhaça) e do linho têxtil (linho de fibra).



Figura 1 – Flores do linho

Fonte: <http://cesmm-m10.blogspot.com/2008/02/o-ciclo-do-linho.html>. Acessado em 20/09/2008-23:02

A maior proporção dos constituintes dos óleos vegetais são triacilgliceróis (TAG), triésteres de glicerol com misturas de ácidos graxos (Figura 2, p.7). Os TAG são compostos

de ácidos graxos saturados e insaturados que se ordenam por um grande número de combinações possíveis (LITWINIENKO *et al.*, 1985).

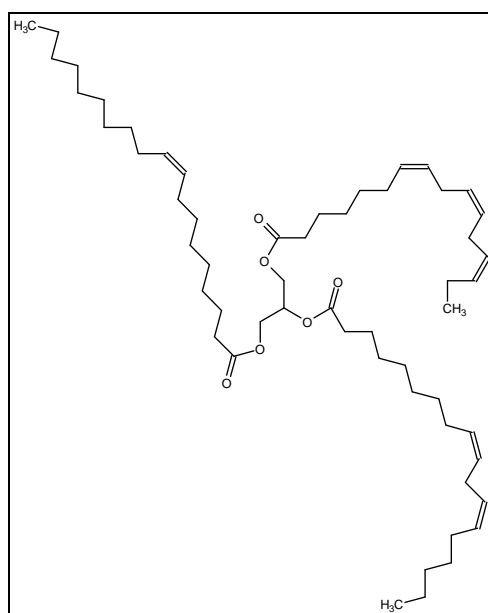


Figura 2 – Esquema da molécula do triacilglicerol com os ácidos graxos C18:1; C18:2; C18:3
Fonte: TUMAN *et al.*, 1996.

Perona *et al.* (1998) apresentaram um estudo semi-quantitativo da composição de óleos secativos utilizando a CG. Hites (1970) determinou a composição de uma mistura de TAG utilizando a cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas (CG/EM). A composição típica do óleo de linhaça varia de acordo com a região de plantio (Tabela 1).

Tabela 1

Composição típica de ácidos graxos no óleo de linhaça natural

Ácido Graxo	Massa/ %	Nome sistemático	Notação
Palmítico	4-10	Hexadecanóico	C16
Estearico	2-8	Octadecanóico	C18
Oléico	10-24	(9Z)-octadeca-9-enóico	C18:1
Linoléico	12-19	(9Z, 12Z)-octadeca-9,12-dienóico	C18:2
Linolênico	48-60	(9Z, 12Z, 15Z)-octadeca-9,12,15-trienóico	C18:3

Fonte: MILLS & WHITE, 1994.

Os óleos vegetais podem ser classificados como óleos: (A) secantes, que formam filme sólido com a exposição ao ar; (B) semi-secantes quando eles formam um filme “pegajoso”; e (C) não-secativo quando não ocorre variação significativa na viscosidade ao ser exposto ao ar (MARKLEY, 1947). Segundo Van den Berg *et al.*(2002), a propriedade secativa do óleo vegetal depende de sua composição química, principalmente, pela presença de insaturações na molécula. Um dos meios de classificar um óleo como secativo ou não pode ser feito por meio do cálculo do índice de secagem (IS), utilizando a Equação 1.1, onde se considera apenas os compostos insaturados que são mais reativos com o oxigênio. O valor IS para óleos secantes deve ser maior que 70.

$$\text{IS} = \% \text{ ácido linoléico} + 2 (\% \text{ ácido linolênico}) \quad (1.1)$$

Outra forma para classificá-los é através da determinação do índice de iodo (ii) que consiste na determinação experimental da quantidade, em gramas, de iodo que é requerida para saturar as ligações duplas de 100 g de óleo (VAN DEN BERG *et al.*, 2002). Outra maneira para a determinação do ii é por meio da Equação 1.2, que considera a porcentagem relativa dos compostos insaturados presentes na amostra e que são responsáveis pelo potencial secativo do óleo.

$$1,16\text{ii} = 2,02 (\% \text{ác. linoléico}) + 3,04 (\% \text{ác. linolênico}) + (\% \text{ác. oléico}) \quad (1.2)$$

Estas técnicas são paliativas servindo apenas para classificação grosseira da capacidade secativa do óleo, pois a oxidação da amostra ocorre por reações envolvendo as insaturações presentes na estrutura. Durante o processo ocorre diminuição da concentração dos compostos insaturados e redução no valor de ii (SHAW *et al.*, 1952).

Os TAG são os principais componentes dos óleos secantes, mas podem ocorrer pequenas quantidades de outros materiais, dentre eles os ácidos graxos livres de origem natural ou proveniente da hidrólise dos ésteres dos TAG (0,5 a 2 % em massa). A quantidade

destes compostos varia de acordo com a identidade do óleo e afetam as propriedades secativas do óleo, interferindo no processo cura e maturação (VAN DEN BERG *et al.*, 2002).

A água presente nas sementes também pode dissolver em pequena proporção no óleo (CHAN & ODLYHA, 1995) variando na faixa de 0,1 a 0,2% em massa. Materiais de outras naturezas podem estar presentes e chegam a 1% da massa total do óleo.

O óleo secativo pode sofrer degradação principalmente por oxidação (auto-oxidação e foto-oxidação), hidrólise, polimerização³ e pirólise (ARAÚJO, 1995).

Segundo Markley (1947), a mais freqüente e mais importante reação química do processo de cura e de envelhecimento do óleo ocorre espontaneamente entre a matriz (ácidos graxos esterificados) e o oxigênio atmosférico no processo de auto-oxidação. O efeito global dessa reação é a formação de um filme proveniente da polimerização da matriz (AKCELRUD, 2007), originando um material com alta massa molar, além da formação simultânea de pequena parcela de moléculas menores. Fjallstrom *et al.* (2003) confirmaram a emissão de aldeídos durante a secagem de pinturas a óleo contendo óleo de linhaça. A adição de óxidos metálicos ou sais de metais aceleram as reações de oxidação (ONISHI, 1971) e subsequente reações de formação das ligações cruzadas afetando a razão de secagem e formação do filme que consiste numa rede tridimensional esquematizada na Figura 3 (a, b e c) (p.10) (VAN DEN BERG *et al.*, 2002).

³ O termo “**polimerização**” é amplamente utilizado nos trabalhos envolvendo o processo de oxidação dos óleos, mas estão relacionados com a formação de ligações cruzadas (cross-linking ou reticulação) entre ácidos graxos de um mesmo TAG ou de TAG diferentes durante o processo. Lucas *et al.* (2001) fez a distinção entre polímero e macromolécula, salientando que a utilização do termo indistintamente é comum e Akcelrud (2007) conceituou polímero como compostos de origem natural ou sintética formados pela repetição de um grande número de unidades químicas (monômeros) que podem ser equivalentes às unidades repetitivas. Por isso, o uso do termo nesse trabalho estará relacionado ao processo de formação de macromoléculas ou estruturas tridimensionais de alta massa molar por consequência da reticulação.

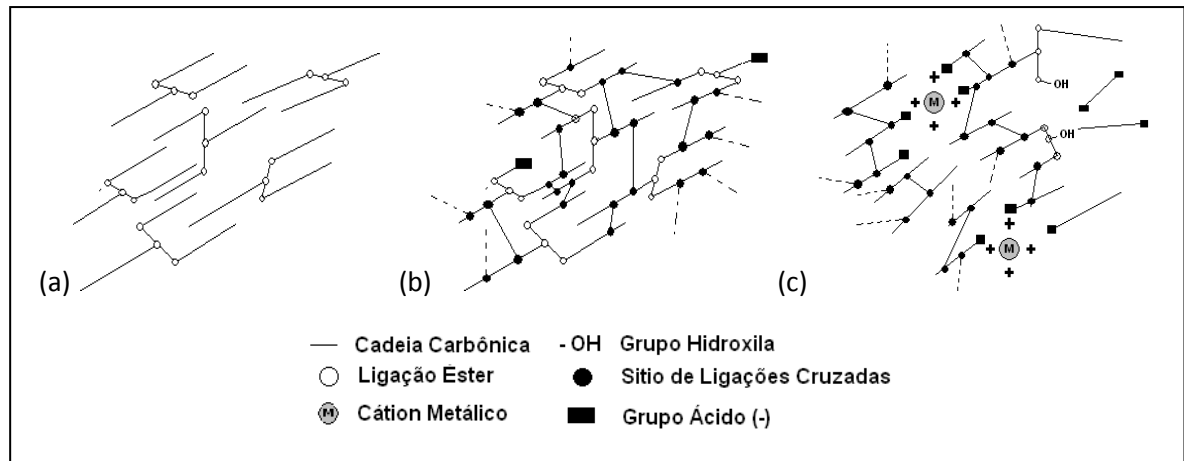


Figura 3 – Modelo esquemático dos diferentes estágios de secagem do óleo secativo e da tinta a óleo: (a) óleo natural; (b) após a cura; (c) após a maturação e degradação. Fonte: VAN DEN BERG & BOON, 1999, p.1.

O processo de degradação e secagem oxidativa do óleo de linhaça foi acompanhado por Lazzari & Chiantore (1999) utilizando Espectrometria Vibracional na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Termogravimetria (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), que confirmaram alguns estágios no processo de oxidação dos TAG, concluindo que os mesmos ocorrem com a conjugação de insaturações nos ácidos graxos e desenvolvimento de extensivas ligações cruzadas. Sailer *et al.* (1998) propõem mecanismos para a formação das ligações cruzadas, do tipo C–O–C (éter); C–O–O–C (peróxido) e C–C (alquila), durante o processo de secagem. Malléjol *et al.* (2000) acompanharam, por meio da espectrometria no infravermelho, a influência dos agentes secantes contendo íons cobalto, na cura do óleo de linhaça e propuseram mecanismos para este processo baseando no trabalho de Sailer *et al.* (1998).

Tuman *et al.* (1996) utilizaram a técnica DSC no estudo da cura do óleo de linhaça utilizando catalisador metálico em várias proporções. Neste trabalho concluíram que o processo torna-se auto-catalítico na faixa de 120 °C – 1155 °C e pode ser alterado com a adição do sal de zircônio.

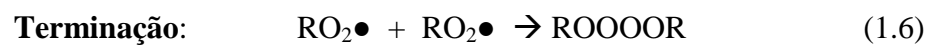
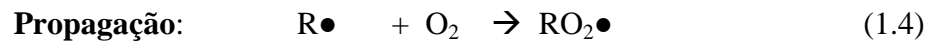
No trabalho de Ioakimoglou *et al.* (1999) foram utilizadas as técnicas de espectroscopia de absorção molecular no ultra-violeta/visível (UV-Vis) e na região do infravermelho (IV) e cromatografia gasosa (CG) com o mesmo objetivo do grupo anterior. Utilizaram misturas oleosas contendo concentrações diferentes (% massa) de três sais orgânicos de cobre (II) comumente presentes em pinturas antigas. Os dados de UV refletiram o processo de amarelecimento do médium e complementaram os resultados obtidos com as técnicas de espectroscopia no infravermelho e cromatografia gasosa. O grupo concluiu que a degradação oxidativa do filme aumenta significativamente com o pigmento de acetato de cobre em relação às outras matrizes. Esse trabalho deixa claro que é possível desenvolver metodologias, com técnicas analíticas disponíveis, possibilitando elucidar as etapas do mecanismo de cura e diagnóstico de degradação.

Rasti & Scott (1980) acompanharam, através de espectros na região do infravermelho, o efeito da adição de pigmentos no processo de fotoxidação do óleo de linhaça. O trabalho voltado para estudos em conservação de obra de arte acompanhada por CG, a razão da oxidação do material orgânico acompanhando a absorção de oxigênio; a perda de massa do filme e a formação de hidroperóxidos durante a incidência de irradiação ultravioleta e a formação de produtos da oxidação.

1.2.1.1 – Oxidação do óleo de linhaça

Um dos processos envolvido na oxidação do óleo de linhaça é a auto-oxidação (NIIMURA *et al.*, 2003) que consiste na reação espontânea entre oxigênio e radicais de ácidos graxos formados pela abstração de hidrogênio das cadeias insaturadas por iniciadores radicalares (SOLOMONS & FRYHLE, 2006). Luz, calor, concentração de oxigênio molecular e a presença de catalisadores ou inibidores afetam esta reação, apresentando

resultados aparentemente diferentes, mas que seguem o mesmo mecanismo. Isso faz com que seja difícil o estudo isolado da influência destes fatores nos mecanismos de reações, pois eles atuam simultaneamente na matriz (MARKLEY, 1947). A auto-oxidação abrange mecanismos radicalares com reações em cadeia separadas em três etapas seqüenciais. A primeira etapa é a iniciadora da cadeia onde ocorre a formação de radicais livres. Esta etapa é seguida das etapas de propagação e finalização (terminação) da cadeia (1.3 a 1.8) (ALLINGER, 1976).



Em geral, o aumento da razão da auto-oxidação depende dos fatores que aumentam a concentração das espécies ($\text{In}\bullet$) na etapa de iniciação e de radicais livres ($\text{R}\bullet$), responsáveis pela etapa de propagação e terminação das reações (TRAHANOVSKY, 1978).

Durante o processo de auto-oxidação são formados, simultaneamente, compostos voláteis de baixa massa molar e compostos com alta massa molar (FORTES, 1994). Os mais voláteis são facilmente identificados pelo odor liberado durante a cura. Espécies metálicas presentes na matriz influenciam no tipo e na quantidade de produtos formados nesta etapa (VAN DEN BERG *et al.*, 2002).

A Figura 4 esquematiza as etapas de decomposição de hidroperóxidos formados na etapa de propagação. Estes mecanismos foram amplamente estudados por autores citados por Van den Berg *et al.* (2002). De acordo com estes trabalhos, radical alcoxi ($\text{RO}\bullet$) é formado pela cisão homolítica de hidroperóxidos (ROOH), que fragmenta-se em ligações adjacentes C-C e C-H, conforme mostrado na Figura 4, produzindo alcoóis, aldeídos, cetonas e radical vinila e alquila. Estes radicais reagem com as espécies radicalares $\text{H}\bullet$ e $\text{OH}\bullet$ e produzem aldeídos ou hidrocarbonetos saturados e insaturados (MILLS & WHITE, 1994).

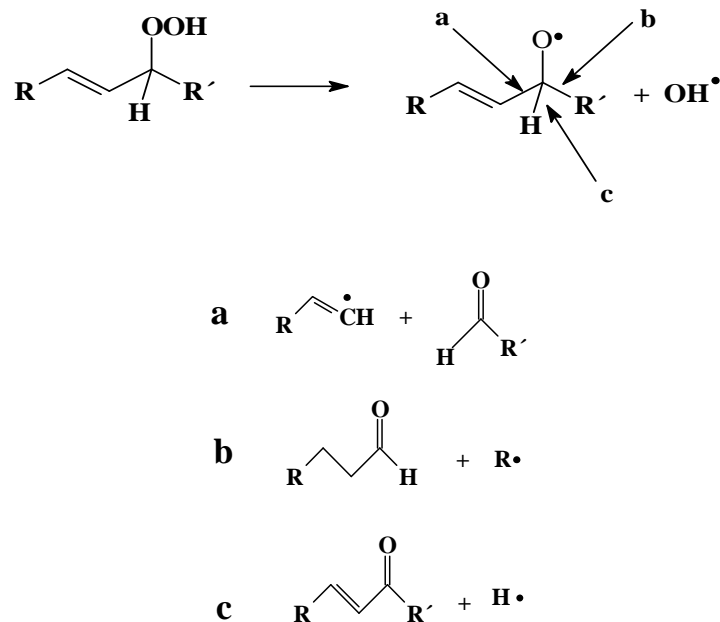


Figura 4 – Esquema da decomposição primária de um hidroperóxido
Fonte: VAN DEN BERG *et al.*, 2002

A maioria dos compostos voláteis é perdida por evaporação (GARCIA *et al.*, 2004), contudo os compostos mais polares e de cadeia curta podem ser retidos no material oxidado, transformando-se em ácidos carboxílicos ou diácidos pela continuidade dos processos oxidativos na matriz (MILLS & WHITE, 1994).

Belitz & Grosch (1992) identificou quase todos os compostos voláteis utilizando diversos modelos em diferentes temperaturas. Os compostos relacionados aos ácidos graxos presentes no óleo de linhaça estão resumidos na Tabela 2 (p.14).

As reações de iniciação envolvem pequena quantidade de radicais livres formados por mecanismos que ainda não estão devidamente esclarecidos, mas podem ocorrer por cisão homolítica térmica e/ou fotoquímica da ligação R – H ou pela abstração do hidrogênio por um iniciador (In●) de radicais livres que pode ser íons metálicos (VAN DEN BERG *et al.*, 2002).

Tabela 2

Relação de alguns compostos voláteis de ácidos graxos presentes no óleo de linhaça

Ácido graxo	Compostos voláteis
Ácido oléico	Octanal, nonanal, 2 – decanal, heptano, octano, 9-oxononanoato de metila, 10-oxodecanoato de metila.
Ácido linoléico	Hexanal, 2-heptenal, 2-octenal, 2-nonenal, 2,4 – decadienal, pentano, metil octanoato, 8-oxooctanoato de metila, 9-oxononanoato de metila.
Ácido linolênico	Propanal, 2-hexanal, 2,4-heptadienal, 2,4,7-decatrienal, 9-oxononanoato de metila.

Fonte: VAN DEN BERG *et al.*, 2002 p. 33

Sailer *et al.* (1998) propuseram um mecanismo alternativo para a formação das ligações cruzadas, no qual o processo de iniciação ocorre pela reação direta com o oxigênio molecular (no estado singlete) conforme mostrado na Figura 5. A reação direta do oxigênio com o substrato requer uma energia de ativação elevada (BARREIROS *et al.*, 2006).

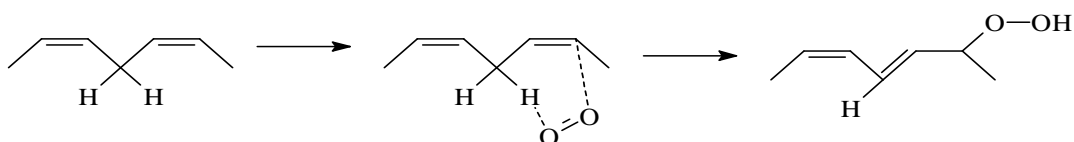
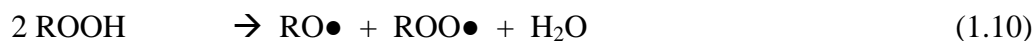
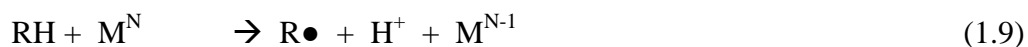


Figura 5 – Esquema da reação direta do oxigênio molecular com o substrato
Fonte: FRIMER, 1985

A produção de radical livre e de outras espécies reativas (KOK, 2001) a partir do substrato, foi apresentada no trabalho de Van den Berg *et al.* (2002) por meio dos processos

descritos nas equações 1.9 a 1.12 , onde M^N corresponde ao estado de oxidação mais elevado do metal.



A ocorrência da etapa descrita pela Equação 1.9 depende da energia de dissociação da ligação R–H. As equações 1.11 e 1.12 são catalisadas por íons metálicos (ZIOILLI & JARDIM, 1998) e, segundo Van den Berg *et al.* (2002), a validade da ocorrência da etapa descrita pela Equação 1.10 é duvidosa, pois apenas através de estudos cinéticos é possível comprová-la. Em geral, a Equação 1.11 ocorre mais rapidamente que a Equação 1.12, embora a natureza da reação dependa, não só do substrato, mas da química de coordenação do metal (DUPONT, 2005). Esse processo é auto-catalítico no sentido de que os produtos são envolvidos na formação de novos radicais (ALLEN *et al.*, 2004).

Segundo Van den Berg *et al.* (2002) as etapas de propagação são caracterizadas pela reação dos radicais livres, formados na etapa de iniciação, com o oxigênio atmosférico, pela transferência de átomo ou grupo, pela fragmentação, rearranjo e ciclização na cadeia.

A fragmentação ocorre quando o radical (ROO●) fica estável e o rearranjo inicia-se pela fragmentação do radical peroxila promovendo reestruturação intramolecular conforme esquematizado na Figura 6 (a) (p. 16). A ciclização é uma reação de adição intramolecular produzindo anéis de cinco ou seis membros (Figura 6.b – p.16). A ciclização do radical peroxila é importante nas etapas de auto-oxidação de ácidos graxos ou seus ésteres, com pelo menos três ligações duplas (VAN DEN BERG *et al.*, 2002).

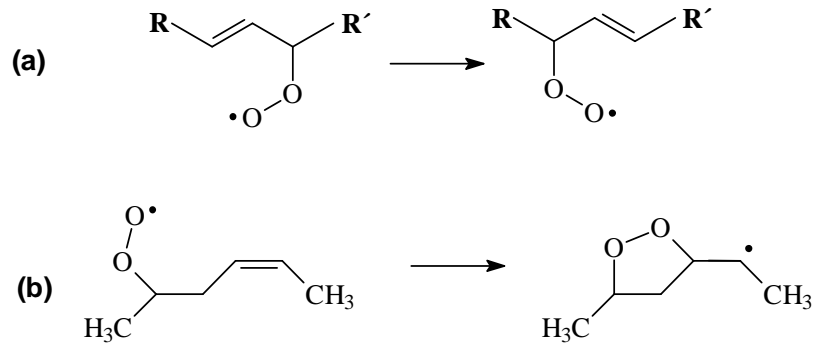


Figura 6 – Esquema da reação de rearranjo (a) e ciclização (b) do radical peroxila
 Fonte: VAN DEN BERG *et al.*, 2002

Assim como na etapa de iniciação, a etapa de terminação envolve apenas reações envolvendo os radicais livres ou destes com íons metálicos presentes na amostra (Equações 1.11 e 1.12, p.15). A recombinação de dois radicais peroxila dá origem ao intermediário tetróxido (ROOOOR), que devido a sua instabilidade, promove a formação de cetona, álcool secundário e oxigênio molecular. Outras recombinações ocorrem originando diferentes tipos de ligações entre cadeias de ácidos graxos (FARIA *et al.*, 2009).

No óleo de linhaça há grande concentração de ácidos graxos insaturados que podem incorporar oxigênio em mais de uma posição (RONSEIN *et al.*, 2006). Como consequência da auto-oxidação e formação de uma rede tridimensional de oligômeros (Figura 3, p.10), há um aumento na massa molar média e na viscosidade do óleo resultando posteriormente na formação do filme seco.

O radical peroxila (ROO●) reage com o íon do metal de transição em seu estado de oxidação baixo para formar um produto final estável (COTTE *et al.*, 2006), conforme mostrado pela Equação 1.13 (p.17). Segundo Van den Berg *et al.* (2002) esse efeito inibidor pode ocorrer por uma reação de oxi-redução, envolvendo o substrato e o íon metálico ou por complexação do íon metálico, o que irá depender da natureza do metal (ORGEL, 1970), da concentração do substrato e da concentração de oxigênio molecular (TUMOSA & MECLNBURG, 2005).



A Figura 7 ilustra os processos de auto-oxidação e outras reações consecutivas envolvendo os ácidos graxos polinsaturados (KAISERSBERGER, 1989). Deve-se considerar que as reações esquematizadas na Figura 7 são discutidas em termos de ácidos graxos individuais e representam o mecanismo básico da autoxidação (CALLIGARIS *et al.*, 2008). Esse processo ocorre em duas etapas. Porém, cada molécula de triacilglicerol possui dois ou três ácidos graxos insaturados, o que possibilita a formação de uma grande rede tridimensional através de reações complexas e simultâneas (Figura 3, p. 10) (TURRI *et al.*, 2001).

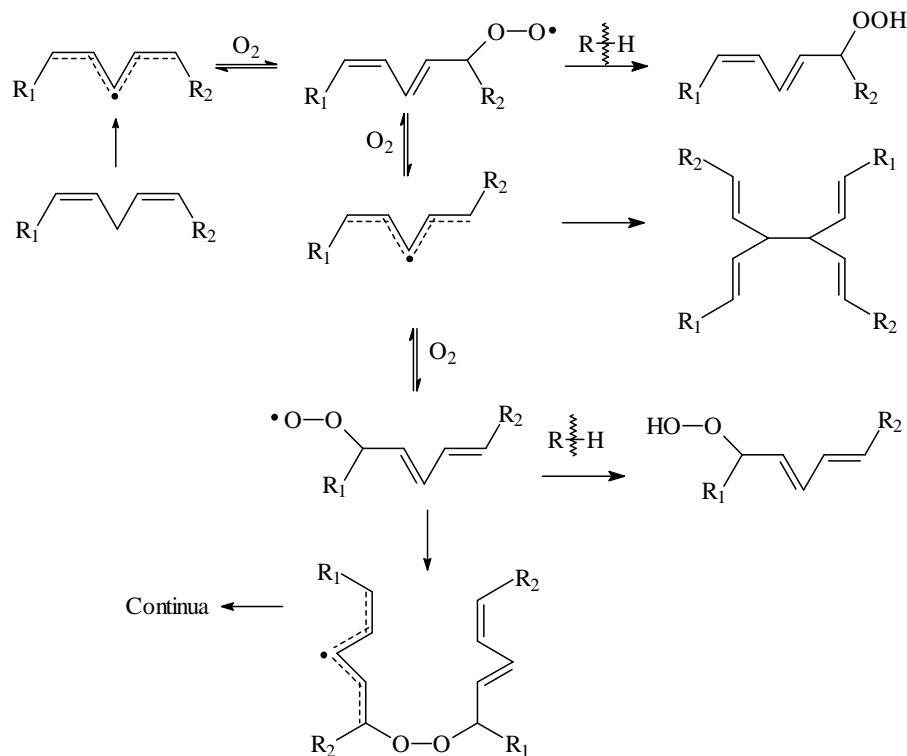


Figura 7 – Esquema da auto-oxidação dos ácidos graxos polinsaturados
Fonte: MEILUNAS *et al.*, 1990, p.35.

Outro processo que está relacionado com a oxidação do óleo de linhaça é a fotoxidação (MARKLEY, 1947) diferindo da auto-oxidação por: (a) não envolver a formação

de radicais livres; (b) serem independente da pressão do oxigênio molecular; (c) não apresentar período de indução⁴; (d) provocar mudanças de configuração das insaturações.

A reação direta entre o ácido graxo insaturado e o oxigênio molecular, em sua forma mais estável denominada tripleto ($^3\text{O}_2$) (FRIMER, 1985), é exotérmica, liberando aproximadamente 265 J mol^{-1} (ARAÚJO, 1995) e pouco provável de ocorrer. Assim, o mecanismo da fotoxidação envolve a ação direta do oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$) nos ácidos graxos insaturados produzindo hidroperóxidos conjugados ou não (PRADO, 2008), conforme mostrado anteriormente na Figura 5 (p.14). O oxigênio singlete não é um radical livre, mas uma espécie altamente eletrofílica, o qual reage prontamente com substâncias de alta densidade eletrônica (ARAÚJO, 1995).

Segundo Kok *et al.* (2004), além do processo de oxidação, o aquecimento provoca modificações na estrutura dos TAG alterando suas propriedades físico-químicas por meio de quatro processos químicos favorecidos pelo aumento de temperatura: (a) hidrólise; (b) isomerização *cis-trans*; (c) ciclização e (d) pirólise, craqueamento térmico ou decomposição térmica (VAN DEN BERG *et al.*, 2002).

A hidrólise consiste em reação envolvendo as ligações ésteres dos TAG. Durante este processo forma-se, em decorrência do aquecimento de amostras contendo água⁵, ácidos graxos livres, di- e monoacilgliceróis. Estes produtos alteram a acidez do óleo, favorecendo os processos de oxidação por meio da decomposição catalítica dos hidroperóxidos, formados nos estágios iniciais da autoxidação (MARKLEY, 1947). Além disso, a cinética da oxidação aumenta com o aumento da temperatura, acelerando a decomposição desses hidroperóxidos que são instáveis acima de $100 \text{ }^\circ\text{C}$, aumentando significativamente o número de radicais livres no sistema levando, num processo cíclico, ao aumento de espécies polares (hidroperóxido,

⁴ “ O período de indução corresponde ao intervalo de tempo necessário para que seja formada alguma quantidade mensurável de produto” (YOSHIDA, 1993, p.7)

⁵ Água proveniente do processo de fabricação e tratamento do óleo de linhaça(VAN DEN BERG *et al.*, 2002) (CHAN & ODLYHA, 1995).

epidióxidos, hidróxidos, epóxidos, grupos carbonílicos, éter e peróxido) favorecendo as reações de reticulação (*Cross-linking*).

Acima de 150 °C e na presença de oxigênio, os ácidos graxos presentes no óleo de linhaça podem sofrer oxidação seguida de decomposição térmica, com formação de vários produtos incluindo as séries homólogas de ácidos graxos, cetonas, aldeídos, alcanos e alquenos (MILLS & WHITE, 1994).

A isomerização *cis-trans* ocorre no sistema que contém, inicialmente, ligações duplas não conjugadas na configuração *cis* (MEILUNAS *et al.*, 1990). Esta configuração é facilmente transformada em *trans*, principalmente na presença de radicais livres, o que requer, aproximadamente, 20,7 kJ mol⁻¹ (Fonte: ALLINGER, 1976, p.293). Segundo Meilunas *et al.* (1990), sob aquecimento, estas duas configurações coexistem em equilíbrio.

A conjugação das insaturações leva a uma série de outras transformações como a ciclização intramolecular, com formação de ácidos graxos cíclicos, ou a adição de Diels-Alder, que também promove a dimerização dos compostos por meio de reações intermoleculares. Trabalhos citados por Van den Berg *et al.* (2002) possibilitaram identificar os compostos cíclicos formados no óleo de linhaça com anéis de cinco ou seis átomos saturados ou insaturados.

Conforme ilustra a Figura 8 (p.20), a reação primária, fundamental para a polimerização térmica dos TAG, consiste na formação de um sistema conjugado envolvendo o ácido linoléico e o linolênico, acompanhado da reação de adição de Diels Alder para formar anéis de seis membros. Convencionalmente, essa reação ocorre com a adição 1,4 de um alqueno a um dieno conjugado, ou seja, ciclo-adição [4+2].

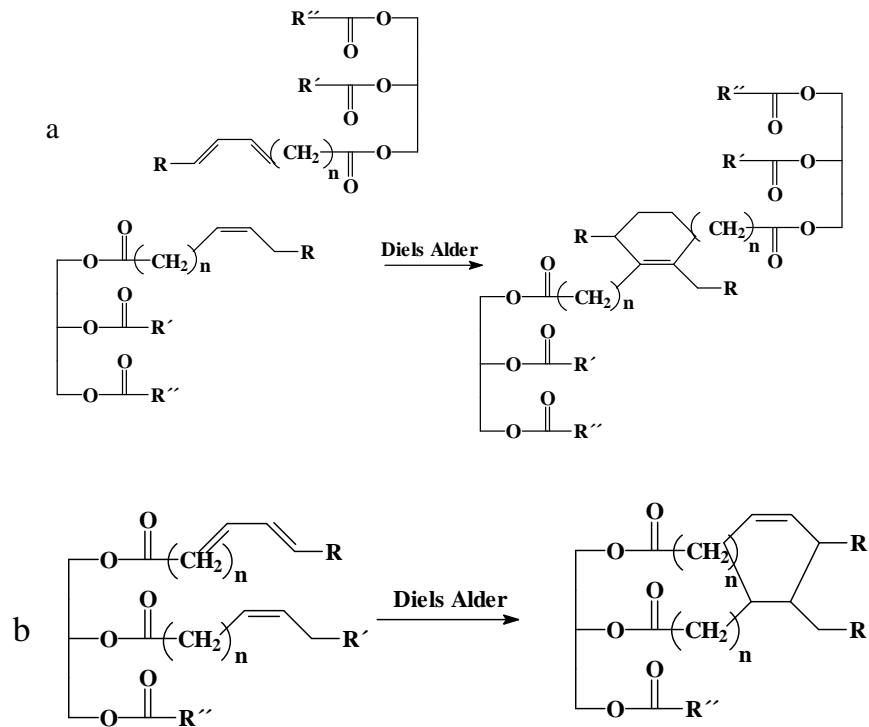


Figura 8 – Adição de Diels Alder: (a) dimerização e (b) ciclização
 Fonte: VAN DEN BERG *et al.*, 2002, p.37.

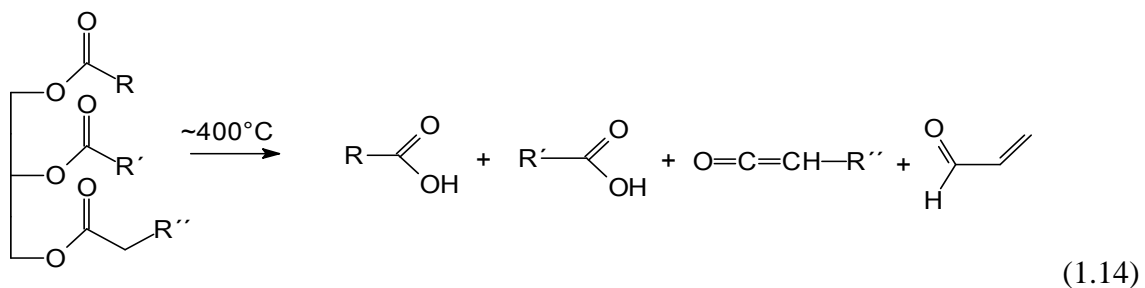
A adição de Diels Alder pode ocorrer entre dois grupos acila de dois ácidos graxos pertencentes a diferentes TAG levando à sua dimerização (Figura 8.a). A mesma reação pode ocorrer entre ácidos graxos pertencentes ao mesmo TAG promovendo a ciclização e não à polimerização (Figura 8.b).

As reações esquematizadas na Figura 8 ocorrem com a amostra sob aquecimento e na ausência de oxigênio. Conforme dito anteriormente, a presença de oxigênio molecular, durante o processo de aquecimento é responsável por alterações oxidativas com formação de hidroperóxidos.

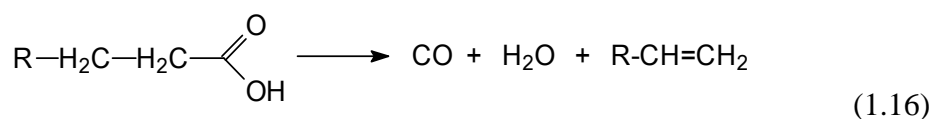
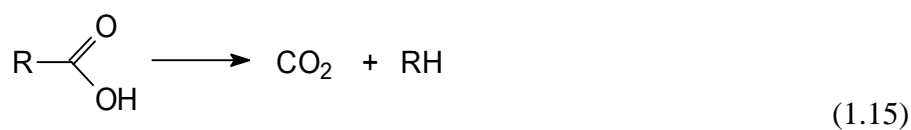
A pirólise dos óleos e gorduras, na ausência de catalisador, é caracterizada pelo craqueamento térmico das cadeias carbônicas dos triésteres presentes na matriz (GORKUN & BOUWMAN, 2005). Segundo Quirino (2006), este processo ocorre em duas etapas distintas e sucessivas, sendo a primeira, denominada de craqueamento primário, caracterizada pela

formação de espécies ácidas e a segunda, craqueamento secundário, caracterizada pela degradação destes compostos ácidos.

Na equação global (1.14) do craqueamento primário do TAG, os ácidos carboxílicos são formados pelo rompimento de ligações C–O entre a parte glicerídica e o resíduo da cadeia do óleo e gordura num mecanismo onde há transferência do hidrogênio gama (γ) e eliminação do hidrogênio beta (β) e possível formação de alceno terminal (QUIRINO, 2006). Os produtos das reações foram identificados por Quirino (2006) utilizando Cromatografia Gasosa.



O craqueamento secundário ocorre por meio da desoxigenação dos ácidos carboxílicos produzidos no craqueamento primário. Este processo pode ocorrer por duas rotas distintas mostradas nas Equações 1.15 e 1.16 que representam, respectivamente, a descarboxilação e a descarbonilação, cujos processos não foram completamente elucidados, mas que há evidências de que ocorrem por meio de radicais livres (QUIRINO, 2006). Os dois processos podem ocorrer simultaneamente durante um processo simples de pirólise, mas determinadas rotas podem ser favorecidas pela presença de catalisador (BOQUILLON & FRINGANT, 2000).



1.2.2 – Tinta a Óleo

A tinta a óleo consiste na mistura de pigmentos com um líquido que lhes serve de veículo ou *médium* com a propriedade de secar e formar uma película contínua, aderente, quando aplicada em superfícies (CHURCH, 1892). As primeiras tintas a óleo eram obtidas pela trituração manual dos pigmentos em óleo sobre uma placa de pedra. Outros materiais eram adicionados à mistura para melhorar sua aplicabilidade e textura. Atualmente, as tintas são obtidas por processos e técnicas avançadas de mistura e refinamento, o que proporciona diferentes propriedades físicas ao serem comparadas com as tradicionais (MAYER, 1999).

1.2.2.1 - Pigmentos

Pigmento é uma substância colorida e finamente dividida, que passa seu efeito de cor a outro material. Estes materiais podem ser naturais ou sintéticos, podendo ser classificados de acordo com sua cor, seu uso, sua permanência. Geralmente, estes compostos pertencem à classe inorgânica ou mineral (terras naturais) ou à orgânica, de origem vegetal, animal. O controle de qualidade dos pigmentos é feito por métodos *American Society for Testing and Materials* (ASTM) onde se procura determinar a resistência à luz, densidade em massa sólida, absorção de óleo, compatibilidade de veículo e toxicidade (MAYER, 1999).

Alguns pigmentos são amplamente utilizados em técnicas pictóricas bem definidas, como em pintura a óleo, aquarela, pintura de têmpera, pastel ou em afresco, pois certo pigmento, apropriado para determinado método pode não atender às exigências de outro. Normalmente, estes compostos são designados por seu elemento principal e podem apresentar os nomes comuns que são utilizados pela indústria e materiais artísticos (MAYER, 1999). A Tabela 3 (p. 23) apresenta a relação dos pigmentos tradicionais aplicados em pintura a óleo.

Os pigmentos modernos sofreram mudanças, principalmente no tamanho dos grãos, o que influencia na interação pigmento-*médium* (VALENTE *et al.*, 2005). O tipo e a quantidade de pigmento adicionado ao óleo secativo é um importante fator que irá afetar a viscosidade da tinta natural e sua estabilidade, na aplicação e após o processo de cura.

Tabela 3
Pigmentos utilizados para técnica de pintura a óleo.

Cor pigmento	Nome do pigmento
Amarelo	Amarelo de cádmio claro (CdSZn), médio e escuro, laranja de cádmio, amarelo Nápoles ($\text{Pb}_3(\text{SbO}_4)_2$), amarelo de marte ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), ocre amarelo, siena natural, amarelo de cobalto ($\text{CoK}_3\text{N}_6\text{O}_{12}$), amarelo hansa ($\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_4$)
Azul	Azul ultramar ($\text{Na}_{6-8}\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_{2-4}$), azul de cobalto (CoAl_2O_4), azul celúreo ($\text{CoO} \cdot n(\text{SnO}_2)$), azul de manganês ($\text{BaMnO}_4\text{BaSO}_4$)
Branco	Branco de zinco (ZnO^*), óxido de titânio (TiO_2^*) Branco de chumbo ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2 / 4\text{PbCO}_3 \cdot 2\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot \text{PbO}$)
Marrom	Sombra natural ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{MnO}_2$), sombra queimada ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{MnO}_2$ calcinado), siena queimada (Fe_2O_3 calcinado), marrom de marte (Fe_2O_3 sintético)
Negro	Negro-marfim (Carbono), negro-de-marte (óxido de ferro negro)
Vermelho	Vermelho de cádmio claro, vermelho claro (Fe_2O_3 –hematita), vermelho indiano (Fe_2O_3 –artificial), vermelho de cádmio médio e escuro ($\text{CdS} \cdot x\text{HgS}$)
Verde	Viridian ($\text{Cr}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{Cr}_2(\text{OH})_2$), verde óxido de cromo (Cr_2O_4), terra verde (Silicatos Ferroso, alumínio e magnésio), verde de cobalto ($\text{CoO} \cdot \text{ZnO}$)
Violeta	Violeta de cobalto ($\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$), violeta de manganês ($\text{H}_4\text{O}_7\text{P}_2 \cdot \text{H}_3\text{N} \cdot \text{Mn}$).

Fonte: MAYER, 1999, p.144

Nota (*) – Objetos de estudo desta tese

O pigmento não se dissolve no veículo, mas permanece disperso ou suspenso neste líquido por meio de interações físicas ou químicas ocorridas entre eles (VALENTE *et al.*, 2005). Estas interações dependem do tipo, do tamanho das partículas e das propriedades da superfície do pigmento.

Mills & White (1994) afirmam que na tinta, a absorção do *médium* pelo pigmento ocorre por meio de interações entre o grupo carbonílico dos TAG e íons metálicos dos

pigmentos, ou, segundo Hill (2002), por complexação do íon do metal por meio da ligação dupla. Dupont (2005) confirma que os fragmentos orgânicos que contêm pares de elétrons livres podem coordenar com o centro metálico atuando como ligantes doadores. Segundo Costa *et al.* (2003) A coordenação de olefinas ao centro metálico se dá através de dois átomos de carbono por uma ligação σ e um componente receptor- π envolvendo os receptores π^* do ligante, num processo de retrodoação possibilitando a passagem eletrônica dos orbitais d preenchidos do centro metálico para os orbitais π^* da olefina (Figura 9).

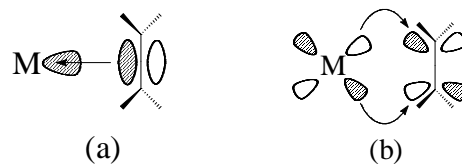


Figura 9 – Ligação Metal – alceno por retrodoação (a) sigma- σ e (b) pi - π
 Fonte: DUPONT, 2005 p.62

Os pigmentos brancos apresentados na Tabela 3 possuem características bem distintas. O branco de chumbo, classificado como branco opaco é formado pela mistura de carbonato de chumbo e hidróxido de chumbo. Apresenta boa compatibilidade com o óleo de linhaça formando película seca, ao toque, bastante dura e flexível. A toxicidade deste material é extremamente alta o que limita sua utilização.

O branco de zinco, constituído basicamente de óxido de zinco (ZnO), apresenta boa compatibilidade com a maioria dos veículos, não é considerado tóxico e não apresenta variação de cor em uma pintura . Foi utilizado como pigmento para tintas a partir do século XX. O ZnO cristaliza em estrutura do tipo Wurtzita⁶ (Figura 10, p.25) e pertence à classe dos compostos semicondutores devido as imperfeições na rede cristalina, que favorece o mecanismo de difusão resultando em desvio na composição estequiométrica entre Zn e O.

⁶ A wurtzita é uma das estruturas do sulfeto de zinco ZnS. A relação de raios é 0,40. Isto sugere um arranjo do tipo tetraédrico. A fórmula estrutural deste tipo de estrutura é $A^{[4]}X^{[4]}$. Os números de coordenação de ambos os íons são iguais. A estrutura é hcp. Fonte: <http://e-agps.info/angelus/cap8/zns2.htm> acessado em 10/11/2008 14:30h

O branco de titânio, composto por dióxido de titânio (TiO_2), também não é considerado tóxico e apresenta boa compatibilidade com a maioria dos veículos. É considerado o pigmento branco opaco mais importante no uso corrente com propriedades reconhecidas desde 1870, tendo sua produção mundial máxima atingida em 1992. O óxido de titânio (IV) é amplamente aplicado no branqueamento de papel e “carga” para plásticos e borrachas. As estruturas cristalinas de rutilo, anatásio e brookita, mostradas na Figura 10 sugerem que o TiO_2 seja iônico do tipo AX_2 (MAYER, 1999).

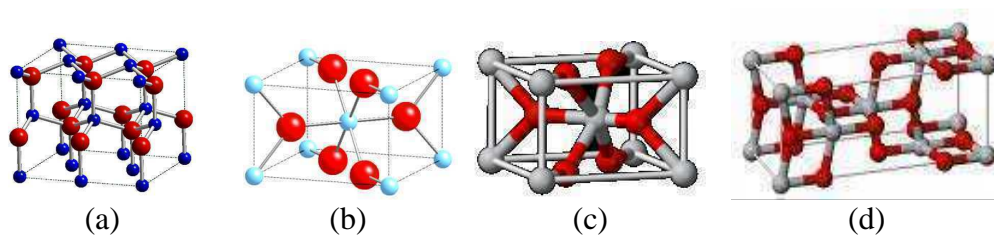


Figura 10 – Estrutura a) Wurtzita; (b) Rutilo; (c) Brookita; (d) Anatásio

Fonte: <http://e-agps.info/angelus/cap8/zns2.htm> acessado em 10/11/2008 14:30h

O óxido de titânio e o óxido de zinco têm se destacado devido às suas propriedades elétricas, ópticas (AFREMOW & VANDEBERG, 1966) e condutoras. São materiais semicondutores que podem agir como sensibilizadores em processos de oxidação e redução, mediados pela luz, devido às estruturas eletrônicas dos compostos (CASSIA-SANTOS *et al.*, 2001).

Meilunas *et al.* (1990) estudaram as modificações químicas ocorridas no óleo de linhaça natural e misturas com pigmentos a base de ferro, cobalto e chumbo, utilizando FTIR. Essas amostras foram submetidas ao envelhecimento artificial e analisadas pela mesma técnica confirmando que as alterações químicas estão associadas ao tempo de envelhecimento e ao tipo de pigmento presente.

No trabalho de Mallégol *et al.* (2001) as mesmas técnicas foram utilizadas no estudo da influência dos agentes secantes, confirmando que a adição destes compostos altera a cinética do processo sem alterar a estequiometria da reação. Além disso, concluíram que o

secante a base de cobalto não deve ser utilizado individualmente, exceto em filmes finos, caso deseje obter um filme com elevada dureza.

Trabalhos envolvendo o óxido de titânio estão relacionados com sua propriedade condutora podendo ser aplicado em diversas áreas, inclusive na fotoquímica (CARLOS, 2007). Nogueira & Jardim (1998) utilizaram o dióxido de titânio e luz solar na foto-destruição de compostos potencialmente tóxicos. Carlos (2007) estudou a possibilidade de substituição do silício pelo óxido de titânio, devido a sua alta estabilidade térmica e fotoquímica, em adaptação com sensibilizadores fotoquímicos. O objetivo desse trabalho era apresentar proposta de conversão de energia elétrica ou química procurando conexão com os processos naturais.

Segundo Costa *et al.* (2003), o óxido de zinco é um material cerâmico semicondutor que pode ser utilizado em diversas aplicações tecnológicas (catalisadores, aditivos, pigmentos, etc.). Martins *et al.* (2004) simularam a interação do monóxido de carbono, dióxido de carbono e da amônia na superfície do óxido de zinco utilizando modelos computacionais. A energia das ligações, a densidade de estados, transferências de cargas, energia dos orbitais e parâmetros geométricos otimizados foram analisados e os dados obtidos foram comparados com dados experimentais e teóricos da literatura.

1.2.2.2 – Mecanismos de Secagem da tinta a óleo

O processo de secagem da tinta a óleo consiste em alterações químicas na matriz oleosa caracterizadas pela hidrólise das ligações éster, formação de novos grupos funcionais oxigenados, clivagem oxidativa das cadeias hidrocarbônicas e a coordenação dos íons metálicos aos grupos presentes no material polimerizado e não-polimerizado, conforme modelo esquematizado na Figura 3 (p.10). A gradual conversão do óleo líquido em um sólido

borrachoso ocorre por meio de reações radicalares que não podem ser demonstradas como uma simples e uniforme polimerização, devido à complexidade da matriz (DANTAS *et al.*, 2006). Durante a transformação, ocorre uma série de reações simultâneas caracterizadas pelos tipos de ligações formadas e pelos produtos da oxidação (MEILUNAS *et al.*, 1990).

Segundo Van den Berg *et al.* (2002), vários estudos tem sido realizados para compreender o mecanismo de secagem da tinta, utilizando matrizes simples adicionadas, ou não, de pigmentos, que são mantidas sob diferentes condições de temperatura, luz, umidade, etc. e analisadas por técnicas analíticas disponíveis. Os resultados obtidos nesses estudos requerem interpretações complementares para favorecer a compreensão do processo como todo.

É importante considerar que as ligações entre carbono e hidrogênio sofrem alterações, por quebra ou formação de insaturações durante as reações ocorridas (MCNEILL, 1992). Estas ligações são muito fortes, requerendo alta energia para quebrá-las (Tabela 4), indicando que só ocorrerá a cisão em altas temperaturas ou condições especiais. A quantidade de energia envolvida na cisão destas ligações depende da estrutura da molécula como um todo e, particularmente, do ambiente no qual ela está inserida.

Tabela 4

Energia de dissociação da ligação carbono e hidrogênio

Estrutura	Energia/kJ mol ⁻¹
CH ₃ -H	426,4
CH ₃ CH ₂ -H	409,6
(CH ₃) ₃ C-H	376,2
CH ₂ =CHCH ₂ -H	321,9

Fonte: VAN DEN BERG *et al.*, 2002, p.37.

A tinta a óleo consiste inicialmente num material viscoso, constituída por uma complexa mistura de TAG “livres” que sofrem oxidação formando peróxidos e

hidroperóxidos. Este processo é acompanhado pela isomerização das ligações duplas *cis-trans*. Observa-se aumento na massa do sistema devido à absorção do oxigênio molecular e a decomposição dos peróxidos e hidroperóxidos provoca o aumento na quantidade dos grupamentos carboxila e hidroxila e de radicais livres presentes na matriz. Estas espécies desencadeiam a reticulação tridimensional pela formação de ligações cruzadas do tipo éter, peróxido e carbono-carbono aumentando a massa molar média do material e, por consequência, a sua viscosidade (VAN DEN BERG *et al.*, 2002). Todas as etapas são afetadas pelo tipo de pigmento presente na matriz em consequência das alterações no tipo de reações ocorridas (MEILUNAS *et al.*, 1990).

Após o filme se transformar em “sólido”, mas com aspecto elástico, a oxidação continua ocorrendo levando ao aumento da fração residual com grupos de ácidos carboxílicos livres, ácidos graxos livres, diácidos e glicerol no processo de maturação. Moléculas de baixa massa molar, como glicerol, são evaporadas provocando drástica transformação física do filme, devido à perda de massa. Como consequência há aumento na contração, na dureza e na rigidez do material tornando-o mais quebradiço (VAN DEN BERG & BOON, 1999)

Os grupos ácidos presentes na rede polimérica e nos ácidos graxos livres são imobilizados pela reação com os íons metálicos da superfície do pigmento que se comportam como estivessem dissolvidos na matriz orgânica, atuando como “âncoras” para os grupos carboxílicos através de complexas ligações em toda a rede polimérica (Figura 3.c, p.10) (VAN DEN BERG *et al.*, 2002).

Sem a estabilização da hidrólise, o filme da tinta torna-se mais vulnerável ao inchaço devido aos compostos liberados na reação, provocando trincas e floração na superfície. Neste processo de degradação o filme da tinta a óleo torna-se mais quebradiço e mais sensível ao estresse mecânico. A manutenção do filme da tinta exposto ao ar, à luz e à umidade (CHAN & ODLYHA, 1995) promove alterações físicas e químicas devido à degradação do material

polimerizado. Nessa etapa, há um aumento significativo de moléculas menores, como o ácido fórmico, que podem interferir nas interações pigmento-*médium*, liberando o material orgânico constituinte da matriz, dando continuidade ao processo (GUTSCHE, 1970). Como todas as reações envolvidas na secagem do material, essa etapa pode ser acelerada, principalmente, pela presença de pigmentos na matriz (FELLER, 1994).

CAPÍTULO 2

OBJETIVOS

2.1 – OBJETIVO GERAL

Este trabalho visa a investigação do comportamento térmico de matrizes contendo óleo de linhaça e misturas com pigmentos brancos, à base de óxido de zinco e dióxido de titânio. As principais técnicas utilizadas nos estudos foram:

- (1) Análise Térmica – Termogravimetria (TG); Termogravimetria Derivada (DTG); Análise Térmica Diferencial (DTA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).
- (2) Espectrometria no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)
- (3) Espectrometria de Vida Média de Pósitron (EVMP)
- (4) Cromatografia a Gás (CG)
- (5) Difração de Raios X (DRX)

2.2 – OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Analisar o comportamento térmico do óleo de linhaça e dos filmes envelhecidos artificialmente, em atmosferas dinâmicas de nitrogênio e ar sintético;
- Analisar o comportamento térmico do óleo de linhaça, em sistemas contendo óxido de zinco ou dióxido de titânio, em atmosferas dinâmicas de nitrogênio e ar sintético;
- Definir os parâmetros cinéticos da decomposição térmica de matrizes, contendo óleo de linhaça e misturas com pigmentos à base de óxido de zinco e dióxido de titânio;

- Explicar a termo-oxidação do óleo de linhaça, em sistemas contendo óxido de zinco ou dióxido de titânio;
- Explicar a termo-polimerização do óleo de linhaça em sistemas contendo óxido de zinco ou dióxido de titânio.

CAPÍTULO 3

PARTE EXPERIMENTAL

Este capítulo apresenta as condições experimentais do preparo das amostras e de análises. Amostras de óleo de linhaça e de tintas a óleo naturais, contendo pigmentos brancos à base de óxido de zinco e dióxido de titânio, foram caracterizadas utilizando Espectrometria no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Cromatografia a Gás (CG) e Difração de Raios X (DRX). Filmes destas amostras foram submetidos ao processo de secagem artificial em cinco intervalos de tempos definidos. Amostras de cada filme foram analisadas por Análise Térmica (TG/DTG, DTA e DSC), Espectrometria no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Espectrometria de Vida Média de Pósitron (EVMP).

3.1 – PREPARO DAS AMOSTRAS

As análises foram realizadas em amostras de óleo de linhaça e de tintas a óleo brancas, contendo os pigmentos dióxido de titânio e óxido de zinco, da marca Acrilex adquiridas comercialmente. As amostras foram cuidadosamente colocadas em um suporte de vidro que permitiu obter um filme com, aproximadamente, um milímetro de espessura. Os filmes foram expostos à irradiação de lâmpada infravermelha, comumente utilizada em câmara de secagem de pintura de veículos, por 9500 horas. A lâmpada foi posicionada a 40 cm de altura da amostra e a montagem foi colocada em uma sala comum, com condições normais de luminosidade, umidade e ventilação. A temperatura foi monitorada em intervalos regulares durante o tempo de exposição, permanecendo em torno de 40 °C. As amostragens foram

realizadas após 720, 2200, 3600, 5740 e 9480 horas de exposição de acordo com a técnica apresentada no trabalho de Derrick *et al.* (1999).

As amostras foram identificadas, respectivamente, com as iniciais da amostra de óleo de linhaça - OL, da tinta a óleo branco de titânio – Ti e branco de zinco – Zn, seguidas dos números 0 (natural), 1 (720 h), 2 (2200 h), 3 (3600 h), 4 (5740 h) ou 5 (9480 h) de acordo com o tempo de envelhecimento apresentados no parêntese. As curvas TG, DTG e DTA foram identificadas acrescentando os termos “Ar” e “N2” para indicar a atmosfera dinâmica de ar sintético e nitrogênio, respectivamente, sob a qual ocorreu a análise.

A utilização da lâmpada infravermelha no envelhecimento artificial das amostras de óleo de linhaça e tintas a óleo proporciona a termo-aceleração do processo em temperatura de 40 °C, aproximadamente. Não foram realizadas medidas que verificassem a emissão de raios ultravioleta, responsáveis pela foto-oxidação da matriz. Porém, conforme mencionado anteriormente, as amostras foram mantidas em local com condições ambientes normais, podendo haver interferência dos raios UV no processo de envelhecimento.

3.2 – DETERMINAÇÃO DA MASSA RESIDUAL

A massa residual da amostra foi determinada em triplicata pelo método gravimétrico. Aproximadamente 1 grama das amostras do óleo de linhaça e das tintas a óleo, branco de titânio e branco de zinco, foram submetidas à calcinação em mufla a 1500 °C por 2 horas e, em seguida, resfriadas em dessecador contendo sílica dessecante (gel azul). As massas dos resíduos da calcinação foram determinadas até peso constante. As amostras de óleo de linhaça natural foram totalmente decompostas na temperatura da análise e as amostras das tintas a óleo, branco de titânio e branco de zinco, geraram 33,8 % e 42,1 % (+/- 0,1 %) em massa,

respectivamente, de material residual proveniente do pigmento, de constituintes da carga da tinta e de óxidos produzidos no processo de calcinação.

3.3 – ESPECTROMETRIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Os espectros na região de infravermelho foram obtidos em espectrofotômetro de infravermelho médio, modelo ABB Bomen MB Series, com acessório de HATR , resolução 4 cm^{-1} , com célula de diamante (Figura 11). Os espectros foram obtidos na faixa de 4000 a 550 cm^{-1} . Foi utilizado o aparelho do Laboratório de Ciências da Conservação do CECOR da Escola de Belas Artes (EBA/UFGM) e o do Laboratório de Ensaio de Combustíveis – LEC, do Departamento de Química/UFGM.

Os fragmentos foram observados sob microscópio estereoscópico e micro-amostras da camada desejada foram coletadas e colocadas sob uma das janelas de diamante. O filme foi formado pela compressão da outra parte da janela de diamante e introduzido no aparelho para receber o feixe, produzindo o espectro da amostra com bandas de absorção característica dos grupos funcionais.

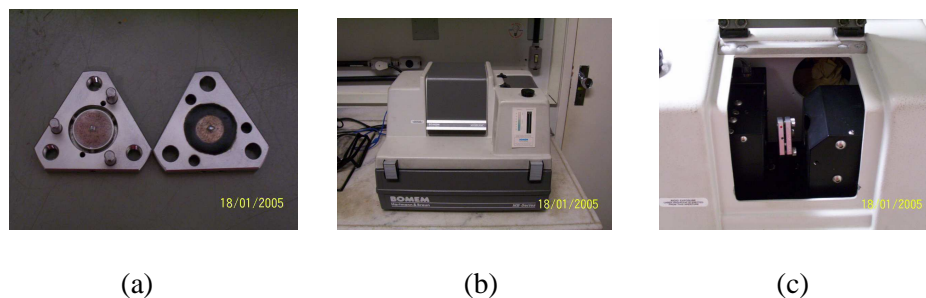


Figura 11 – Espectrofotômetro de infravermelho médio-Modelo ABB Bomen MB Series (a) Células de diamante, (b) vista externa do equipamento e (c) Porta-amostra

3.4 – DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

Filmes das amostras das tintas a óleo naturais, branco de zinco e branco de titânio, foram cuidadosamente colocadas no suporte e submetidas ao teste. A difração de raios X das amostras foram realizadas em Espectrômetro de Raios X, Rigaku-Geigerflex e Difratorômetro Siemens-D5000 usando radiação $\text{CoK}\alpha$ de $\lambda=1,78897 \text{ \AA}$, do Departamento de Química/UFMG.

3.5 – ESPECTROMETRIA DE VIDA MÉDIA DE PÓSITRON (EVMP)

As medidas de EVMP foram realizadas em atmosfera de ar, à temperatura de $294 \pm 1 \text{ K}$, em um sistema de coincidência rápido-rápido (ORTEC), com resolução temporal de 280 ps. Como fonte de pósitrons foi utilizado $^{22}\text{NaCl}$ (Amersham) com atividade de aproximadamente 15 μCi , colocado entre duas folhas de Kapton de 7 μm de espessura. As amostras foram dispostas como um “sanduíche” utilizando dois porta-amostras de acrílico com profundidade mínima de 2 mm. A fonte de pósitron foi disposta entre eles e submetida à análise. As amostras líquidas foram lacradas em dois recipientes de vidro, com as folhas de Kapton e a fonte de pósitron foi disposta entre eles.

Os espectros de tempo de vida foram analisados com três componentes, utilizando-se o programa Pósitron-Fit Extend, que forneceu os parâmetros tempo de vida (τ_i) e intensidade relativa (I_i), que $i = 1,2,3$, representam as espécies p-Ps, e^+ e o-Ps, respectivamente. Para os tempos de vida obtidos, a componente mais curta ($\tau_1 = 0,125$) foi associada ao p-Ps e foi mantida fixa na análise dos espectros.

O equipamento utilizado foi o ORTEC do Laboratório de EVMP do Departamento de Química/UFMG).

3.6 – CROMATOGRAFIA GASOSA (CG)

- **Preparação da amostra**

Aproximadamente 2,00 mg das amostras naturais do óleo de linhaça e das tintas a óleo foram misturadas com 100 μL de KOH 95 % m/v. Cada mistura foi aquecida em forno de microondas (potência 1) durante 5 minutos. Após o resfriamento da mistura foram adicionados 300 μL de água e 300 μL de hexano. O sistema foi agitado vigorosamente. A porção aquosa foi separada da fase orgânica com auxílio de uma micro-seringa. À porção aquosa, foram adicionadas duas gotas de ácido clorídrico 6 mol L^{-1} e, após agitação, 300 μL de acetato de etila. Todo solvente foi evaporado em fluxo de gás nitrogênio e o resíduo foi retomado com 100 μL de BF_3 . O sistema foi colocado em recipiente contendo água fervente por 10 minutos.

- **Análise**

Uma alíquota de 5 μL da mistura foram injetadas no cromatógrafo HP 5890 SII do Departamento de Química/UFMG, equipado com coluna capilar DB-5 (30 m x 0,2 mm x 0,25 μm de filme) usando-se hélio como gás de arraste, vazão 1,0 mL min^{-1} ; a temperatura do injetor e detector é, respectivamente, 250 $^{\circ}\text{C}$ e 300 $^{\circ}\text{C}$. O forno foi programado para aquecimento de 60 $^{\circ}\text{C}$ – 240 $^{\circ}\text{C}$ com rampa de aquecimento de 3 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$. A amostra foi injetada no modo split 1:20. A concentração de cada constituinte da amostra foi determinada por comparação com os padrões externos de ácidos graxos (C16 e C18) preparados e injetados nas mesmas condições da amostra e os dados obtidos são registrados em banco de dados do programa de interface do equipamento.

3.7 – ANÁLISE TÉRMICA

A análise térmica foi realizada em uma termobalança modelo DTG60 da Shimadzu, do Departamento de Química/UFMG, com sistema de registro de curvas TG/DTG/DTA simultâneos. Utilizou-se cadinho de alumina como porta-amostra e as análises foram realizadas sob atmosfera dinâmica de nitrogênio (N_2), à razão de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, da temperatura ambiente até $750\text{ }^\circ\text{C}$; e sob atmosfera de ar sintético, à razão de aquecimento de $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, da temperatura ambiente até $550\text{ }^\circ\text{C}$ e $20\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ de $550\text{ }^\circ\text{C}$ até $750\text{ }^\circ\text{C}$. Em ambas as atmosferas, o fluxo dos gases foi de 100 mL min^{-1} . A massa de amostra utilizada foi de aproximadamente 6- 10 mg.

As curvas de DSC foram obtidas nos equipamentos DSC50 e DSC60, ambos da Shimadzu, do Departamento de Química da UFMG. Foram realizados dois tipos de ensaios:

- a) DSC50: aquecimento das amostras entre temperatura ambiente a $550\text{ }^\circ\text{C}$, em atmosfera dinâmica de N_2 , razão de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, massa de amostra entre aproximadamente 2,5 e 3,5 mg, em cadinho de alumínio com uma tampa perfurada.
- b) DSC60: as amostras foram submetidas a um 1º. aquecimento à razão de $20\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ entre a temperatura ambiente até $80\text{ }^\circ\text{C}$ e mantido isotérmico durante 10 min nesta temperatura. A amostra foi então resfriada com nitrogênio líquido e o 2º. aquecimento foi realizado de $-100\text{ }^\circ\text{C}$ até $250\text{ }^\circ\text{C}$, à razão de $20\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. Esses ensaios foram realizados em atmosfera dinâmica de N_2 , objetivando determinar a temperatura de transição vítrea desses materiais. Foram utilizadas massas de amostra entre aproximadamente 2,5 e 3,5 mg, em cadinhos de alumínio com tampa perfurada.

CAPÍTULO 4

CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE LINHAÇA E DAS TINTAS A ÓLEO NATURAIS

Amostras do óleo de linhaça e das tintas a óleo (branco de titânio e branco de zinco) naturais, identificadas como OL_00, Ti_00 e Zn_00, respectivamente, foram caracterizadas por meio das análises de CG, FTIR e DRX, conforme especificado no Capítulo 3 (p. 32). É importante ressaltar que a análise de Difração de Raios X (DRX) foi realizada apenas para as tintas a óleo naturais.

4.1 – ANÁLISE CROMATOGRÁFICA

Os cromatogramas do óleo de linhaça e os das tintas a óleo branco de titânio e branco de zinco estão apresentados na Figura 12.

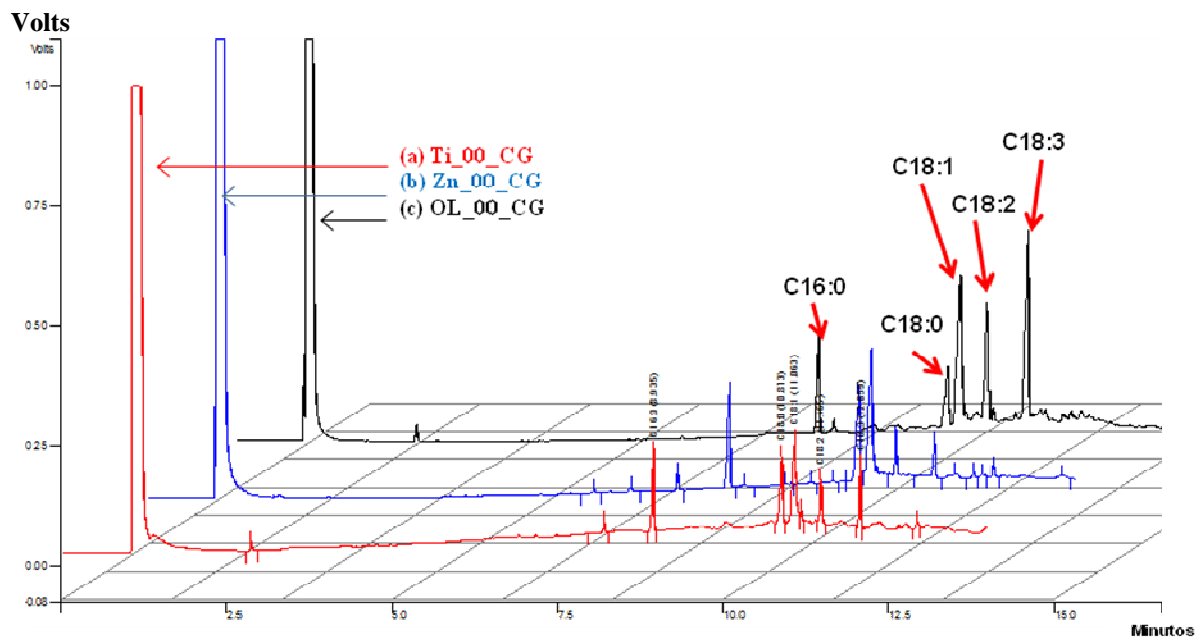


Figura 12 – CG das amostras OL_00_CG, Zn_00_CG e Ti_00_CG – Coluna capilar DB-5 (30m x 0,2mm x 0,25 μm de filme), aquecimento $60\text{ }^{\circ}\text{C} - 240\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($3\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$), split 1:20.

Pela análise destes cromatogramas foi possível identificar e quantificar os principais constituintes destas amostras e compará-los com os dados apresentados por Lazzari & Chiantore (1999) conforme apresentados na Tabela 5.

Tabela 5

Compostos, fórmula molecular (FM), tempo de retenção (TR) e % relativa dos constituintes das amostras OL_00, Ti_00 e Zn_00

Compostos	Valores de referência* %	TR	FM	% RELATIVA		
				OL_00	Ti_00	Zn_00
Ácido palmítico - C16:0	6-7	8,94	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	6	8	6
Ácido esteárico - C18:0	3-6	10,87	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	4	5	4
Ácido oléico - C18:1	14-24	11,06	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	22	23	21
Ácido linoléico - C18:2	14-19	11,48	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	18	16	17
Ácido linolênico - C18:3	48-60	12,06	C ₁₈ H ₃₃ O ₂	45	40	48

Condições de análise: Coluna capilar DB-5 (30m x 0,2mm x 0,25µm de filme), aquecimento 60°C – 240°C (3°C min⁻¹), split 1:20.

*Fonte: LAZZARI & CHIANTORE, 1999.

4.2 – DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A Figura 13 (a e b) (p.40) mostra os difratogramas representativos das tintas a óleo naturais contendo pigmentos brancos. Alguns constituintes destas amostras foram identificados por comparação qualitativa entre difratogramas da base de dados do “*Joint Committee for Powder Diffraction Standards*” – JCPDS (PCDF Win,1977). Os picos de difração (25,9 °, 27,1 ° e 29,1 °) mostrados na FIG. 13.a (p.40) revelam a presença do dióxido de titânio (TiO₂ - rutilo e anatásio) ao comparar com os dados apresentados na ficha 21-1276¹ do JCPDS. Os valores de 2θ (°) (31,7 °, 34,3 ° e 36,2 °) apresentados na Figura 13.b (p.40) estão de acordo com a ficha do JCPDS 21-186² para o óxido de zinco (ZnO).

¹ Id: 21-1276 Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monografia, 27, 7, 83 (1969).

² Id: 21-186 Ref: Rykl, Bauer, Krist. Tech., 3, 375 (1968)

A confirmação da presença do carbonato de cálcio na matriz foi feita por meio dos picos de difração, comuns aos dois difratogramas, cujos valores de 2θ estão em torno de $48,4^\circ$, $56,5^\circ$ e $62,5^\circ$. Estes valores estão de acordo com o catálogo JCPDS 10-837³, porém foram observadas diferenças nos valores de 2θ experimentais, em relação aos de referência, devido à interferência da matriz, pois os valores de referência são obtidos por meio da análise dos compostos puros e os compostos identificados nas tintas se encontram dispersos numa matriz orgânica oleosa.

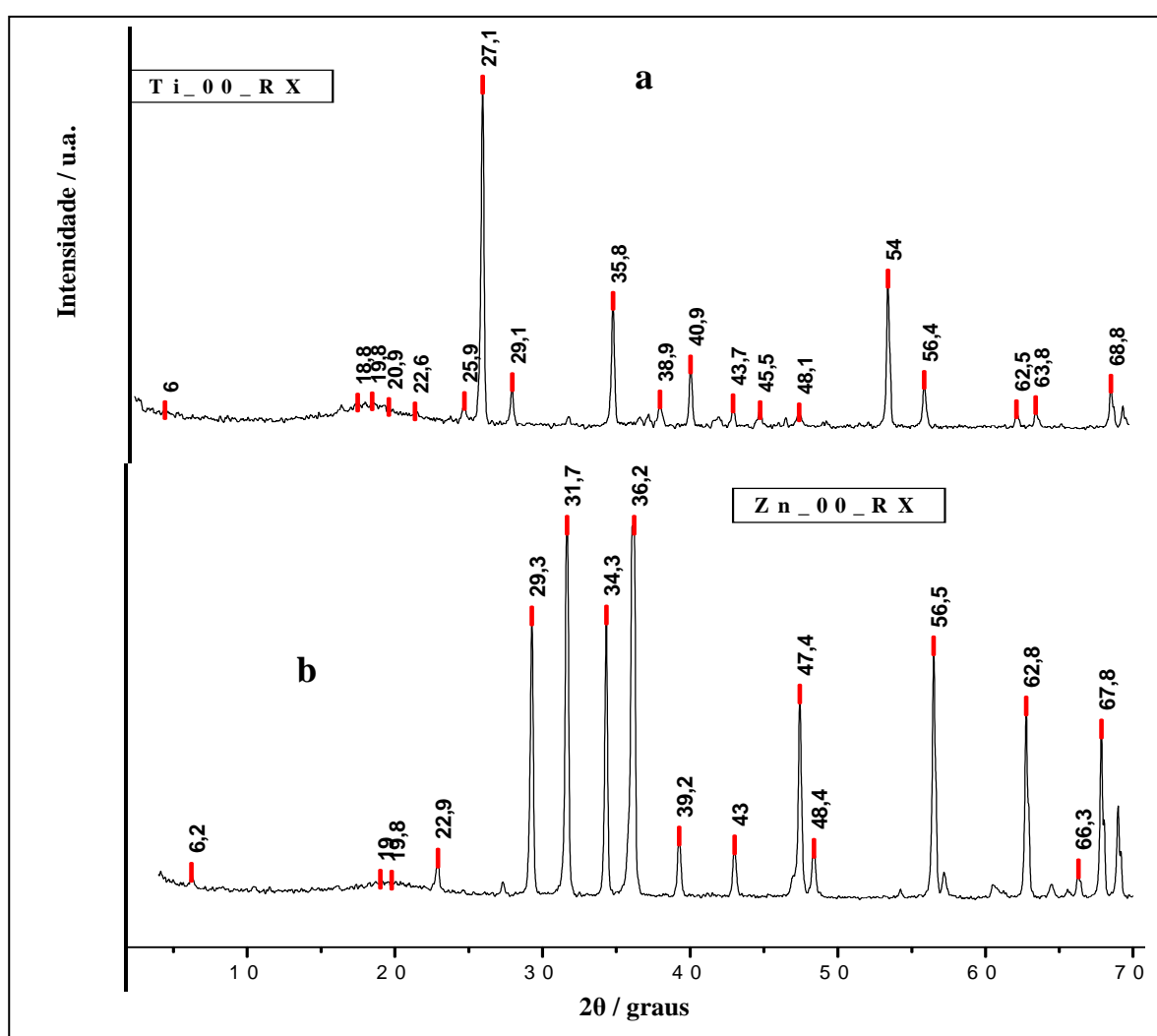


Figura 13 – Difratograma das tintas a óleo (a) branco de titânio e (b) branco de zinco relacionando valor do ângulo 2θ com a intensidade - radiação $\text{CoK}\alpha$ de $\lambda=1,78897 \text{ \AA}$.

³ Id: 010-837 Ref: Hanawalt, *et al.*; Anal. Chem., 10, 475 (1938)

4.3 – ESPECTROMETRIA NO INFRAVERMELHO

Os espectros na região do infravermelho do óleo de linhaça natural e das tintas naturais, branco de zinco (Zn_00) e branco de titânio (Ti_00) são mostrados na Figura 14.

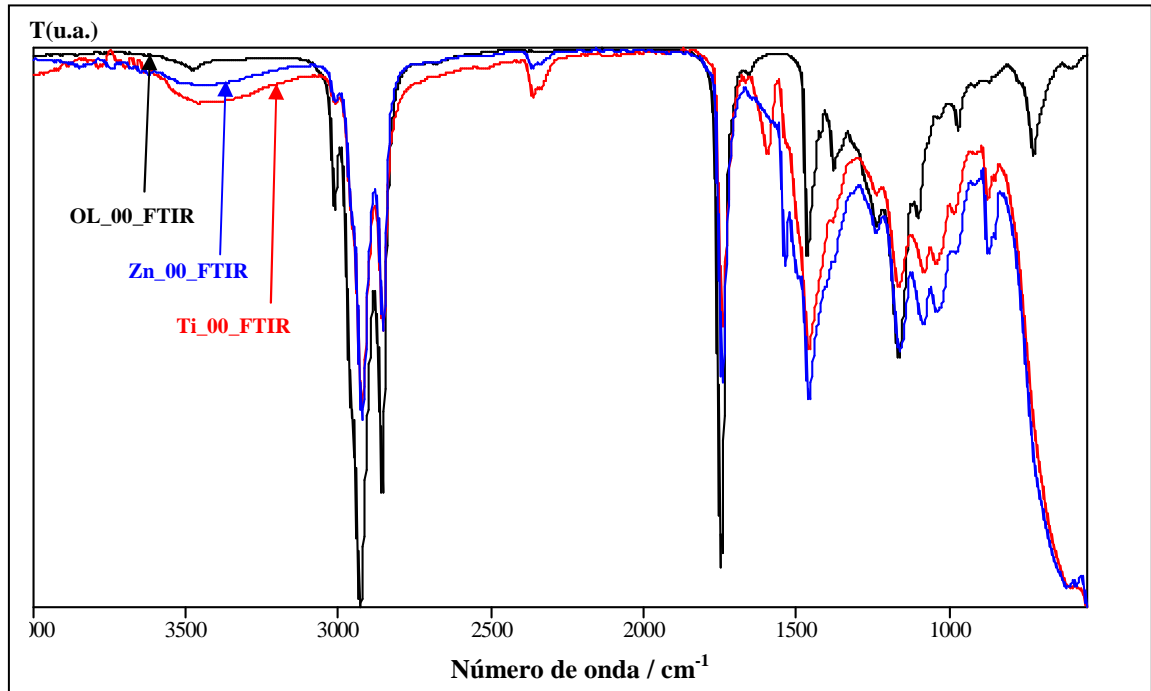


Figura 14 – Espectro no infravermelho do óleo de linhaça natural e das tintas a óleo (branco de zinco e branco de titânio) naturais, obtido na faixa de 4000 a 550 cm^{-1} , resolução 4 cm^{-1} , célula de diamante.

Para o óleo de linhaça observa-se as frequências fundamentais, que estão de acordo com os trabalhos publicados por Lazzari & Chiantore (1999) e Meilunas *et al.* (1990). Para as amostras das tintas a óleo naturais, branco de titânio e branco de zinco, foram identificadas as mesmas frequências de absorção, garantindo que o *médium* destas amostras é o óleo de linhaça. As frequências de absorção identificadas na Figura 14 estão registradas na Tabela 6 (p. 42).

Apesar de terem sido utilizadas amostras naturais, observam-se bandas que indicam que as amostras se encontram em processo de oxidação. Dentre elas, ressaltam-se a banda posicionada em torno de 854 cm^{-1} referente à vibração do grupo $=\text{CH}_2$ e a banda alargada acima de 3000 cm^{-1} . As reações de oxidação se devem às condições de acondicionamento,

preparo e manuseio das tintas, modo de fabricação das matérias-primas, dentre outros fatores. A existência de ligações duplas em *trans* decorrentes da isomerização *cis-trans*, evidenciada pela banda posicionada em 900 cm^{-1} também é característica deste processo oxidativo.

Tabela 6

Frequências da absorção no infravermelho do óleo de linhaça natural e das tintas a óleo (branco de zinco e branco de titânio) naturais, faixa de 4000 a 550 cm^{-1} , resolução 4 cm^{-1} , célula de diamante.

Posição da banda (cm^{-1})			Atribuição
OL_00	Ti_00	Zn_00	
3010	3004	3008	$\nu\text{ C-H } cis$
2958	2953	2952	$\nu_a\text{ C-H (CH}_3)$
2926	2953	2917	$\nu_a\text{ C-H (CH}_2)$
2855	2851	2850	$\nu_s\text{ C-H (CH}_2)$
**	2358	2363	$\nu_a\text{ CO}_2$
1746	1741	1741	$\nu\text{ C=O (éster)}$
**	1595	**	$\nu\text{ C=C}$
1464	1496	1490	$\delta\text{ CH}_2$
1418	**	**	$\omega\text{ (CH}_2)\text{-CH}_2\text{-CO-O}$
1377	1379	1378	$\omega\text{ CH}_2\text{-}$
1238	1237	1240	$\nu_a\text{ C-C-O (éster)}$
1164	1160	1169	$\nu\text{ C-O (éster)}$
1100	1082	1083	$\nu_a\text{ O-CH}_2\text{-C}$
1033	1043	1036	$\nu_s\text{ C-O-C}$
968	965	990	$\delta\text{ C-H alqueno (trans) dissustituído}$
**	873	871	$\nu\text{ C-O (Carbonato)*}$
**	854	854	$\delta\text{ =CH}_2$
723	**	**	$\rho\text{ -CH}_2\text{ cis}$

Legenda: δ – deformação angular; ν – deformação axial; τ – meneio = δ_a fora do plano ; ω – balanço = δ_s fora do plano; a – assimétrica e s - simétrica

* Fonte: BESSLER & RODRIGUES, 2008

É importante ressaltar as diferenças na posição da banda de absorção do grupo carbonila nos espectros do óleo de linhaça (1746 cm^{-1}) e das amostras de tinta a óleo Zn_00 e Ti_00 (1741 cm^{-1}). Segundo Lopes (1994), o posicionamento desta banda de absorção

depende da estrutura do composto e da alteração no efeito eletrônico ou estérico provocado pela vizinhança do grupo. Considerando que o grupo carbonila pode ser representado pelas formas canônicas (a) e (b) da Figura 15 e que as duas estruturas são importantes para a formação do híbrido, a direção do deslocamento da frequência de absorção dependerá de o efeito predominante ser do tipo indutivo (+I ou -I) ou mesomérico (LOPES, 1994).

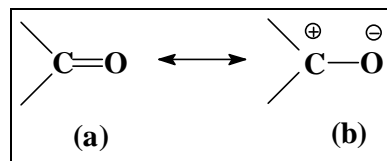


Figura 15 – Formas canônicas do grupo carbonila
Fonte: LOPES, 1994.

Como ocorreu diminuição na frequência de absorção do grupo C=O (1746 cm^{-1} para 1741 cm^{-1}), pode-se afirmar que há diminuição do caráter da dupla ligação C=O, reduzindo o valor da constante de força da ligação (lei de Hooke), favorecendo a estrutura (b) da Figura 15. As alterações da força da ligação C–O podem ser atribuídas às propriedades condutoras dos óxidos que favorecem a interação entre o pigmento e este grupamento.

Com base em estudos envolvendo processos foto-eletriquímicos e catálise heterogênea, utilizando o óxido de titânio, Kung (1989) afirma que a maioria dos óxidos de metais de transição são semicondutores com propriedades relacionadas às imperfeições na rede cristalina, que possibilitam a adsorção de moléculas de forma coordenada na superfície do pigmento. A Figura 16 (p.44) esquematiza as possíveis formas de coordenação de moléculas na superfície contendo íon metálico (M), utilizando o ânion carbonato como exemplo. O trabalho de Martins *et al.* (2004) revelou que a estrutura representada na Figura 16.d (p. 44), que corresponde à forma de coordenação em ponte, é a mais estável por apresentar menor energia de ligação.

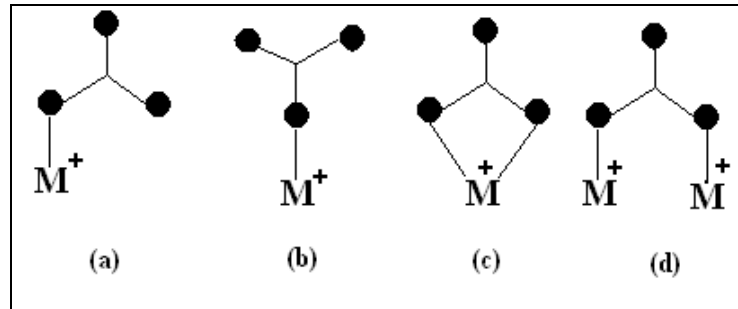


Figura 16 – Modelo de coordenação do carbonato com o metal (M):
 (a) e (b) monodentada, (c) bidentada e (d) em ponte.
 Fonte: KUNG, 1989, p. 63

Uma das formas de coordenação do grupo carbonílico, por metais ou íons metálicos, envolve o sistema π da parte orgânica num processo de ressonância, estabilizando o sistema em grande extensão (JONES, 2002). Este processo pode ser favorecido pela forma de coordenação bidentada entre o pigmento e os grupos carbonílicos apresentado anteriormente. Assim, é possível afirmar que o efeito eletrônico predominante na interação carbonila-pigmento é do tipo mesomérico (ISHIOKA *et al.*, 1998), que, além de provocar o deslocamento da banda de absorção do grupo carbonila para valores mais baixos, está diretamente relacionado com as propriedades físicas e químicas do grupo funcional (GUTSCHE, 1970), da vizinhança e da superfície do óxido (pigmento).

CAPÍTULO 5

ANÁLISE DO ÓLEO DE LINHAÇA E SEUS FILMES ENVELHECIDOS

Amostras do óleo de linhaça natural (OL_00) e os filmes envelhecidos artificialmente (OL_01, OL_02, OL_03, OL_04 e OL_05) por tempos definidos no Capítulo 3 (p.32) foram analisadas utilizando as técnicas de Espectrometria de FTIR, Análise Térmica (TG, DTG, DSC e DTA) e EVMP. Os parâmetros cinéticos foram obtidos dos dados de TG em atmosfera dinâmica de nitrogênio utilizando o modelo de Coats e Redfern – métodos das integrais.

Os dados experimentais obtidos foram necessários no estudo do comportamento do óleo em sistemas contendo os pigmentos branco ZnO e TiO₂.

5.1 – ESPECTROMETRIA DE FTIR

A análise por espectrometria na região do infravermelho do óleo de linhaça natural (OL_00) e dos filmes envelhecidos (OL_01 a OL_04) resultou nos espectros mostrados na Figura 17 (a). Nesta figura pode-se observar a sobreposição do espectro da amostra natural e dos filmes envelhecidos do óleo de linhaça e a ampliação da banda de absorção do grupo carbonila das amostras do óleo de linhaça (Figura 17 b, p. 46). O espectro da amostra natural foi analisado e discutido no Capítulo 4 (p. 38).

Verifica-se que os espectros dos filmes envelhecidos do óleo de linhaça são semelhantes entre si. Porém, em relação à amostra natural apresentam a banda de absorção da deformação axial do grupo O–H, posicionada acima de 3000 cm⁻¹ e ligeiro deslocamento e alargamento da banda de absorção do grupo carbonila situada na faixa entre 1750 cm⁻¹ – 1700 cm⁻¹.

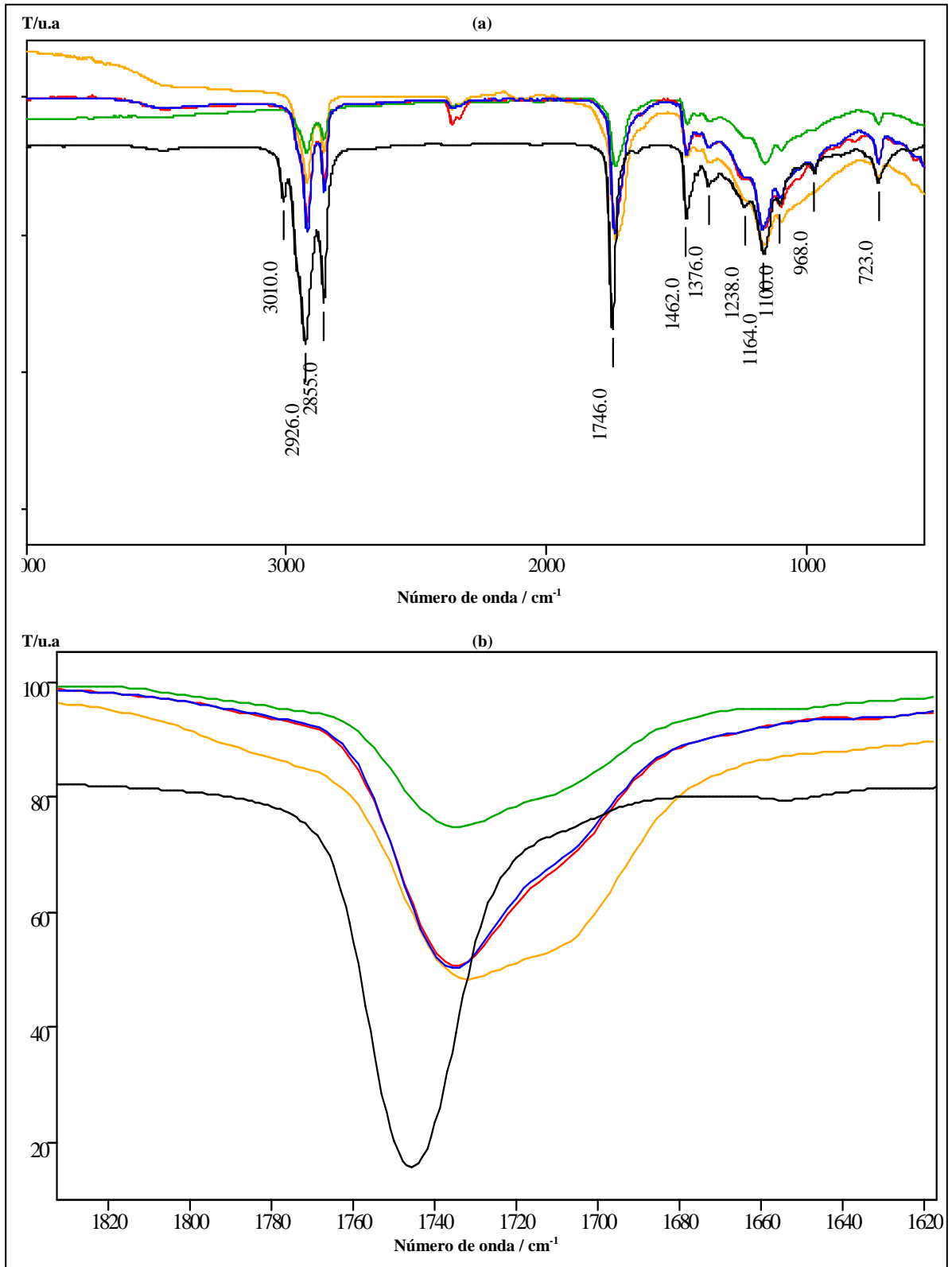


Figura 17 – Sobreposição dos espectros no infravermelho do óleo de linhaça (a) **OL_00**, **OL_01**, **OL_02**, **OL_03**, **OL_04** e (b) estiramento C=O. Faixa de 4000 a 550 cm⁻¹, resolução 4 cm⁻¹ em célula de diamante.

5.2 – Análise Térmica – TG, DTG, DTA e DSC

A Figura 18 mostra a curva termogravimétrica (TG) do óleo de linhaça natural sob atmosfera dinâmica de nitrogênio.

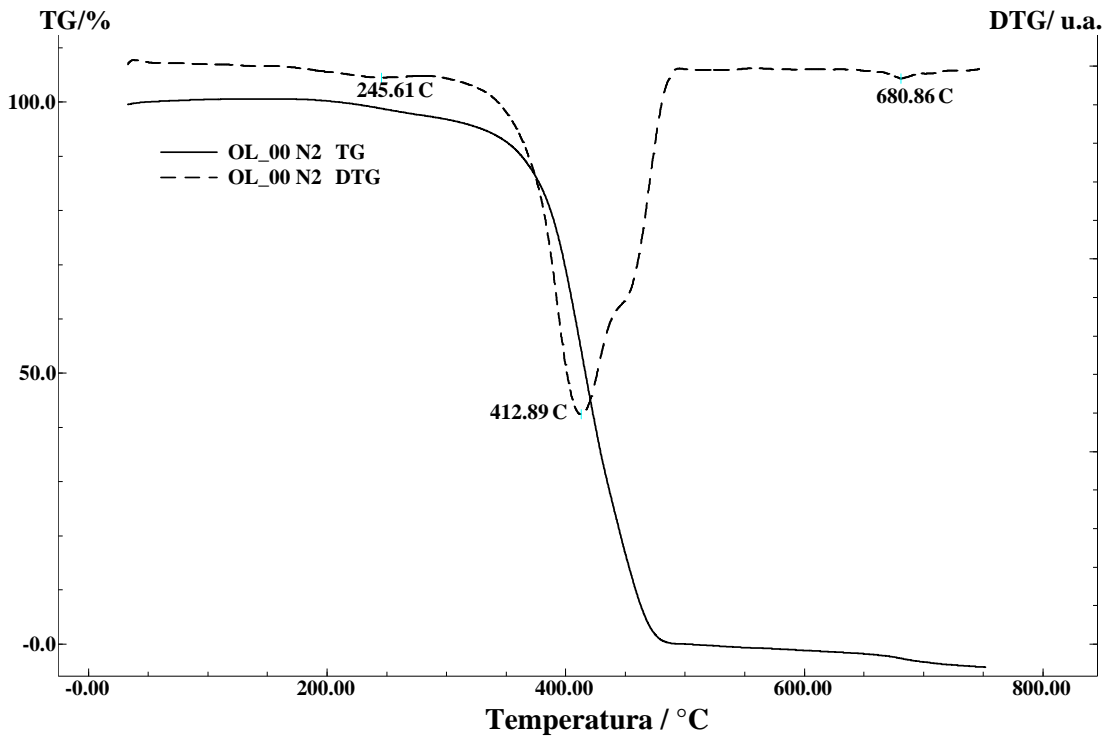


Figura 18 – Curvas TG/DTG do óleo de linhaça natural (OL_00_N2) sob atmosfera dinâmica de nitrogênio (fluxo 100 mL min⁻¹), razão de aquecimento 10 °C min⁻¹, temperatura ambiente a 750 °C.

Observa-se por meio das curvas TG e DTG da Figura 18 que a decomposição do óleo inicia-se aproximadamente em 164 °C ocorrendo em três etapas no intervalo de temperatura entre 160 °C e 750 °C.

No primeiro estágio de decomposição (164,3 °C e 282,1 °C) a perda de 2,1 % da massa ocorre lentamente devido à volatilização de moléculas de baixa massa molar. A curva DTG mostra pico alargado nesta faixa de temperatura posicionado em 245,6 °C. No segundo estágio (282,1 °C e 495,2 °C), há a perda de 93,1 % (massa) que é mais rápida e apresenta pico intenso na curva DTG com máximo em 412,9 °C. No terceiro estágio da decomposição,

4,7 % da massa se decompõe lentamente e está atribuída a volatilização de produtos resultantes da polimerização térmica.

A Figura 19 registra a decomposição do óleo de linhaça em atmosfera oxidante (ar sintético) que é precedida pelo aumento de massa até aproximadamente 155 °C. Neste intervalo há incremento de 2,0 % da massa inicial da amostra o que equivale a 0,06 mol de oxigênio molecular adsorvido (AO₂) na matriz. Esta reação corresponde a etapa de iniciação e de propagação de reações envolvidas nos mecanismos de auto-oxidação. A curva DTG mostra três picos evidentes posicionados em 329,7 °C, 413,7 °C e 505,7 °C. O segundo pico (413,7 °C) é comum para as duas atmosferas sendo característica da decomposição do óleo.

A decomposição oxidativa do óleo de linhaça pode ser visualizada por meio da curva TG/DTG da Figura 19. Ela ocorre em três estágios no intervalo entre 189 °C e 550,2 °C. A massa residual de 3,5 % (massa) foi registrada no final da análise. Os dados destas curvas estão mostrados na Tabela 7 (p. 49).

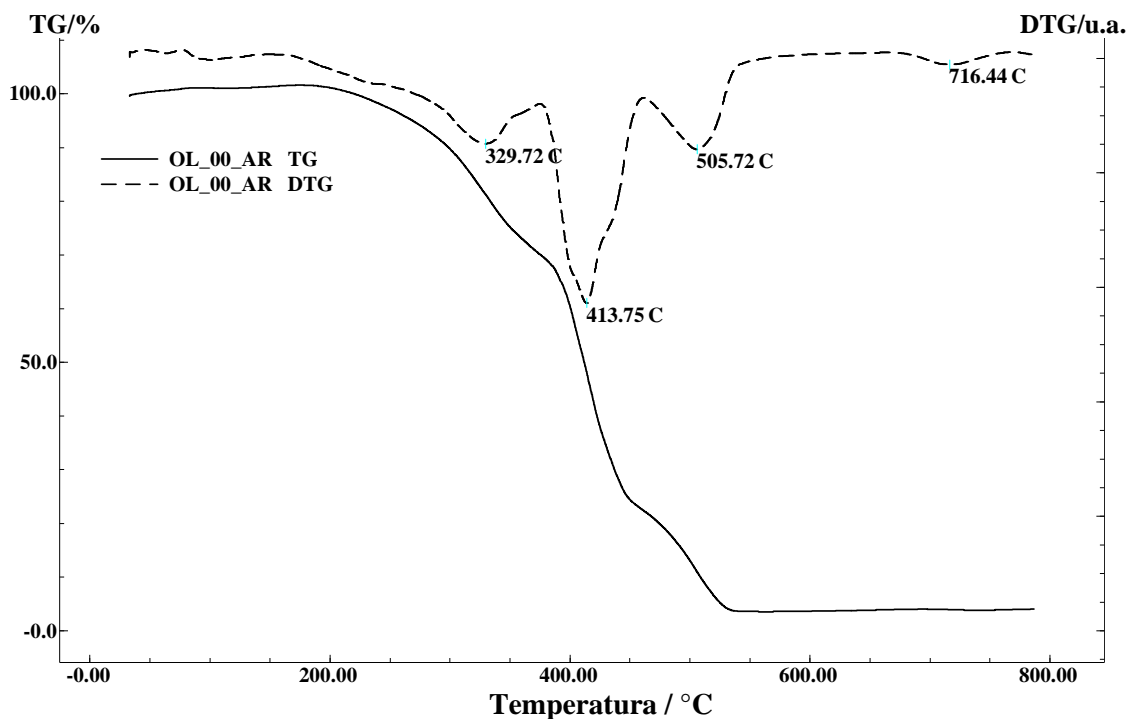


Figura 19 – Curvas TG/ DTG do óleo de linhaça natural (OL_00_AR) sob atmosfera dinâmica de ar sintético (fluxo 100 mL min⁻¹), razão de aquecimento de 5 °C min⁻¹ da temperatura ambiente a 550 °C, e 20 °C min⁻¹ de 550 °C a 750 °C.

TABELA 7

Dados das curvas TG e DTG do óleo de linhaça natural sob atmosfera dinâmica de nitrogênio e de ar sintético

Identificação	Estágio	Temp / °C	$\Delta T / ^\circ C$	DTG / °C	$\Delta m / \%$
OL_00_N2	1°	164,3 – 282,1	117,8	245,6	2,1
	2°	282,1 – 495,2	213,3	412,9	93,1
	3°	495,2 – 750,3	255,1	680,9	4,7
	Resíduo				0,0
OL_00_AR	AO2	33,3 – 173,7	140,4	**	+2,04
	1°	188,9 – 375,1	186,2	329,7	-31,5
	2°	373,7 – 461,1	86,1	413,8	-47,7
	3°	461,1 – 550,2	89,1	505,7	-19,1
	Resíduo				3,5

AO2 – Adsorção de oxigênio molecular

É importante ressaltar o pico da DTG posicionado em 716,4 °C (Figura 19, p. 48) evidenciando a ocorrência de reações em temperaturas acima de 500 °C. A Figura 20 mostra a ampliação da curva TG acima de 550 °C onde são observadas as variações na massa da amostra, caracterizando a presença de produtos remanescentes do processo térmico com potencialidades para reagir com o oxigênio molecular por meio de reações características das etapas de iniciação e propagação da auto-oxidação que continuam a ocorrer na amostra.

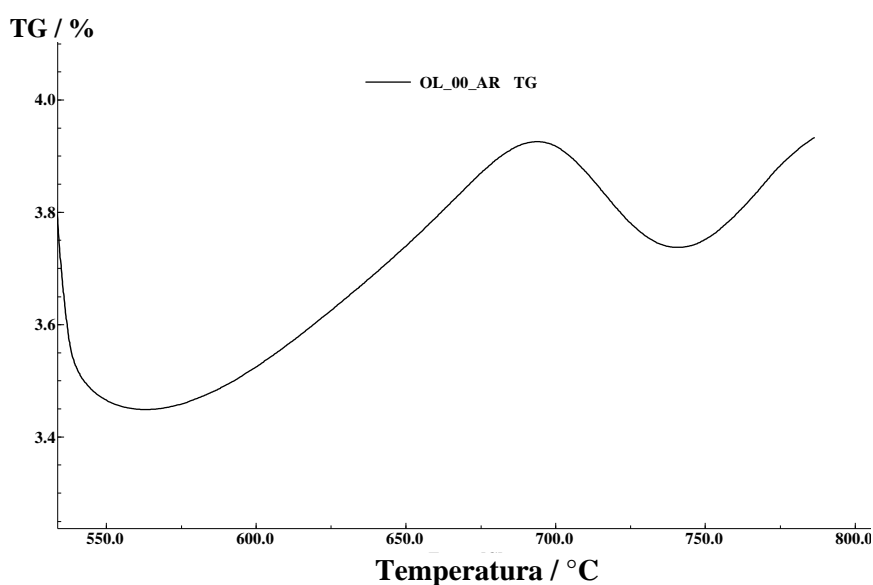


Figura 20 – Ampliação da curva TG, acima de 550 °C, do óleo de linhaça natural sob atmosfera de ar sintético (fluxo 100 mL min⁻¹), razão de aquecimento de 5 °C min⁻¹ da temperatura ambiente a 550 °C, e 20 °C min⁻¹ de 550 °C a 750 °C.

As amostras de óleo de linhaça, envelhecidas conforme metodologia apresentada no Capítulo 3 (p. 32) foram submetidas à análise térmica em atmosfera dinâmica de nitrogênio e ar sintético obtendo as curvas termogravimétricas mostradas nas Figuras 21(p. 51) e 22 (p.54).

A Figura 21 (p. 51) mostra as curvas TG, DTG e DTA registradas durante a decomposição térmica dos filmes envelhecidos do óleo de linhaça em atmosfera dinâmica de ar sintético cujos dados estão apresentados na Tabela 8 (p. 52). As curvas TG dos filmes envelhecidos do óleo de linhaça apresentam aspectos semelhantes variando a quantidade de amostra decomposta ($\Delta m / \%$) em cada etapa identificada (Tabela 8, p. 52). Os picos da DTG (Figura 21 b, p. 51) se posicionam em faixas de temperaturas equivalentes variando a área total sob a curva, estando de acordo com a variação da massa decomposta em cada etapa.

As curvas TG da Figura 21.a (p. 51) mostram que as etapas de decomposição dos filmes envelhecidos do óleo de linhaça são precedidas pelo aumento na massa das amostras atribuído à reação com oxigênio molecular (AO_2). Este fenômeno está relacionado com a potencialidade da matriz, em processo de cura, para formação de radicais livres e com a presença de espécies reativas no meio reacional capazes de propagar o processo de oxidação. As amostras OL_01_AR e OL_03_AR foram as que absorveram maior quantidade de oxigênio molecular e a amostra OL_04_AR começou a se decompor ao iniciar o aquecimento da amostra, sem reagir com o gás.

No segundo estágio de decomposição dos filmes envelhecidos do óleo de linhaça, compreendido no intervalo de 360 °C e 470 °C ocorre degradação superior que 50 % da massa inicial da amostra. O resíduo gerado no final da análise varia de 3,5 % a 4,6 % (em massa), exceto para amostra OL_04_AR que se decompôs totalmente.

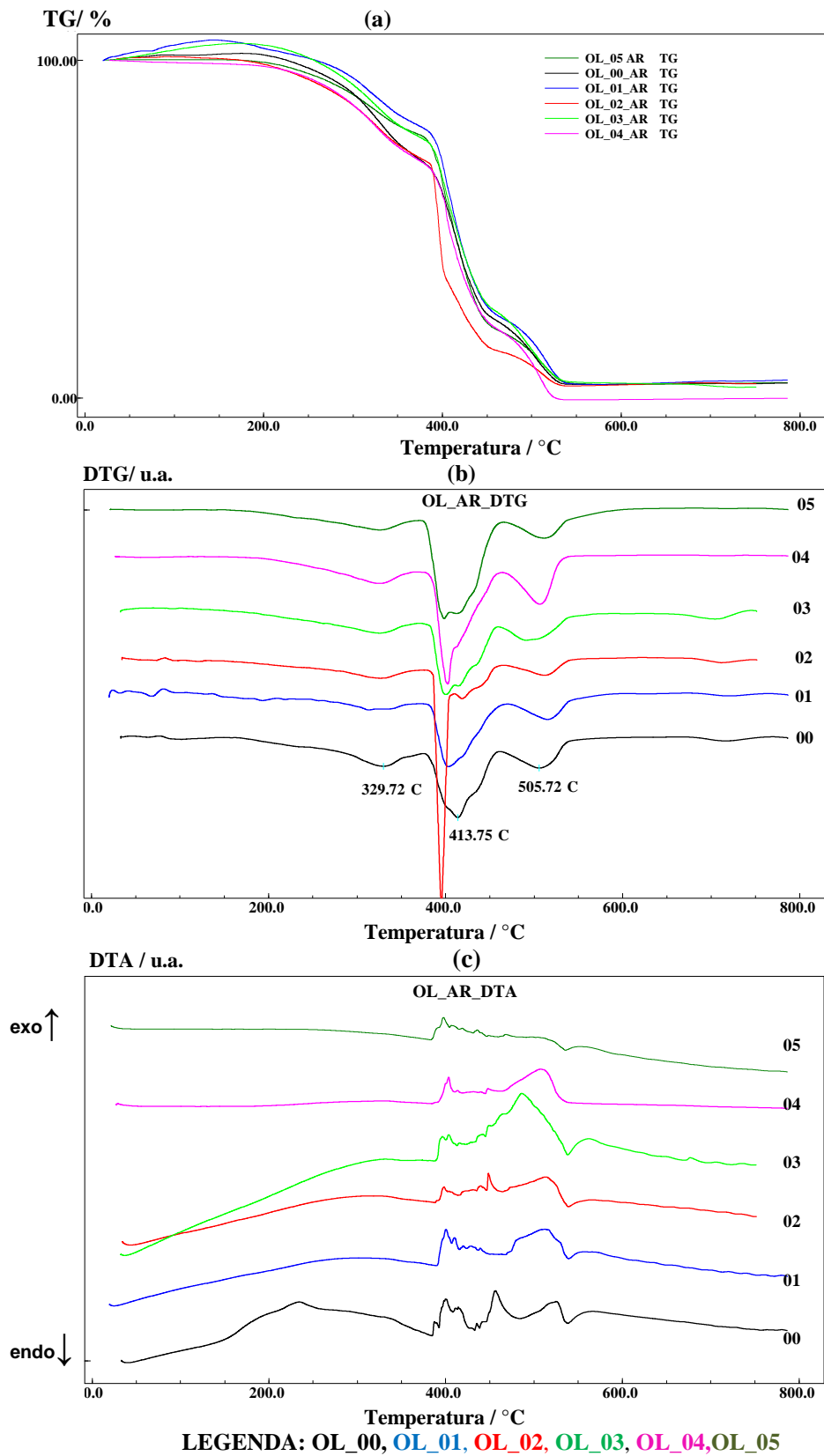


Figura 21 – Curvas TG (a), DTG (b) e DTA (c) dos filmes do óleo de linhaça, em atmosfera dinâmica de ar sintético (fluxo 100 mL min^{-1}), razão de aquecimento de 5 °C min^{-1} , temperatura ambiente a 550 °C , e 20 °C min^{-1} de 550 °C a 750 °C .

Os dados registrados na Tabela 8 mostram que as variações de massa ($\Delta m / \%$) e de temperatura ($\Delta T / ^\circ\text{C}$), em cada estágio da decomposição dos filmes do óleo de linhaça, são aleatórias, impossibilitando a correlação desses dados com o tempo de envelhecimento.

Tabela 8

Dados das curvas TG e DTG do óleo de linhaça em atmosfera dinâmica de ar sintético (fluxo 100 mL min^{-1}), razão de aquecimento de $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ da temperatura ambiente a $550 \text{ }^\circ\text{C}$, e $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ de $550 \text{ }^\circ\text{C}$ a $750 \text{ }^\circ\text{C}$.

Amostra	Estágio	Temp / $^\circ\text{C}$	$\Delta T / ^\circ\text{C}$	DTG / $^\circ\text{C}$	$\Delta m / \%$
OL_00_AR	AO2 ^(a)	33,3 – 173,7	33,6	**	+2,0
	1°	173,7 – 375,1	301,9	329,7	-31,6
	2°	375,0 – 461,1	86,1	413,8	-47,7
	3°	461,0 – 545,8	84,9	505,7	-18,8
	Resíduo				3,5
OL_01_AR	AO2	20,0 – 140,3	120,3	**	+ 5,96
	1°	140,3 – 373,9	233,6	314,0	-25,4
	2°	375,0 – 471,3	96,3	404,0	-57,5
	3°	471,3 – 553,0	81,7	514,9	-19,0
	Resíduo				3,9
OL_02_AR	AO2	34,5 – 89,5	53,8	**	+ 1,0
	1°	89,5 – 376,2	286,7	326,4	- 30,2
	2°	376,2 – 464,0	87,8	395,2 ^(b)	-57,2
	3°	464,0 – 554,6	90,6	512,2	-10,2
	Resíduo				3,6
OL_03_AR	AO2	32,9 – 171,7	138,8	**	+ 5,0
	1°	171,7 – 371,8	200,1	325,7	- 27,3
	2°	371,8 – 459,5	87,7	400,5 ^(b)	- 52,0
	3°	459,5 – 547,2	87,7	491,6	- 21,0
	Resíduo				4,6
OL_04_AR	AO2	**	**	**	**
	1°	28,7 – 368,5	339,8	326,0	- 28,7
	2°	368,5 – 463,2	94,7	402,4	- 51,3
	3°	463,2 – 546,5	83,3	506,7	- 20,6
	Resíduo				0,0
OL_05_AR	AO2	26,0 – 49,0	**	**	0,1
	1°	26,3 – 367,7	341,4	325,6	- 21,4
	2°	367,7 – 464,8	97,1	398,3	- 59,0
	3°	464,8 – 552,4	87,6	511,3	- 15,5
	Resíduo				3,6

^(a) AO2 – Região que antecede a decomposição referente à reação com O_2

Nas curvas DTA dos filmes do óleo de linhaça (Figura 21 c, p. 51) são identificados eventos exotérmicos em três faixas distintas de temperatura, equivalentes aos estágios de decomposição registrados nas curvas TG (Figura 21 a, p. 51). A segunda região da curva DTA, compreendida entre 380 °C e 480 °C é caracterizada pela ocorrência de vários eventos exotérmicos consecutivos, que tendem a se unificar nas amostras mais envelhecidas. Além disto, os dados da Tabela 9 mostram que o calor liberado neste estágio diminui com tempo de envelhecimento sendo atribuído ao estado de oxidação avançado das amostras.

Tabela 9

Dados da curva DTA dos filmes do óleo de linhaça, atmosfera dinâmica de ar sintético (fluxo 100 mL min⁻¹), razão de aquecimento de 5 °C min⁻¹ da temperatura ambiente a 550 °C e 20 °C min⁻¹ de 550 °C a 750 °C.

Amostra	Estágio	Temp / °C	ΔT / °C	Calor/ kJ g ⁻¹	Classificação
OL_00_AR	1°	44,0 – 384,0	340,0	21,7	Exotérmico
	2°	380,0 – 483,6	103,6	3,3	Exotérmico
	3°	483,6 – 756,0	272,4	2,6	Exotérmico
OL_01_AR	1°	27,0 – 389,4	362,4	18,0	Exotérmico
	2°	388,6 – 466,6	78,0	3,8	Exotérmico
	3°	466,6 – 771,0	304,4	5,9	Exotérmico
OL_02_AR	1°	45,4 – 388,2	342,8	12,7	Exotérmico
	2°	388,2 – 464,7	76,5	1,9	Exotérmico
	3°	464,7 – 748,5	283,8	4,4	Exotérmico
OL_03_AR	1°	45,4 – 387,0	341,6	14,4	Exotérmico
	2°	388,8 – 468,0	79,2	1,6	Exotérmico
	3°	468,0 – 751,0	283,0	5,0	Exotérmico
OL_04_AR	1°	166,6 – 384,4	217,8	1,0	Exotérmico
	2°	384,4 – 463,4	79,0	1,5	Exotérmico
	3°	463,4 – 750,0	286,6	2,9	Exotérmico
OL_05_AR	1°	42,7 – 381,8	339,1	2,7	Exotérmico
	2°	381,8 – 460,3	78,5	1,3	Exotérmico
	3°	460,3 – 750,0	289,7	1,0	Exotérmico

A decomposição térmica, em atmosfera inerte, dos filmes envelhecidos do óleo de linhaça está ilustrada nas curvas da Figura 22 (p. 54) e os dados referentes a elas estão apresentados na Tabela 10 (p. 55).

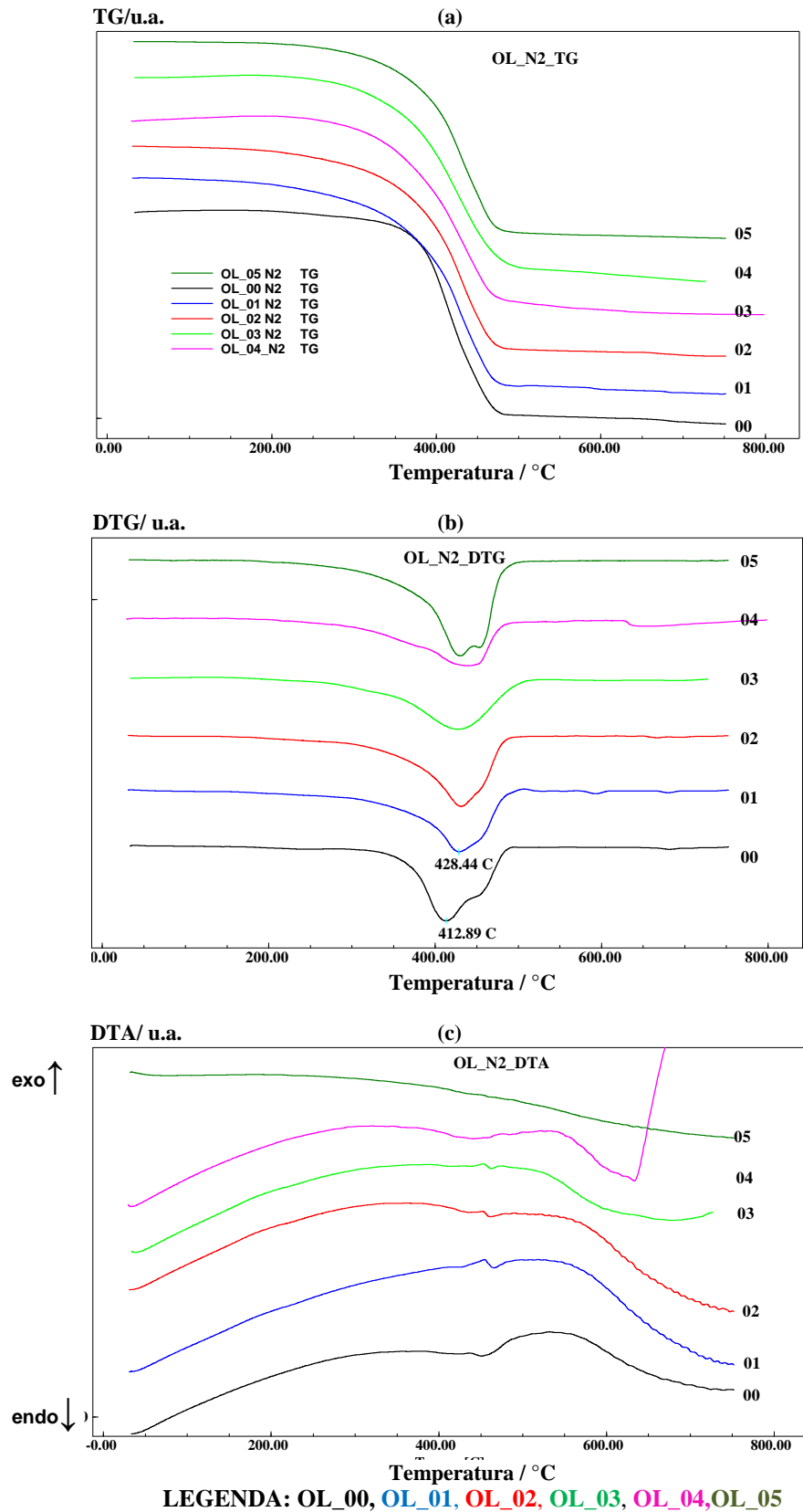


Figura 22 – Curvas TG (a), DTG (b) e DTA (c) dos filmes do óleo de linhaça, obtidas em atmosfera dinâmica de nitrogênio (fluxo 100 mL min⁻¹), razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹, temperatura ambiente a 750 °C.

Por meio das curvas TG (Figura 22 a, p. 54), observa-se que a decomposição térmica ocorre em apenas uma etapa até aproximadamente 500 °C. Nesta faixa de temperatura, a decomposição é superior a 90 % da massa inicial por meio de mecanismos consecutivos e sobrepostos (curvas DTG da Figura 22 b p. 54). Observa-se que a amostra natural inicia sua decomposição em temperatura superior à das amostras envelhecidas, porém, o máximo da curva DTG se posiciona em temperatura menor que as demais.

É importante ressaltar que as amostras mais envelhecidas (oxidadas), OL_04_N2 e OL_05_N2 apresentam resíduo igual a 2,6 % e 4,1 % (em massa) enquanto que as demais se decompõem totalmente no intervalo de temperatura de análise. O resíduo está relacionado com o grau de reticulação e oxidação na matriz (RUDNIK *et al.*, 2001) e com o teor de material orgânico termicamente estável produzido durante a cura da amostra (Tabela 10).

Tabela 10

Dados das curvas TG e DTG do óleo de linhaça em atmosfera dinâmica de nitrogênio (fluxo 100 mL min⁻¹), razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹, da temperatura ambiente a 750 °C.

Amostra	Estágio	Temp / °C	ΔT/ °C	DTG/ °C	Δm/ %
OL_00_N2	1°	164,3 – 282,1	117,8	245,6	-3,1
	2°	282,1 – 495,2	213,3	412,9	-94,1
	3°	495,2 – 750,3	255,1	68,9	-4,7
	Resíduo				-
OL_01_N2	1°	66,0 – 551,0	485,0	428,4	- 95,9
	2°	515,0 – 750,5	235,5	679,5	- 4,1
	Resíduo				-
OL_02_N2	1°	66,0 – 519,4	453,4	431,1	- 96,9
	2°	519,4 – 751,7	231,1	666,8	-3,1
	Resíduo				-
OL_03_N2	1°	195,8 – 531,3	335,5	427,3	-95,4
	2°	531,3 – 725,8	194,5	689,1	-4,6
	Resíduo				-
OL_04_N2	1°	196,5 – 519,9	323,4	438,8	-92,0
	2°	519,9 – 798,3	278,4	662,8	-5,42
	Resíduo				2,6
OL_05_N2	1°	168,9 – 509,9	341,0	438,8	-93,5
	2°	509,9 – 751,3	241,4	**	2,4
	Resíduo				4,1

A Figura 22 c (p. 54) apresenta as curvas DTA obtidas em atmosfera dinâmica de nitrogênio dos filmes envelhecidos do óleo de linhaça. Por meio destas curvas observa-se a ocorrência de eventos exotérmicos suaves, provenientes da decomposição térmica das amostras, ocorrendo em intervalos de temperatura definidos pelas curvas DTG (Figura 22 b, p. 54). Os dados obtidos destas curvas, apresentados na Tabela 11, mostram que o calor liberado na decomposição dos filmes envelhecidos do óleo de linhaça é menor que o calor liberado na decomposição do óleo de linhaça natural, corroborando com o estado avançado de oxidação da amostra. Porém, as variações também ocorrem de modo aleatório devido à complexidade da matriz e dos mecanismos ocorridos durante a secagem, impossibilitando uma correlação destes dados com o tempo de envelhecimento.

Tabela 11

Dados das curvas DTA dos filmes do óleo de linhaça, em atmosfera dinâmica de nitrogênio (fluxo 100 mL min⁻¹), razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹, da temperatura ambiente a 750 °C.

Amostra	Estágio	Temp / °C	ΔT / °C	Calor / kJ g ⁻¹	Classificação
OL_00_N2	1°	42,0 – 423,1	381,0	12,10	Exotérmico
	2°	428,9 – 449,6	20,7	0,04	Exotérmico
	3°	451,5 – 722,3	270,8	8,97	Exotérmico
OL_01_N2	1°	35,5 – 425,5	390,0	7,9	Exotérmico
	2°	425,5 – 465,6	40,1	0,28	Exotérmico
	3°	465,6 – 748,5	283,1	7,3	Exotérmico
OL_02_N2	1°	36,3 – 435,3	399,0	13,9	Exotérmico
	2°	435,3 – 461,5	26,2	0,10	Exotérmico
	3°	461,5 – 743,5	282,0	7,3	Exotérmico
OL_03_N2	1°	38,6 – 411,5	372,9	10,5	Exotérmico
	2°	411,5 – 462,5	51,0	0,12	Exotérmico
	3°	462,8 – 633,6	170,8	2,8	Exotérmico
OL_04_N2	1°	35,1 – 441,3	406,2	19,4	Exotérmico
	2°	441,3 – 485,7	44,4	0,04	Exotérmico
	3°	486,4 – 633,6	147,2	2,8	Exotérmico
OL_05_N2	1°	59,8 – 432,1	372,3	2,4	Exotérmico
	2°	432,2 – 476,9	44,7	0,01	Exotérmico
	3°	475,4 – 620,1	144,7	0,02	Exotérmico

As curvas de DSC foram obtidas no intervalo de temperatura entre 25 °C a 500 °C (Figura 23 a) em atmosfera dinâmica de nitrogênio, e no intervalo de temperaturas entre -100 °C a 250 °C (Figura 23 (b)) em atmosfera dinâmica de hélio. Observa-se na Figura 23 (a) eventos exotérmicos com um pico evidente em torno de 400 °C, atribuído à decomposição da amostra, estando de acordo com registro nas curvas TG e DTG da Figura 22 (p. 54). Estes picos diminuem com o tempo de envelhecimento e estão de acordo com os dados obtidos nas curvas DTA apresentados na Tabela 11 (p. 56).

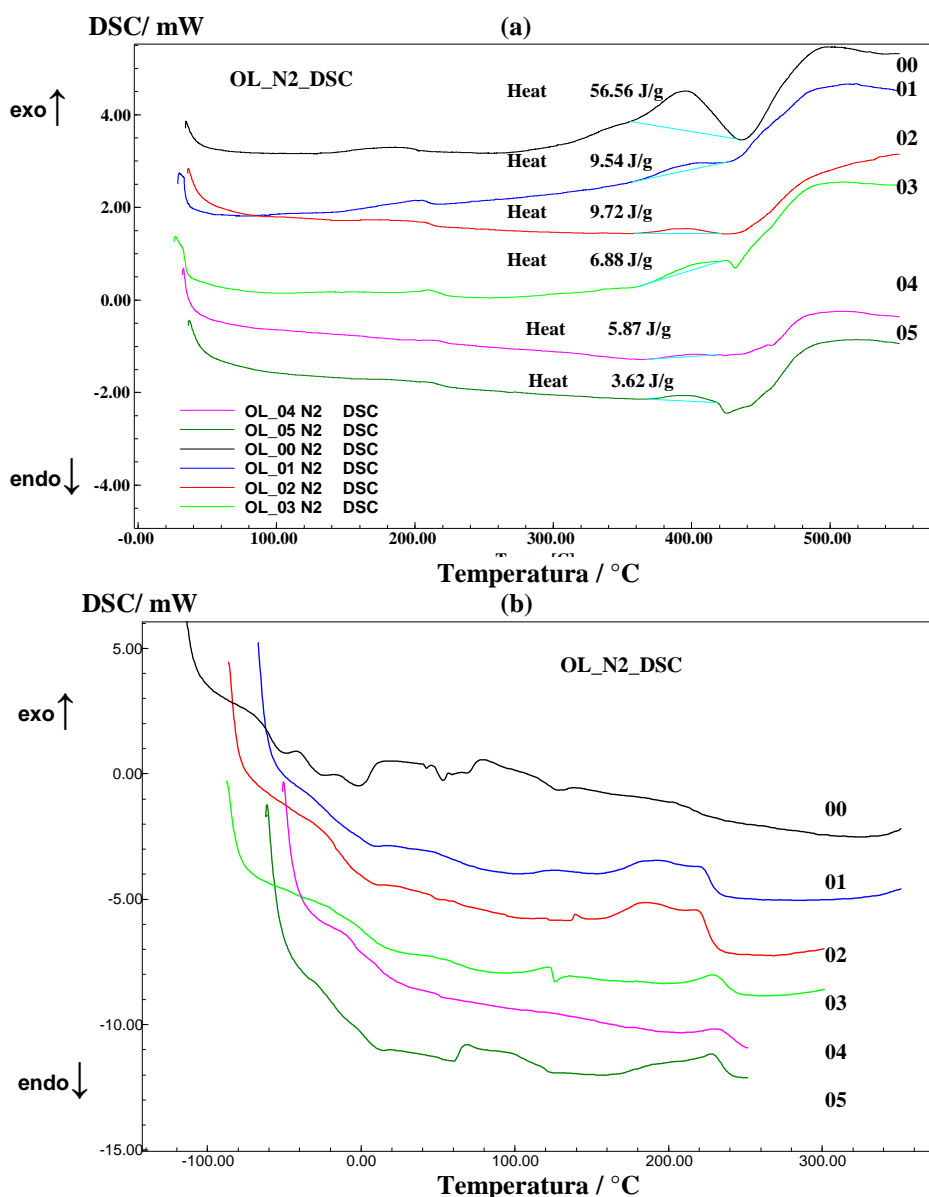


Figura 23 – Curvas DSC dos filmes do óleo de linhaça, em (a) atmosfera dinâmica de nitrogênio (faixa de temperatura 25 °C a 500 °C) e (b) atmosfera dinâmica de hélio (faixa de temperatura -100 °C a 250 °C), fluxo de 50 mL min⁻¹ e razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

Nas curvas DSC da Figura 23.b (p. 57), não são identificados os picos referentes à fusão ou à cristalização da amostra na sequência de eventos endotérmicos e exotérmicos. Pode-se confirmar a ocorrência simultânea de várias transições em pontos aleatórios da matriz.

5.3 – ESTUDO CINÉTICO

O estudo cinético da decomposição térmica, em atmosfera de nitrogênio, do óleo de linhaça natural e dos seus filmes envelhecidos foi realizado com a aplicação dos modelos apresentados na Tabela 26 (p. 141). Dos modelos utilizados, apenas o Coats e Redfern (método das integrais) apresentou coeficiente de correlação (R^2) maior que 0,900 para todas as amostras.

Os parâmetros cinéticos obtidos pelo modelo citado estão apresentados na Tabela 12. Eles revelam que o mecanismo da reação de decomposição do óleo de linhaça apresenta ordem de reação (N) igual a 1 (um) e pode ser descrita pela função D3 (Equação de Jander) apresentada no Anexo (p. 137). De acordo com esta função, a etapa determinante para velocidade de decomposição é a de difusão tridimensional (D3) da matriz orgânica.

Tabela 12

Parâmetros cinéticos do óleo de linhaça e dos filmes envelhecidos obtidos pelo método de Coats e Redfern a partir da TG, em atmosfera de nitrogênio

Amostra	Etapas	N	Modelo de reação	E_a /kJ mol ⁻¹	A	R^2
OL_00_N2	1 ^a e 2 ^a	1	D3	213,1	$2,7 \times 10^{11}$	0,999
OL_01_N2	1 ^a	1	D3	101,3	$1,7 \times 10^3$	0,978
OL_02_N2	1 ^a	1	D3	117,3	$2,8 \times 10^4$	0,984
OL_03_N2	1 ^a	1	D3	128,3	$1,3 \times 10^5$	0,998
OL_04_N2	1 ^a	1	D3	131,1	$2,0 \times 10^5$	0,993
OL_05_N2	1 ^a	1	D3	138,9	$7,7 \times 10^5$	0,988

Os elevados valores dos parâmetros cinéticos, energia de ativação (E_a) e do fator pré-exponencial (A), para a amostra natural (OL_00_N2), indicam que o aumento da temperatura acelera a polimerização, em detrimento da degradação térmica, de acordo com o registro da curva TG (Figura 23, p. 57), que mostra o início da decomposição da amostra natural em temperatura mais elevada (*onset* 390 °C) que os filmes envelhecidos. Considerando os valores da energia de ativação (E_a) e do fator pré-exponencial (A) para a amostra natural (OL_00_N2), a decomposição do material produzido durante o aquecimento requer maior quantidade de energia (KOK & ACAR, 2006) o que provoca um aumento significativo na variação da entropia (ΔS) do sistema, refletindo no valor do fator pré-exponencial (A).

De acordo com os dados listados na Tabela 12 (p. 58) observa-se que os parâmetros cinéticos (E_a e A) dos filmes envelhecidos do óleo de linhaça, em relação à amostra de óleo de linhaça natural, apresentam queda significativa. Porém, ao comparar estes valores entre as amostras envelhecidas, nota-se o aumento gradativo dos mesmos. Estas variações estão relacionadas à reticulação da matriz na etapa de cura, ao aumento do número de ligações formadas durante o processo, o que provoca encurtamento destas ligações cruzadas, e à organização estrutural relativa no sistema, dificultando a decomposição do material polimerizado.

5.4 – ESPECTROMETRIA DE VIDA MÉDIA DE PÓSITRON (EVMP)

Os dados EVMP do óleo de linhaça natural e dos filmes envelhecidos deste óleo estão apresentados na Tabela 13 (p. 60).

As alterações nos valores dos parâmetros, Raio (R), Volume Livre (VL) e Fração de Volume Livre (FVL), obtidos na análise EVMP estão relacionados com as modificações estruturais ocorridas na matriz do óleo de linhaça devido à auto-oxidação.

Tabela 13

Parâmetros EVMP, medidos a 21 °C, para as amostras de óleo de linhaça, a partir da análise dos espectros com τ_2 livre.

AMOSTRA	τ_3 / ps	dp	I3/ %	dp	χ^2	Raio / Å	Volume/Å ³	FVL
OL_00	2,7	0,027	37,9	1,250	1,023	3,43 +/-0,02	169,2 +/- 2,8	103,2
OL_01	2,3	0,028	23,5	0,620	1,019	3,12 +/-0,02	127,3 +/- 2,6	54,4
OL_02	2,3	0,030	23,9	1,170	0,983	3,14 +/-0,03	130,6 +/- 2,8	56,0
OL_03	2,3	0,029	23,9	0,810	1,029	3,18 +/-0,02	134,5 +/- 2,9	57,0
OL_04	2,1	0,027	20,4	0,600	1,018	2,89 +/-0,04	101,6 +/- 3,1	42,0
OL_05	2,1	0,048	14,1	0,590	1,023	2,92 +/-0,02	104,5 +/- 4,1	29,3

Conforme apresentado no Capítulo 1 (p. 1), o mecanismo de secagem de tintas contendo óleo de linhaça envolve uma série de reações consecutivas, principalmente as reações de oxidação. Durante este processo ocorre a formação de ligações cruzadas, envolvendo principalmente átomos de oxigênio, a reticulação do sistema e a formação de redes poliméricas tridimensionais. A presença de átomos de oxigênio na estrutura reticulada aumenta a densidade eletrônica do meio propiciando as reações de aniquilamento “*pick-off*” das espécies positrônicas, reduzindo o tempo de vida destas espécies (τ_3) e a intensidade de formação (I3) do orto-positrônio no meio reacional (SHANTAROVICH *et al.*, 2003).

Durante as etapas de formação da rede polimérica, há o encurtamento das ligações formadas, reduzindo o espaço entre as cadeias moleculares (CHEN *et al.*, 2003). Por consequência, observa-se a redução nos espaços intersticiais na matriz. Estas alterações, ocorridas na matriz, afetam os parâmetros EVMP, reduzindo os valores do Raio (R) e do volume livre (VL) dos “buracos” existentes na rede polimérica, que estão diretamente relacionados com o tempo de vida (τ_3) do positrônio. O comportamento dos dados obtidos pela técnica EVMP, listados na Tabela 13 (p.59), corrobora com os parâmetros cinéticos apresentados e discutidos no item 5.3 (p.58-9) confirmando a ocorrência de mudanças estruturais na matriz orgânica.

CAPÍTULO 6

ANÁLISE DA TINTA A ÓLEO CONTENDO DIÓXIDO DE TITÂNIO E DE SEUS FILMES ENVELHECIDOS

Os filmes da tinta a óleo branca, contendo dióxido de titânio, natural (Ti_00) e envelhecidos (Ti_01, Ti_02, Ti_03, Ti_04 e Ti_05) foram submetidos às técnicas de Espectrometria de FTIR, Análise Térmica (TG, DTG, DSC e DTA) e EVMP visando compreender o comportamento do óleo de linhaça no sistema contendo o pigmento branco de TiO₂. Os parâmetros cinéticos foram determinados pelo modelo de Coats e Redfern pelo método das integrais utilizando os dados de TG em atmosfera dinâmica de nitrogênio.

6.1 – ESPECTROMETRIA DE FTIR

Os espectros de absorção, da tinta a óleo branco de titânio natural, de seus filmes envelhecidos e a ampliação das bandas de absorção do grupo carbonila (C=O) estão mostradas na Figura 24 (p. 62).

Nos espectros das amostras envelhecidas observa-se, em relação ao espectro da amostra natural Zn_00, a supressão da banda posicionada em 3010 cm⁻¹, atribuída às reações envolvendo as insaturações dos ácidos graxos constituintes das moléculas do triacilgliceróis. Além disto, verifica-se um alargamento e um deslocamento do máximo da banda de absorção da carbonila para frequências maiores que 1740 cm⁻¹. Meilunas *et al.* (1990) atribuem o alargamento das bandas de absorção do grupo C=O à presença dos grupos perácidos, anidridos e lactonas provenientes do processo de oxidação. Adams (1967) atribui o deslocamento desta banda, para frequências mais elevadas, à deformação ocorrida pela coordenação da carbonila ao metal. As duas proposições justificam as ocorrências

evidenciadas nos espectros, pois durante o processo de oxidação e polimerização há formação de compostos oxigenados e de complexos organometálicos favorecida pela interação pigmento- *médium*.

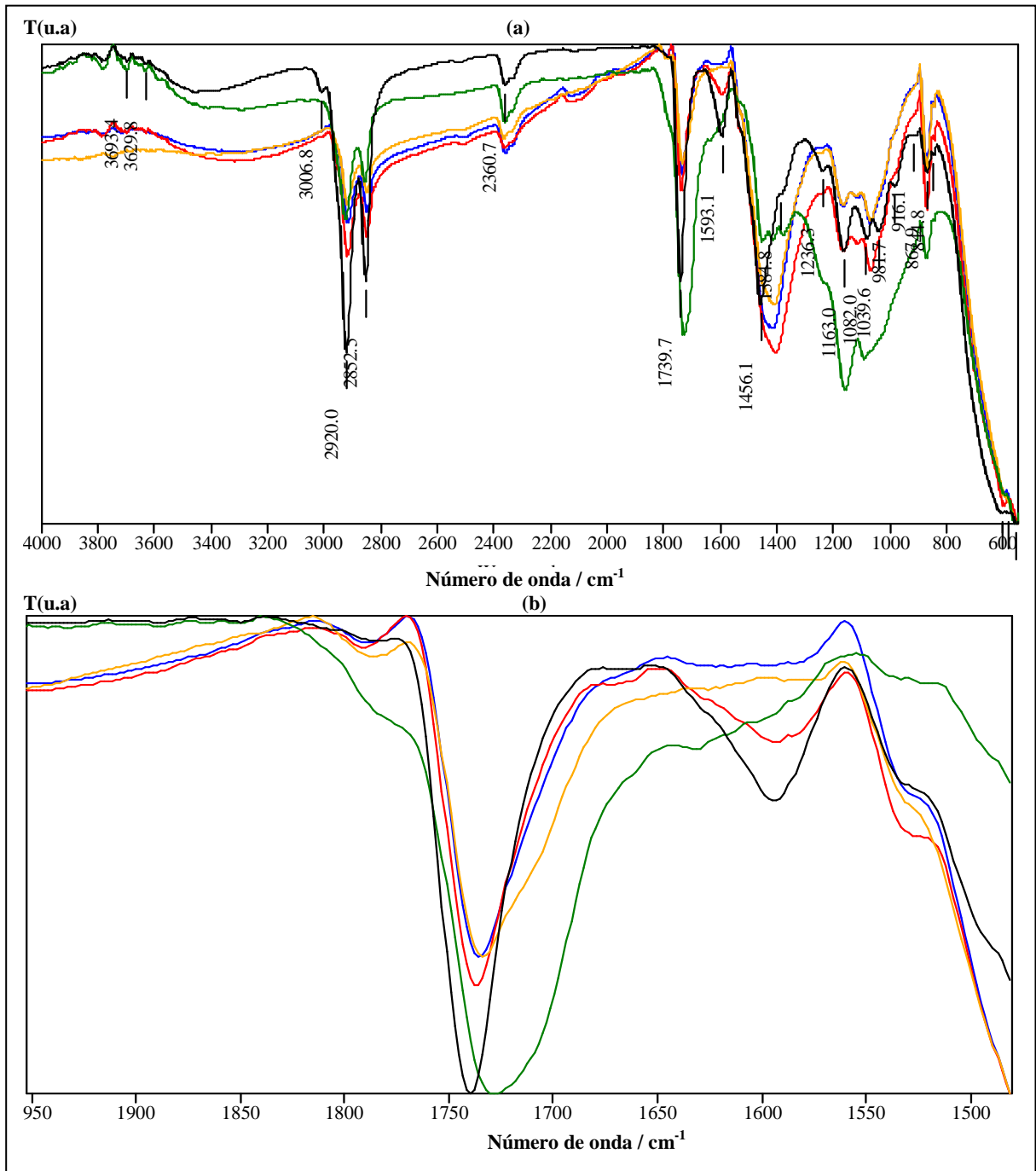


Figura 24 – Sobreposição dos espectros no Infravermelho da tinta a óleo branco de Titânio (a) **Ti_00**, **Ti_01**, **Ti_02**, **Ti_03**, **Ti_04** e (b) estiramento C=O. Faixa de 4000 a 550 cm⁻¹, resolução 4 cm⁻¹ em célula de diamante.

6.2 – ANÁLISE TÉRMICA – TG, DTG, DTA E DSC

A termogravimetria (TG) da tinta a óleo natural, branco de zinco, em atmosfera dinâmica de ar sintético (Ti_00_AR) e nitrogênio (Ti_00_N2), estão representadas na Figura 25. A análise das curvas TG e DTG e a determinação dos dados listados na Tabela 14 (p.64) foram realizadas com base em três considerações relevantes. A primeira, é que o resíduo da calcinação da amostra é constituído basicamente de óxidos dos metais presentes na tinta (VALAEV *et al.*, 2008). A segunda consideração refere-se aos trabalhos de Silva *et al.* (2000) e Genestar & Cifre (2002), que atestam o início da decomposição do carbonato de cálcio, em atmosfera inerte, em torno de 550 °C e o término em torno de 800 °C. A terceira define-se as quantidades de resíduo e carbonato iguais a 33,8 % (+/-0,1 %) e 5,4 % em massa, respectivamente, determinadas por meio da metodologia apresentada no Capítulo 3 (p. 32).

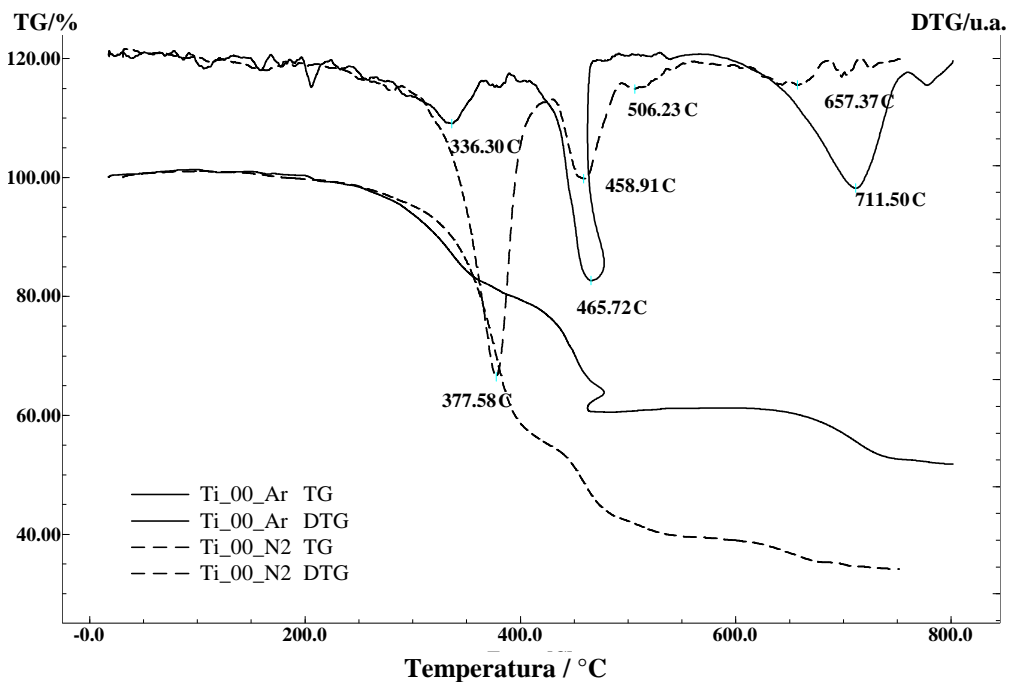


Figura 25 – Curvas TG e DTG da tinta a óleo branco de titânio, sob atmosfera dinâmica de ar sintético (fluxo 100 mL min⁻¹) (—), razão de aquecimento de 5° C min⁻¹, da temperatura ambiente a 550 °C, e 20 °C min⁻¹ de 550 °C a 750 °C; e nitrogênio (fluxo 100 mL min⁻¹) (- - -) razão de aquecimento 10 °C min⁻¹, da temperatura ambiente até 750 °C.

A degradação térmica da tinta Ti_00_AR inicia-se em torno de 105 °C. Em atmosfera oxidante, a degradação ocorre em três etapas conforme dados apresentados na Tabela. 14, sendo mais acentuada no segundo estágio definido entre 399,3 °C e 487,3 °C, com decomposição de 19 % da massa inicial da amostra. Na curva TG (Figura 25, p. 63) obtida em atmosfera de nitrogênio (inerte), observa-se que a decomposição da amostra Ti_00_N2 acontece em, no mínimo, quatro etapas bem definidas na curva DTG. A primeira (175,6 °C e 429,4 °C) ocorre com 45,4 % de perda de massa seguida das etapas onde a perda foi de 12,2 %, 3,1% e 5,4% da massa inicial da amostra.

Tabela 14

Dados das curvas TG e DTG, dos filmes da tinta a óleo branco de titânio, obtidas em atmosfera dinâmica de nitrogênio (fluxo 100 mL min⁻¹), razão de aquecimento 10 °C min⁻¹, da temperatura ambiente até 750 °C.

Amostra	Estágio	Temp/ °C	ΔT / °C	DTG / °C	Δm/ %	MRO/ %
Ti_00_N2	AO2	31,4 – 103,8	71,7	**	+0,86	
	AO2	103,8 – 169,6	72,86	**	-0,86	
	1°	175,6 – 429,4	253,8	377,4	-45,4	
	2°	429,4 – 494,0	64,6	458,4	-12,2	
	3°	494,0 – 559,7	64,6	505,8	-3,1	
	4°	559,7 – 749,0	189,3	657,4	-5,4	0,0
	Resíduo				34,0	0,0
Ti_00_AR	AO2	19,1 – 97,8	78,7	**	+1,1	
	1°	107,6 – 399,3	107,6	336,3	-21,6	
	2°	399,3 – 487,3	88,0	465,7	-18,9	
	3°	538,8 – 801,5	262,7	711,5	-9,5	4,1
	Resíduo				51,8	17,8

AO2 – Absorção de oxigênio molecular.

MRO – Massa Residual Orgânica.

A decomposição térmica da tinta Ti_00_N2 gerou 34 % de resíduo e decomposição de 5,4 % de carbonato. Estes valores são equivalentes aos obtidos na análise gravimétrica indicando que, em atmosfera inerte, a decomposição da amostra é total. Em atmosfera oxidante, obteve-se 51,8 % de resíduo e 9,5 % de carbonato. Estes dados revelam que o aquecimento da amostra na presença de dióxido de titânio gera apreciável quantidade de massa residual orgânica (MRO) termicamente estável que se degrada na faixa de

decomposição do carbonato (4,1 % massa) ou que se mantém no resíduo final (17,8 % massa).

É importante ressaltar que as etapas de decomposição da tinta, em ambas as atmosferas, são precedidas por aumento de massa até aproximadamente 100 °C conforme mostra a Figura 26 e os dados AO2 da Tabela 14 (p.64).

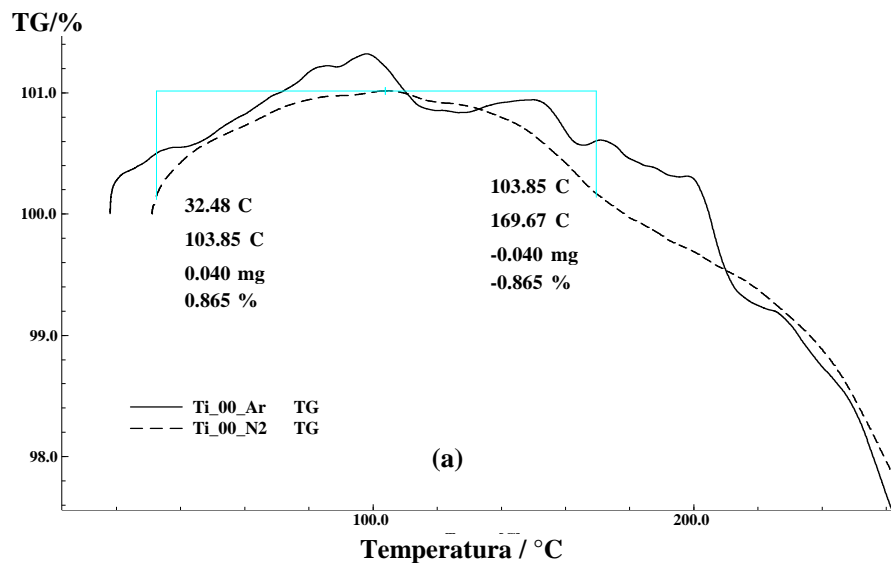


Figura 26 – Ampliação das curvas TG da tinta a óleo branco de titânio natural em atmosfera dinâmica de ar sintético (fluxo 100 mL min⁻¹) (—), razão de aquecimento de 5° C min⁻¹, da temperatura ambiente até 550 °C e 20 °C min⁻¹ de 550 °C até 750 °C; e nitrogênio (fluxo 100 mL min⁻¹) (- - -), razão de aquecimento 10 °C min⁻¹, da temperatura ambiente até 750 °C.

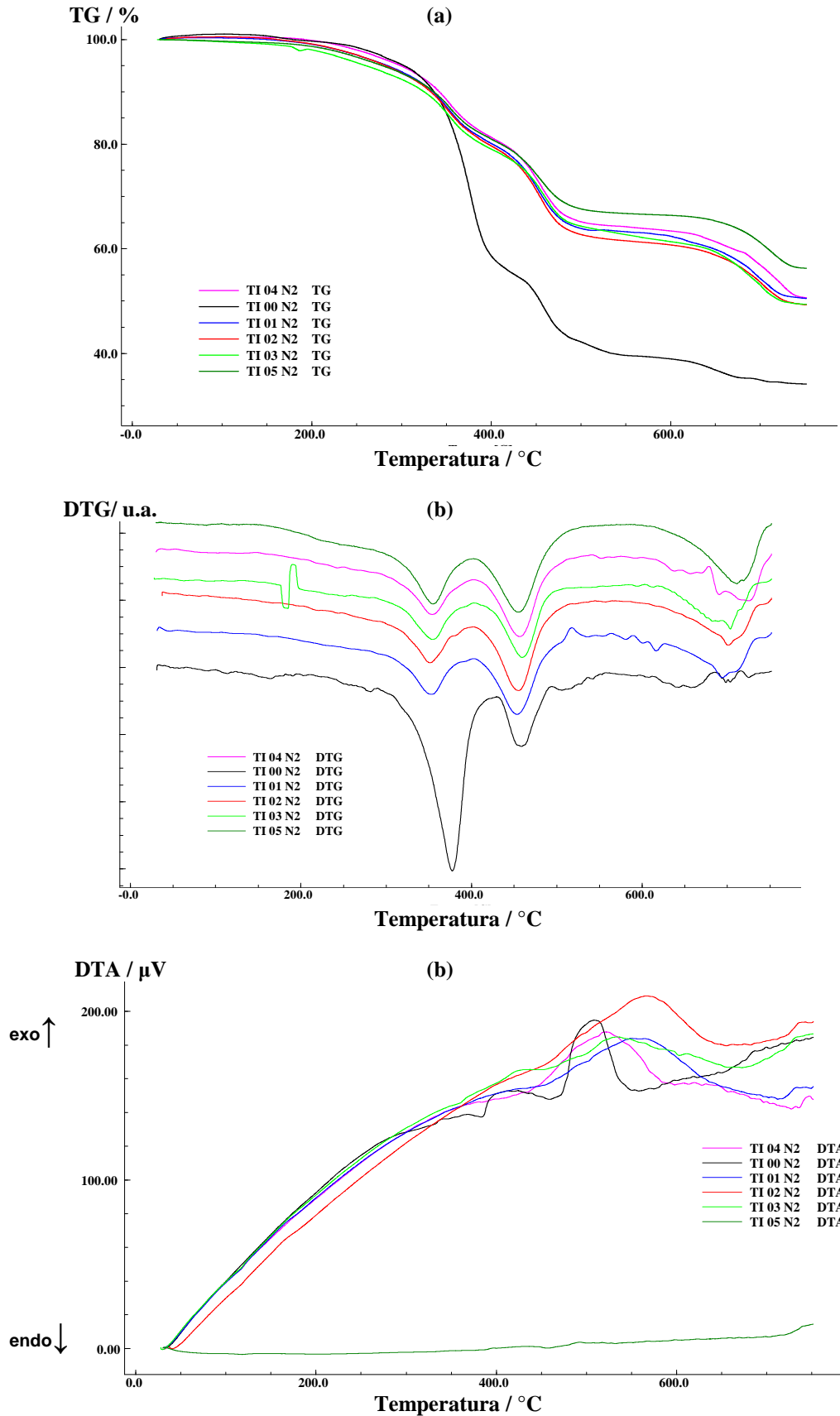
Observam-se, através da Figura 26, oscilações na curva TG obtida em atmosfera dinâmica de ar sintético, até aproximadamente 200 °C. Estas variações sugerem a ocorrência, na superfície do pigmento, da adsorção e desorção de oxigênio molecular ou até mesmo da decomposição de compostos formados na auto-oxidação. Em atmosfera inerte, o incremento foi de 0,86 % (massa) ocorrendo até aproximadamente 100 °C. No intervalo de 100 °C a 170 °C observa-se o decréscimo da massa deste valor, o que sugere a ocorrência da adsorção e desorção, respectivamente, do gás nitrogênio na superfície do óxido.

A sobreposição das curvas TG, DTG e DTA, obtidas em atmosfera de nitrogênio, da tinta a óleo branco de zinco natural e dos seus filmes envelhecidos está ilustrada na Figura 27 (a, b, c) (p. 67). Através destas curvas é possível observar que todas as amostras envelhecidas apresentam comportamento térmico semelhante degradando-se em três estágios consecutivos e compreendidos em intervalos de temperatura equivalentes (Tabela 15, p. 68). Durante o processo não se observa a formação de compostos intermediários estáveis.

Os dados apresentados na Tabela 15 (p. 68) revelam que todas as amostras envelhecidas apresentam massa residual orgânica se decompondo na faixa de decomposição do carbonato de cálcio e que se mantém na massa residual final atribuído à formação de compostos termicamente estáveis. Além disto, é importante ressaltar que não ocorreu adsorção do gás nitrogênio pela amostras envelhecidas.

As velocidades máximas de decomposição dos filmes envelhecidos, identificadas pelos picos DTG (Tabela 15, p. 68), ocorrem em temperaturas inferiores ao da amostra natural. Estes deslocamentos são atribuídos à oxidação de compostos formados durante a cura da amostra.

As curvas DTA (Figura 27 c, p. 67) registram a ocorrência de eventos exotérmicos suaves durante a decomposição das amostras que tendem a se unificar com o tempo de envelhecimento dificultando a identificação dos intervalos de temperatura da ocorrência de cada evento.



LEGENDA: Ti_00, Ti_01, Ti_02, Ti_03, Ti_04, Ti_05

Figura 27 – Curvas (a) TG, (b) DTG e (c) DTA dos filmes da tinta a óleo branco de titânio, atmosfera dinâmica de nitrogênio (fluxo 100 mL min⁻¹), razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹, da temperatura ambiente a 750 °C.

Tabela 15

Dados das curvas TG e DTG, dos filmes da tinta a óleo branco de titânio, obtidas em atmosfera dinâmica de nitrogênio (fluxo 100 mL min⁻¹), à razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹, da temperatura ambiente até 750 °C.

Amostra	Estágio	Temp/ °C	ΔT / °C	DTG/ °C	Δm / %	MRO / %
Ti_00_N2	1°	31,4 – 103,8	71,7	**	+0,86	
	2°	103,8 – 169,6	72,86	**	-0,86	
	3°	175,6 – 429,4	253,8	377,4	-45,4	
	4°	429,4 – 494,0	64,6	458,4	-12,2	
	5°	494,0 – 559,7	64,6	505,8	-3,1	
	6°	559,7 – 749,0	189,3	657,4	-5,4	0,0
	Resíduo				34,0	0,0
Ti_01_N2	1°	105,1 – 402,4	297,3	352,8	-20,4	
	2°	402,4 – 517,5	115,1	453,4	-16,4	
	3°	517,5 – 751,1	223,9	694,3	-13,1	7,7
	Resíduo				50,2	16,2
Ti_02_N2	1°	121,8 – 399,2	277,4	351,4	-20,7	
	2°	399,2 – 518,4	119,2	455,0	-17,6	
	3°	518,4 – 751,7	233,2	701,2	-12,8	6,8
	Resíduo				49,1	15,3
Ti_03_N2	1°	29,9 – 402,4	372,5	354,5	-21,2	
	2°	402,4 – 510,6	108,2	459,2	-14,9	
	3°	510,6 – 751,7	241,1	703,5	-14,5	9,1
	Resíduo				49,4	15,6
Ti_04_N2	1°	110,4 – 401,2	290,8	353,8	-19,3	
	2°	401,2 – 518,4	117,2	456,6	-16,5	
	3°	518,4 – 750,8	232,4	725,0	-14,0	8,6
	Resíduo				50,7	16,9
Ti_05_N2	1°	32,4 – 402,4	370,0	354,4	-19,3	
	2°	402,4 – 523,3	120,5	455,0	-13,7	
	3°	523,3 – 750,8	227,5	711,4	-10,8	5,4
	Resíduo				55,9	22,1

MRO – Massa Residual Orgânica.

As curvas TG e DTG obtidas em atmosfera oxidante para os filmes da tinta a óleo branco de titânio estão mostradas na Figura 28 (a, b) (p. 69) e os dados da análise destas curvas listados na Tabela 16 (p. 70).

As curvas TG (Figura 28 a, p. 69) mostram que a decomposição das amostras envelhecidas também ocorre em três intervalos de temperaturas semelhantes. O primeiro estágio é mais lento e gradativo. O segundo é mais acentuado e bem evidenciado nas curvas DTG (Figura 28 b, p.69) e o terceiro, mostra certa estabilidade até aproximadamente 600 °C seguida da lenta decomposição dos compostos remanescentes. De acordo com os dados da

Tabela 16 (p. 70), a massa residual representa aproximadamente 50 % da massa inicial e todas elas apresentam massa residual orgânica (MRO) se decompondo na faixa de 550 °C e 800 °C ou compondo o resíduo final.

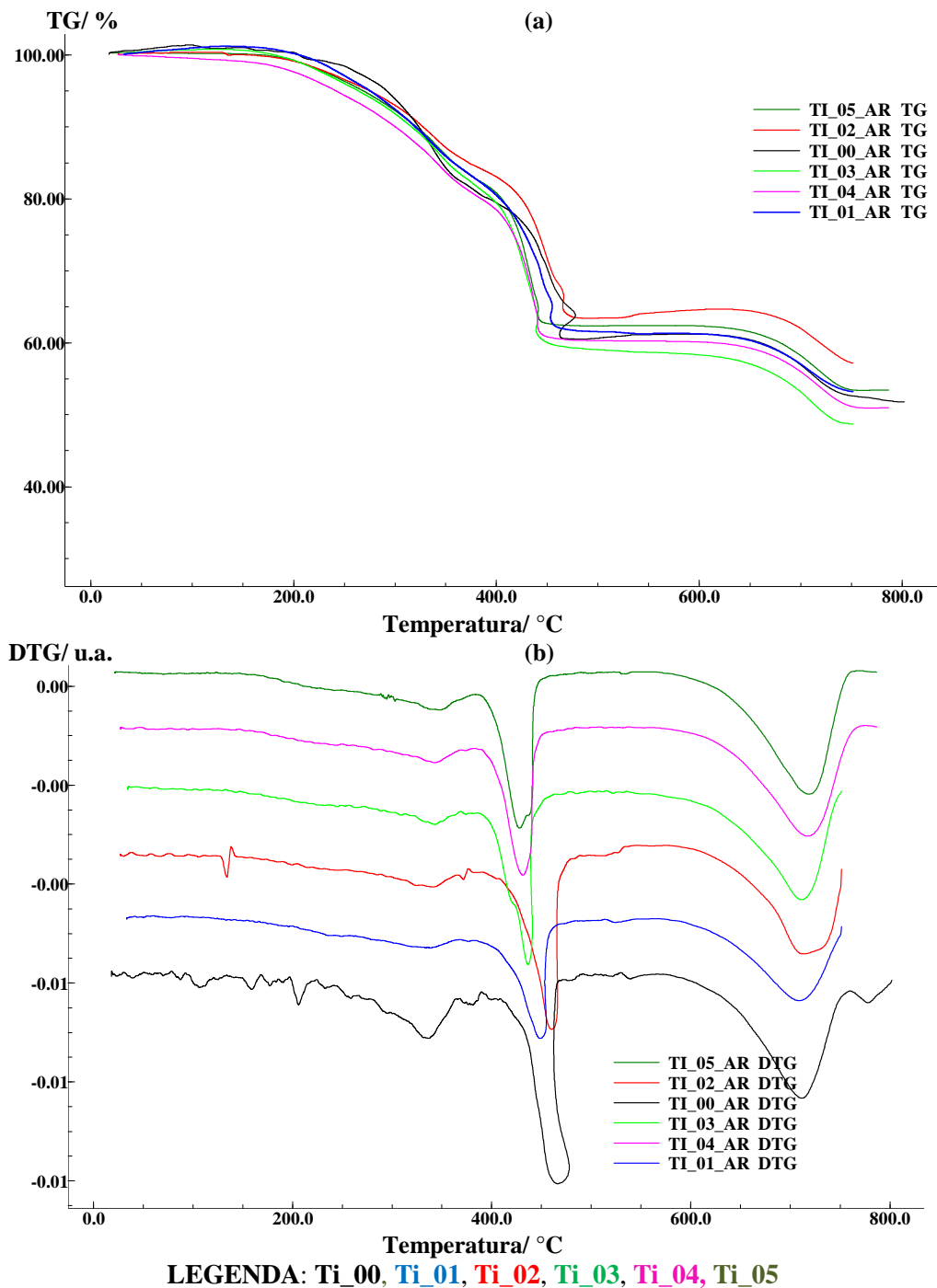


Figura 28 – Curvas TG (a) e DTG (b) dos filmes envelhecidos e da amostra natural da tinta branco de titânio, obtidas em atmosfera dinâmica de ar sintético (fluxo 100 mL min⁻¹), razão de aquecimento de 5 °C min⁻¹, da temp. ambiente a 550 °C e 20 °C min⁻¹ de 550 °C a 750 °C.

Através das curvas DTG da Figura 28 (b) (p. 69) nota-se que os máximos dos picos do segundo estágio da decomposição também se posicionam em temperaturas inferiores ao pico DTG da amostra natural.

Tabela 16

Dados das curvas TG e DTG da tinta a óleo, branco de titânio em atmosfera dinâmica de ar sintético (fluxo 100 mL min⁻¹), razão de aquecimento de 5 °C min⁻¹ da temperatura ambiente a 550 °C, e 20 °C min⁻¹ de 550 °C até 750 °C.

Amostra	Estágio	Temp/ °C	ΔT / °C	DTG/ °C	Δm/ %	MRO/ %
Ti_00_AR	AO2 ^(a)	19,1 – 97,8	78,7	**	+1,1	
	1°	107,6 – 399,3	107,6	336,3	-21,6	
	2°	399,3 – 487,3	88,0	465,7	-18,9	
	3° ^(b)	538,8 – 801,5	262,7	711,5	-9,5	4,1
	Resíduo				51,8	17,8
Ti_01_AR	AO2	33,6 – 135,2	101,6	**	+1,1	
	1°	135,2 – 381,7	246,5	333,4	-18,6	
	2°	375,0 – 468,8	93,8	448,7	-20,6	
	3°	468,8 – 750,9	282,1	708,8	-8,6	3,2
	Resíduo				53,0	19,0
Ti_02_AR	AO2	28,0 – 129,6	101,6	**	+0,2	
	1°	155,3 – 388,5	233,2	340,8	-16,1	
	2°	389,2 – 481,3	92,1	460,2	-20,4	
	3°	628,6 – 751,4	122,8	713,3	-7,50	2,1
	Resíduo				56,9	22,9
Ti_03_AR	AO2	35,8 – 117,3	81,5	**	+0,6	
	1°	146,7 – 374,6	227,9	343,0	-18,3	
	2°	374,6 – 465,5	90,9	436,5	-22,9	
	3°	465,5 – 751,3	285,8	711,0	-10,7	5,3
	Resíduo				48,6	14,6
Ti_04_AR	AO2	**	**	**	**	
	1°	28,5 – 375,3	346,5	341,9	-19,1	
	2°	375,3 – 459,8	84,5	431,3	-20,3	
	3°	459,8 – 786,6	326,8	717,2	-9,6	4,2
	Resíduo				51,0	17,0
Ti_05_AR	AO2	**	**	**	**	
	1°	23,9 – 383,4	359,5	347,0	-17,9	
	2°	383,4 – 462,8	79,4	428,2	-19,9	
	3°	462,8 – 786,4	323,6	718,3	-9,1	3,7
	Resíduo				53,6	19,6

MRO – Massa Residual Orgânica.

Os dados apresentados na Tabela 16 mostram que apenas as amostras 04 e 05, que se apresentam em estado de oxidação mais avançado, não reagiram com o gás oxigênio iniciando a decomposição com o início do aquecimento.

As curvas DTA apresentadas na Figura 29 registram o calor envolvido no processo de decomposição dos filmes envelhecidos da tinta a óleo branco de titânio em atmosfera oxidante (ar sintético). Nestas curvas são registrados picos, endotérmicos e exotérmicos, durante a análise. O evento endotérmico ocorrido acima de 600 °C corresponde à decomposição dos sais de carbonato. Observa-se na região definida entre 380 °C e 500 °C picos exotérmicos acentuados referentes ao segundo estágio da decomposição das amostras. Os máximos destes picos se posicionam em temperaturas inferiores ao da tinta natural (477,0 °C) e tornam-se mais alargados e menos intensos de acordo com do grau de oxidação da amostra (tempo de envelhecimento).

A análise das curvas DTA e dos dados listados na Tabela 17 (p. 72) sugere-se que, sob aquecimento e em atmosfera oxidante forme oxigênio singlete na superfície do óxido. Esta espécie, juntamente com as propriedades condutoras do pigmento, provoca oxidação acentuada da matriz orgânica com liberação expressiva de energia.

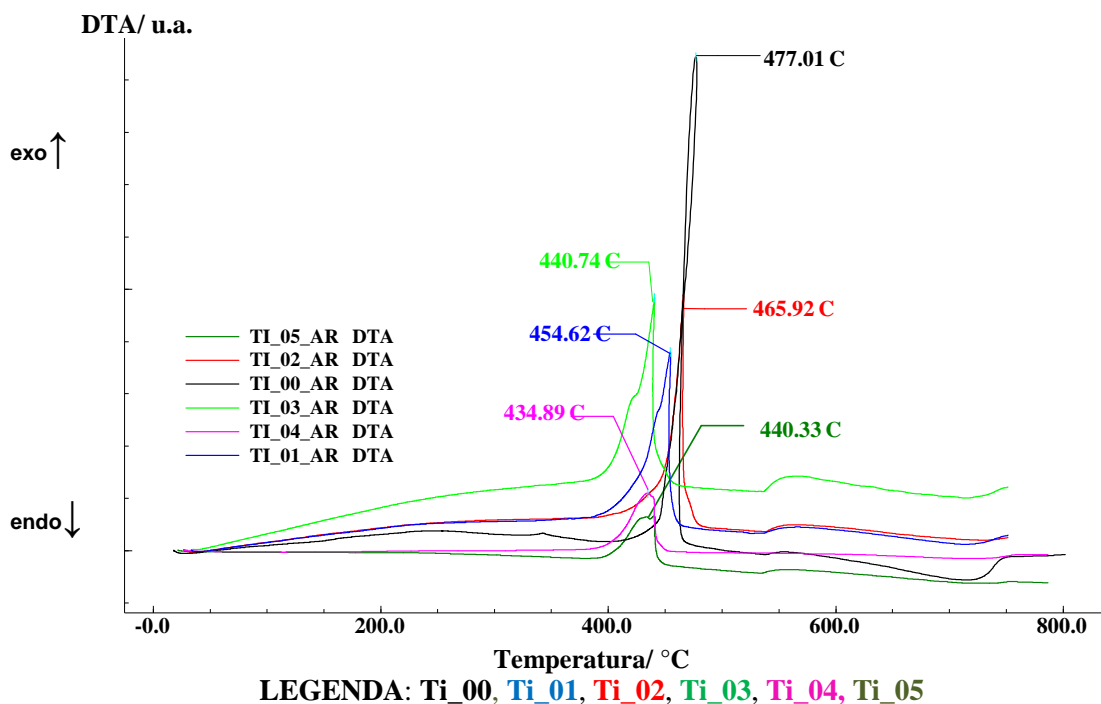


Figura 29 – Curvas DTA dos filmes envelhecidos e da amostra natural da tinta branco de titânio, obtidas em atmosfera dinâmica de ar sintético (fluxo 100 mL min⁻¹), razão de aquecimento de 5 °C min⁻¹, da temperatura ambiente a 550 °C e 20 °C min⁻¹ de 550 °C até 750 °C.

Tabela 17

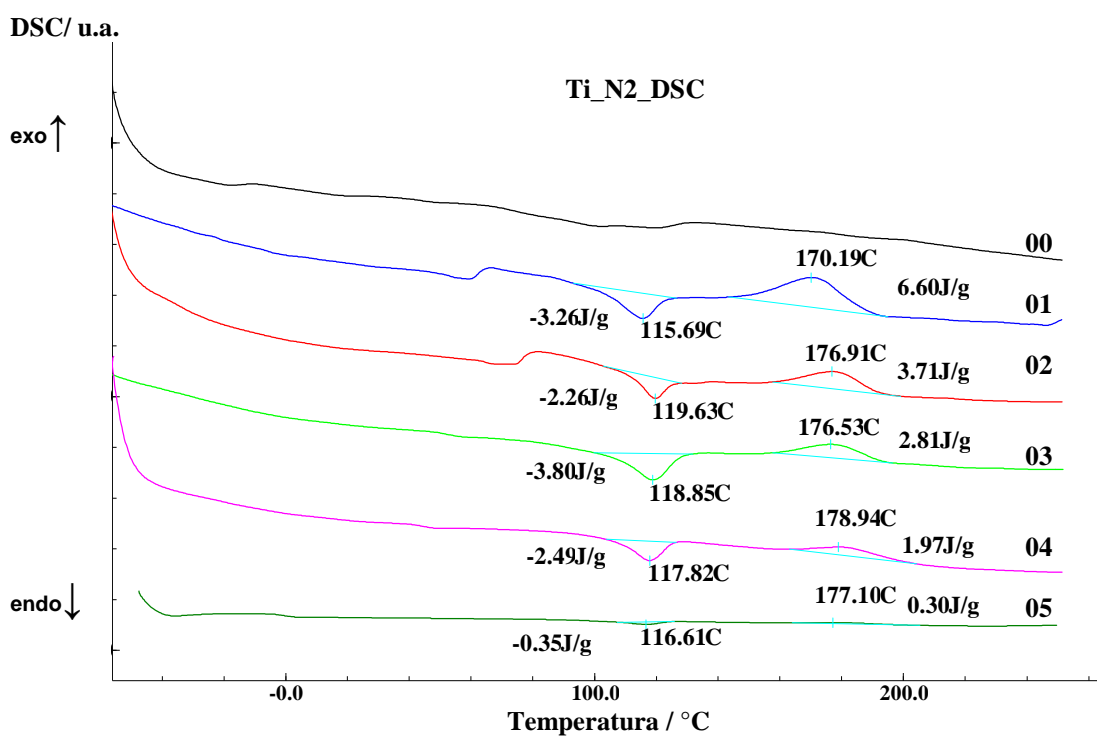
Dados das curvas DTA dos filmes da tinta branco de titânio em atmosfera dinâmica de ar sintético (fluxo 100 mL min⁻¹), razão de aquecimento de 5 °C min⁻¹, da temperatura ambiente a 550 °C e 20 °C min⁻¹ de 550 °C a 750 °C.

Amostra	Estágio	Pico/ °C	Temp / °C	ΔT / °C	Calor / kJ g ⁻¹	Classificação
TI_00_AR	1°		28,0 – 399,4	371,4	11,9	Exotérmico
	2°	477,0	399,4 – 538,2	138,8	14,0	Exotérmico
	3°		555,2 – 758,2	203,0	2,3	Endotérmico
TI_01_AR	1°		40,4 – 384,1	343,7	6,95	Exotérmico
	2°	454,6	383,9 – 526,5	142,6	17,1	Exotérmico
	3°		570,0 – 751,3	181,3	1,2	Endotérmico
TI_02_AR	1°		37,3 – 381,3	344,0	7,27	Exotérmico
	2°	465,9	381,3 – 540,1	158,8	11,9	Exotérmico
	3°		566,4 – 751,4	185,0	0,5	Endotérmico
TI_03_AR	1°		38,9 – 377,0	338,1	7,3	Exotérmico
	2°	440,7	377,0 – 536,0	159,0	16,7	Exotérmico
	3°		536,0 – 713,3	177,3	1,5	Endotérmico
TI_04_AR	1°		56,9 – 293,5	236,6	0,12	Exotérmico
	2°	434,9	294,0 – 592,9	298,9	7,3	Exotérmico
	3°		592,1 – 760,0	167,9	0,37	Endotérmico
TI_05_AR	1°		44,8 – 380,4	335,6	1,9	Exotérmico
	2°	440,3	380,4 – 533,9	153,5	5,0	Exotérmico
	3°		564,3 – 755,9	191,6	0,4	Endotérmico

As curvas DSC obtidas em atmosfera dinâmica de nitrogênio na faixa de -10 °C a 250 °C estão mostradas na Figura 30 (p. 73) onde se observa que a amostra natural (Ti_00) apresenta eventos endotérmicos e exotérmicos ocorrendo na faixa de temperatura da análise. Estes eventos ocorrem sem perda de massa e evidenciam a ocorrência de várias transições na matriz e não possibilitam inferências sobre a fusão ou transformações referentes à cristalização ou cura da amostra.

Nas curvas DSC, dos filmes envelhecidos desta tinta, aparece um evento endotérmico bem definido ocorrendo na faixa de temperatura entre 100 °C e 120 °C atribuído à

reorganização do material. Entre 160 °C e 200 °C aparece evento exotérmico que pode estar relacionado com o processo de cristalização ou de cura da amostra. Estes eventos também sucedem sem perda de massa, por estar ocorrendo em temperaturas abaixo da temperatura de decomposição das amostras (Figura 28 a, p. 69). As evidências destes eventos confirmam que a matriz orgânica tende a se organizar na presença do dióxido de titânio.



LEGENDA: Ti_00, Ti_01, Ti_02, Ti_03, Ti_04, Ti_05

Figura 30 – Curvas DSC dos filmes da tinta branco de titânio em atmosfera dinâmica de nitrogênio (fluxo 50 mL min⁻¹), razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹, temperatura de -100 °C a 250 °C.

6.3 – ESTUDO CINÉTICO

Os parâmetros cinéticos apresentados na Tabela 18 foram determinados por tratamento dos dados experimentais obtidos das curvas TG, em atmosfera dinâmica de nitrogênio, utilizando a equação de Coats e Redfern definida pelo método das integrais (Tabela 26, p. 141). Estes dados revelam que a ordem de reação (N) e o modelo que descreve a decomposição dos filmes envelhecidos da tinta a óleo branco de titânio são os mesmos apresentados para a amostra natural, ou seja, ordem de reação (N) igual a 1 e modelo D3.

Tabela 18

Parâmetros cinéticos da tinta a óleo, branco de titânio obtidos da curva TG em atmosfera de nitrogênio.

Amostra	Estágio	N	Modelo de reação	E_a / kJ mol ⁻¹	A	R^2
Ti_00_N2	1°	**	**	**	**	**
	2°	**	**	**	**	**
	3°	1	D3	194,4	$8,1 \times 10^7$	0,994
	4°	1	D3	57,9	1,1	0,980
	5°	0	F3	66,8	1058,0	0,951
	6°	**	**	**	**	**
Ti_01_N2	1°	1	D3	75,2	13,4	0,993
	2°	1	D3	62,1	0,95	0,953
	3°	**	**	**	**	**
Ti_02_N2	1°	1	D3	74,9	13,3	0,990
	2°	1	D3	62,7	1,1	0,954
	3°	**	**	**	**	**
Ti_03_N2	1°	1	D3	50,1	0,1	0,989
	2°	1	D3	58,3	0,5	0,965
	3°	**	**	**	**	**
Ti_04_N2	1°	1	D3	94,5	477,0	0,983
	2°	1	D3	63,6	1,1	0,957
	3°	**	**	**	**	**
Ti_05_N2	1°	1	D3	52,0	0,1	0,969
	2°	1	D3	58,4	0,6	0,946
	3°	**	**	**	**	**

Deve-se ressaltar que os valores da energia de ativação (E_a) indicam que a ocorrência de redução na barreira energética da decomposição dos filmes envelhecidos, em relação à amostra natural. Esta redução não segue nenhum padrão de modificação impedindo que seja correlacionado com o tempo de envelhecimento. Porém, este comportamento possibilita afirmar sobre a heterogeneidade da matriz.

6.4 – ESPECTROMETRIA DE VIDA MÉDIA DE PÓSITRON (EVMP).

Os parâmetros EVMP medidos para os filmes da tinta a óleo branco de titânio (natural e envelhecidas) estão apresentados na Tabela 19. Observa-se, em relação à amostra natural (Ti_00_N2), a redução dos valores de todos os parâmetros obtidos para os filmes envelhecidos da amostra de tinta apresentando pequenas alterações, ao compará-los entre si. A redução do tempo de vida (τ_3) e da intensidade de formação (I3) das espécies positrônicas (Ps) indicam que ocorreu diminuição dos espaços vazios na matriz e o aumento da densidade eletrônica do meio atribuído à presença de átomos de oxigênio na estrutura tridimensional e às propriedades condutoras do pigmento. As variações dos valores do raio e do volume livre estão relacionadas com a aproximação das cadeias orgânicas proveniente do encurtamento das ligações e interações na superfície do óxido.

Tabela 19

Parâmetros EVMP medidos a 21 °C para os filmes da tinta a óleo branco de titânio a partir da análise dos espectros com τ_2 livre.

AMOSTRA	τ_3/ps	dp	I3/%	dp	χ^2	Raio/Å	Volume (Å ³)	fv
Ti_00	2,700	0,034	25,6	0,2	1,001	3,41 +/-0,02	167,3 +/- 2,1	69,1
Ti_01	2,280	0,047	10,3	0,2	1,093	3,09 +/-0,04	123,8 +/- 3,2	23,5
Ti_02	2,121	0,041	11,1	0,2	1,033	2,95 +/-0,02	108,3 +/- 2,8	23,6
Ti_03	2,209	0,046	10,0	0,2	1,170	3,03 +/-0,03	116,8 +/- 4,1	22,1
Ti_04	2,119	0,065	10,3	0,2	0,963	2,96 +/-0,02	108,1 +/- 3,4	21,9
Ti_05	2,054	0,062	10,2	0,2	1,069	2,90 +/-0,02	101,9 +/- 2,8	20,9

Estas informações admitem que, as condições a que foram submetidos os filmes da tinta a óleo contendo dióxido de titânio (descritas no Capítulo 3, p. 32) conduziram a matriz a um grau de organização que foi mantida independente do tempo de envelhecimento, confirmando a atividade catalítica do dióxido de titânio em sistemas contendo o óleo de linhaça.

CAPÍTULO 7

ANÁLISE DA TINTA A ÓLEO CONTENDO ÓXIDO DE ZINCO E DE SEUS FILMES ENVELHECIDOS

A tinta a óleo branco de zinco apresenta na sua constituição óleo de linhaça, pigmento branco de ZnO e carga à base de carbonato de cálcio. Filmes deste material foram preparados conforme especificado no Capítulo 3 (p. 32) e submetidos às análises de Espectrometria de FTIR, Análise Térmica (TG, DTG, DSC e DTA) e EVMP visando compreender o comportamento do óleo de linhaça no sistema contendo ZnO. Os resultados obtidos são necessários para compreender o processo de envelhecimento da tinta e, por comparação, verificar as diferenças de comportamento da matriz orgânica em sistemas distintos. Os parâmetros cinéticos para a decomposição da tinta natural (Zn_00) e dos filmes envelhecidos (Zn_01, Zn_02, Zn_03, Zn_04 e Zn_05) foram determinados por meio do modelo de Coats e Redfern pelo método das integrais utilizando os dados de TG em atmosfera dinâmica de nitrogênio.

7.1 – ESPECTROMETRIA DE FTIR

A Figura 31(p.78) mostra as frequências de absorção no infravermelho com compostos presentes nos filmes envelhecidos da tinta a óleo branco de zinco.

Por meio destes espectros percebe-se a similaridade com os espectros do filme da tinta a óleo branco de titânio (Figura 24, p. 62), apresentando, inclusive, supressão da banda de absorção em 3010 cm^{-1} e alteração na banda de absorção do grupo carbonila (Figura 31 b, p. 78), como alargamento e diminuição da intensidade de absorção, além da frequência de

deformação desta banda. Estas variações são atribuídas aos compostos formados no processo de cura e aos fatores estéreos e eletrônicos explicitados no item 6.1, do Capítulo 6 (p. 61).

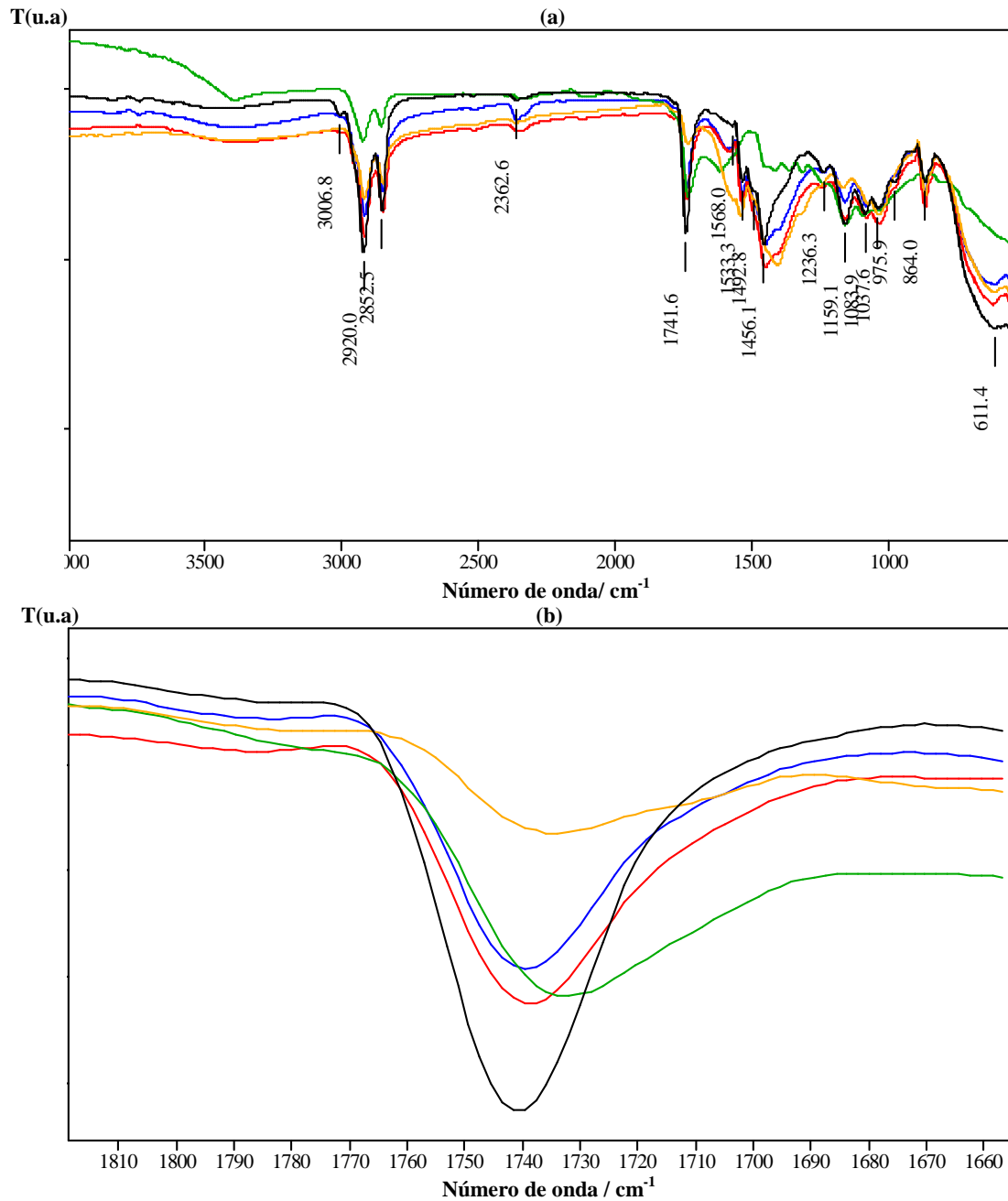


Figura 31 – Sobreposição dos espectros no Infravermelho da tinta a óleo branco de zinco (a) **Zn_00**, **Zn_01**, **Zn_02**, **Zn_03**, **Zn_04** e (b) estiramento do grupo C=O. Faixa de 4000 a 550 cm⁻¹, com resolução 4 cm⁻¹ em célula de diamante.

7.2 – ANÁLISE TÉRMICA – TG, DTG, DTA E DSC

As curvas termogravimétricas da tinta a óleo, branco de zinco, obtidas em atmosferas dinâmicas de nitrogênio (Zn_00_N2) e de ar sintético (Zn_00_AR) mostram, por meio da Figura 32, três estágios de decomposição ocorrendo até 800 °C.

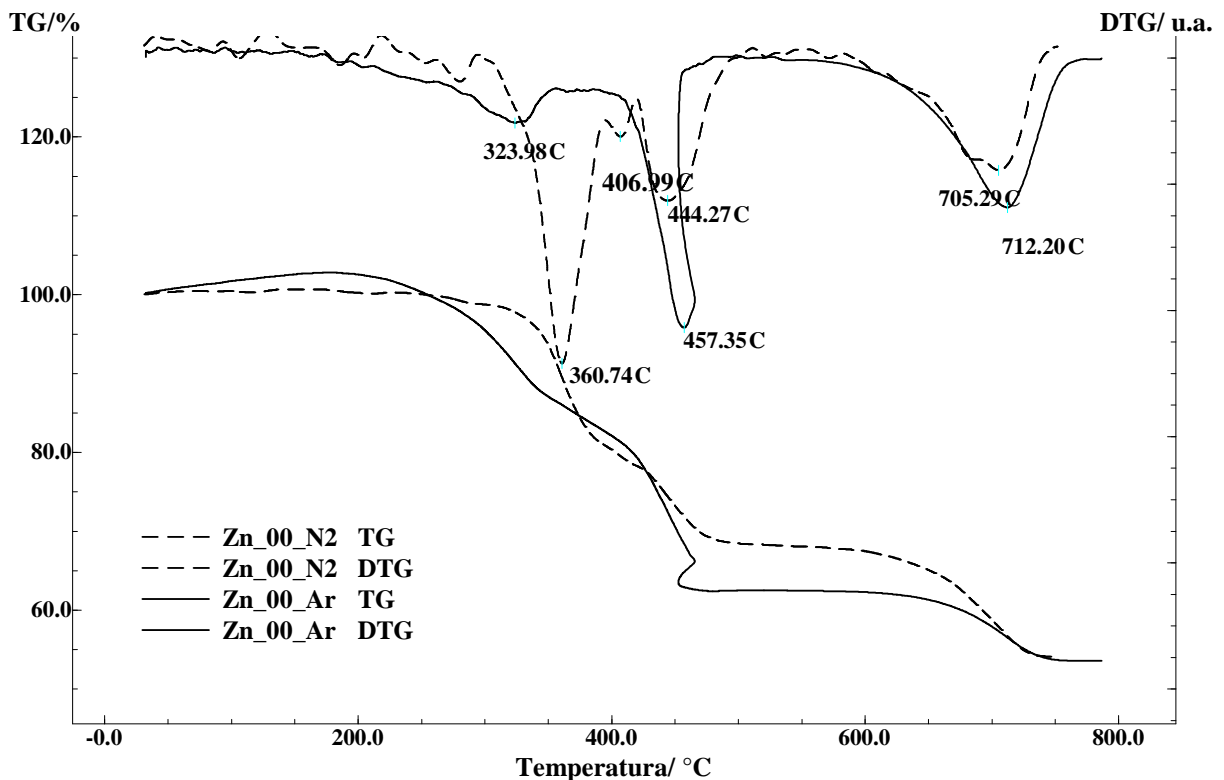


Figura 32 – Curvas TG e DTG da tinta a óleo branco de zinco, sob atmosfera dinâmica de ar sintético (fluxo 100 mL min⁻¹) (—), razão de aquecimento de 5 °C min⁻¹, da temperatura ambiente até 550 °C e 20 °C min⁻¹ de 550 °C a 750 °C; e atmosfera dinâmica de nitrogênio (fluxo 100 mL min⁻¹) (---), razão de aquecimento 10 °C min⁻¹, da temperatura ambiente até 750 °C.

No final da análise, o resíduo é igual a 54 % da massa inicial para as duas atmosferas. Considerando as proposições apresentadas no item 6.2 do Capítulo 6 (p.63) e que, para a tinta a óleo branco de zinco, 42,1 % (+/- 0,1 % em massa) e 5,5 % correspondem, respectivamente, ao resíduo e ao teor de carbonato de cálcio na amostra, pode-se afirmar que 11,9 % (massa) correspondem à matéria orgânica proveniente de transformações ocorridas durante o

aquecimento catalisado pelo óxido de zinco. Além disto, 8,8% de matéria orgânica foi decomposto na faixa de 600 °C e 800 °C confirmando o potencial catalítico deste óxido.

As etapas de decomposição da amostra são antecedidas pelo aumento de massa conforme mostra a ampliação da curva TG até 300 °C na Figura 33. Observa-se que, em atmosfera de ar sintético ocorre a adsorção do oxigênio até aproximadamente 175 °C seguida da degradação suave da amostra.

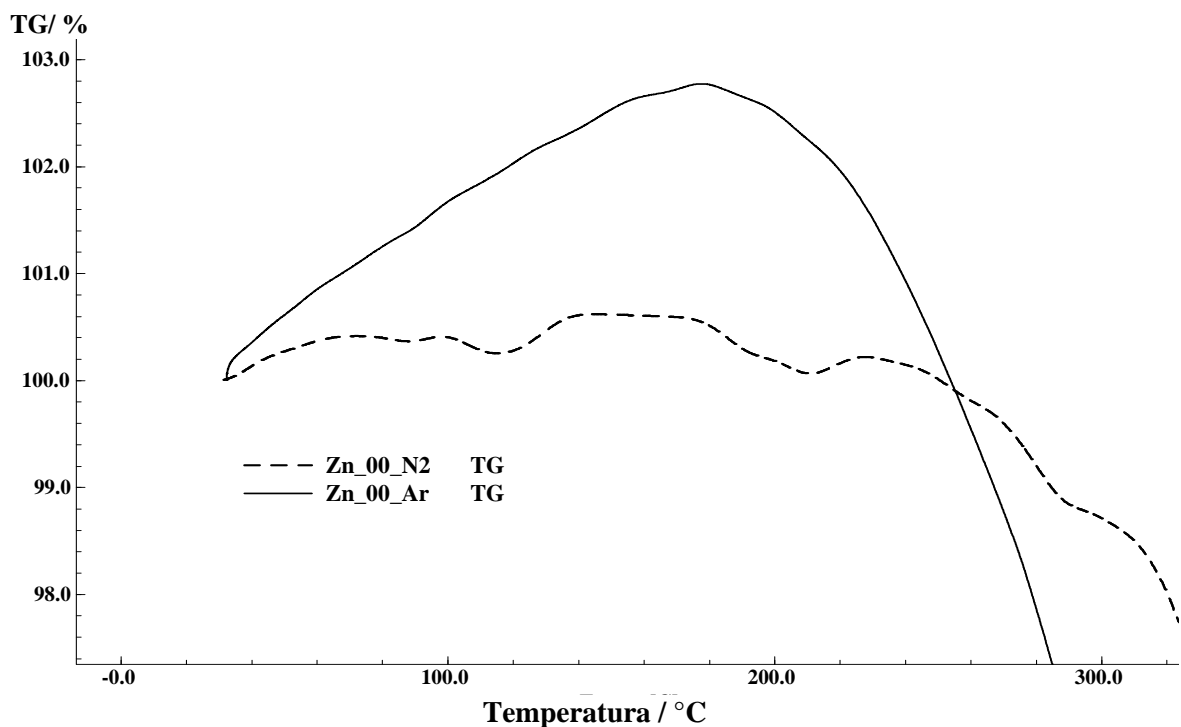


Figura 33 – Ampliação das curvas TG da tinta natural, branco de zinco, em atmosfera dinâmica de ar sintético fluxo 100 mL min⁻¹ (—), razão de aquecimento de 5 °C min⁻¹, da temperatura ambiente até 550 °C e 20 °C min⁻¹ de 550 °C até 750 °C; e nitrogênio (fluxo 100 mL min⁻¹) (- - -), razão de aquecimento 10 °C min⁻¹, da temperatura ambiente até 750 °C.

A curva da amostra Zn_00_N2 apresenta oscilações correspondentes aos processos de adsorção e dessorção do gás nitrogênio, indiciando comportamento diferenciado do pigmento frente aos gases N₂ e O₂.

A Figura 34 (p. 81) mostra as curvas TG e DTG obtidas para os filmes da tinta a óleo branco de zinco em atmosfera inerte de nitrogênio.

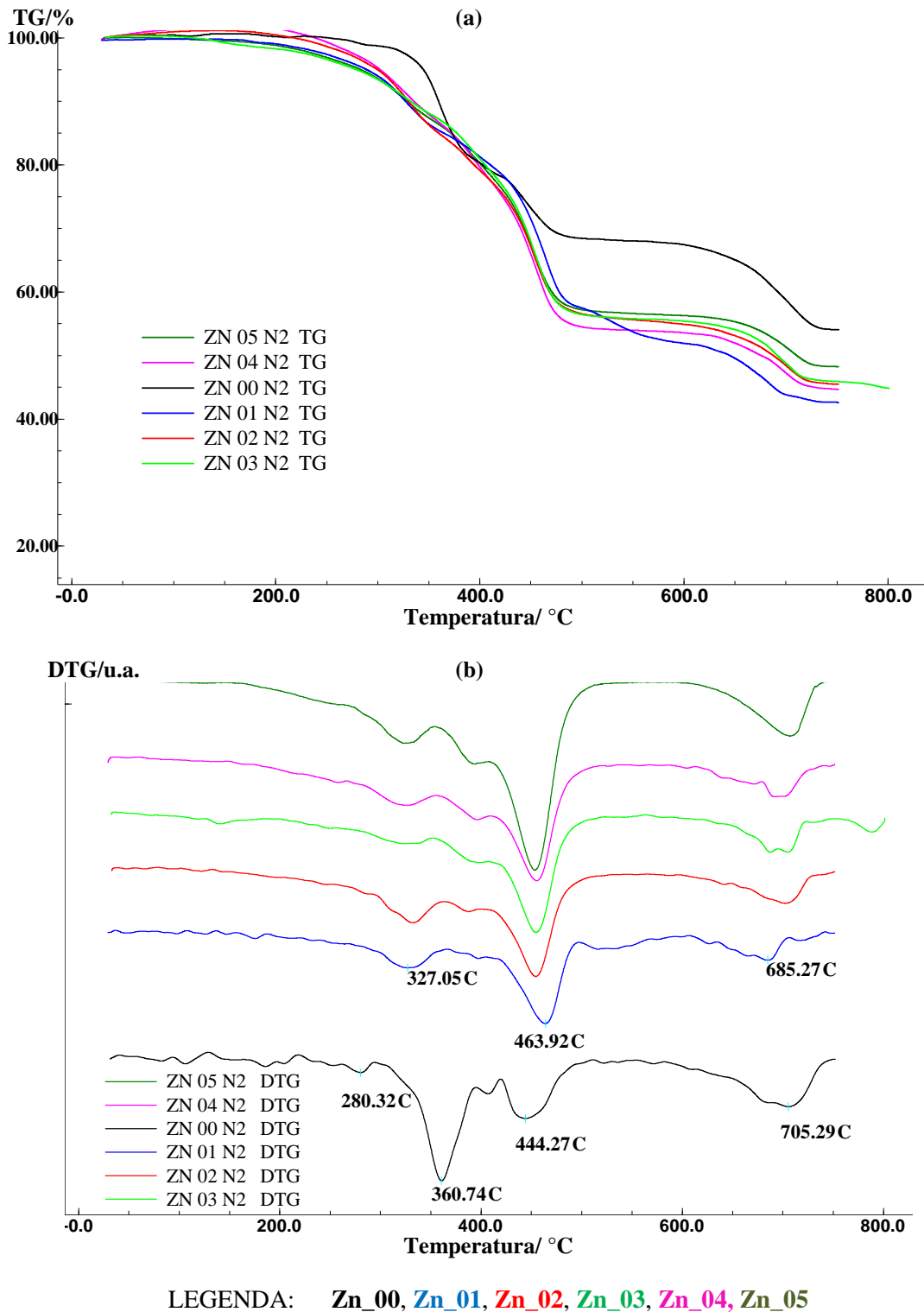


Figura 34 – Curvas (a) TG e (b) DTG dos filmes envelhecidos da tinta a óleo branco de zinco, atmosfera dinâmica de nitrogênio (fluxo 100 mL min⁻¹), razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹, da temperatura ambiente até 750 °C.

Observa-se nas curvas TG que a decomposição ocorre em três estágios cujos dados estão apresentados na Tabela 20. O primeiro inicia-se em torno de 250 °C e finaliza-se em torno de 350 °C ocorrendo suavemente. O segundo estágio é mais acentuado e ocorre em torno da faixa de 350 °C a 500 °C e o terceiro começa em torno de 600 °C. Estas informações são confirmadas pelas curvas DTG da Figura. 34 (b) (p. 81).

Tabela 20

Dados das curvas TG e DTG dos filmes da tinta a óleo branco de zinco em atmosfera dinâmica de nitrogênio (fluxo 100 mL min⁻¹), à razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹, da temperatura ambiente até 750 °C.

Amostra	Estágio	Temp/ °C	ΔT/ °C	DTG/ °C	Δm/%	MRO/%
Zn_00_N2	1°	32,7 – 292,6	260,0	**	+1,2	
	2°	294,1 – 395,0	100,9	360,7	-18,0	
	3°	395,0 – 510,1	115,1	444,3	-12,5	
	4°	510,1 – 751,8	241,7	705,2	-14,3	8,8
					54,0	12,0
Zn_01_N2	1°	30,0 – 186,6	156,6	**	+0,36	
	2°	187,1 – 366,5	179,4	327,5	-14,4	
	3°	366,5 – 497,1	130,6	463,9	-27,2	
	4°	497,1 – 751,4	254,3	516,1	-15,0	9,5
	Resíduo				42,5	0,4
Zn_02_N2	1°	33,9 – 144,9	111,0	**	+1,1	
	2°	144,9 – 363,4	218,5	332,2	-16,6	
	3°	363,4 – 515,9	152,5	454,3	-28,4	
	4°	515,9 – 751,4	235,5	702,4	-10,7	5,2
	Resíduo				45,4	3,3
Zn_03_N2	1°	32,5 – 65,4	32,9	**	+0,3	
	2°	33,6 – 353,1	319,5	324,2	-12,2	
	3°	353,1 – 514,2	161,1	454,6	-31,7	
	4°	514,2 – 799,7	285,5	687,8	-11,3	5,8
	Resíduo				44,5	2,4
Zn_04_N2	1°	31,1 – 178,9	147,8	**	+1,9	
	2°	178,9 – 355,6	176,7	326,2	-14,5	
	3°	355,6 – 519,1	163,5	455,4	-33,1	
	4°	519,1 – 751,7	232,6	692,1	-9,5	4,0
	Resíduo				44,5	2,4
Zn_05_N2	1°	33,6 – 354,4	320,8	326,6	-13,1	
	2°	354,4 – 528,7	174,3	453,5	-30,2	
	3°	528,7 – 750,0	221,3	707,1	-8,6	3,1
	Resíduo				48,3	6,3

MRO = Massa Residual Orgânica

Os dados da Tabela 20 revelam que apenas a amostra Zn_05_N2 não adsorveu o gás nitrogênio e que todas as amostras apresentaram massa residual orgânica que se decompõe na

faixa de 550 °C a 800 °C e que se mantém no resíduo final expressando a atividade catalítica do ZnO.

Todos os processos envolvidos na degradação dos filmes envelhecidos da tinta a óleo branco de zinco, também são caracterizados por sequências de eventos exotérmicos visualizados nas curvas DTA da Figura 35. Os eventos apresentados tendem a se unificar aumentando a dificuldade de definir as regiões de ocorrência.

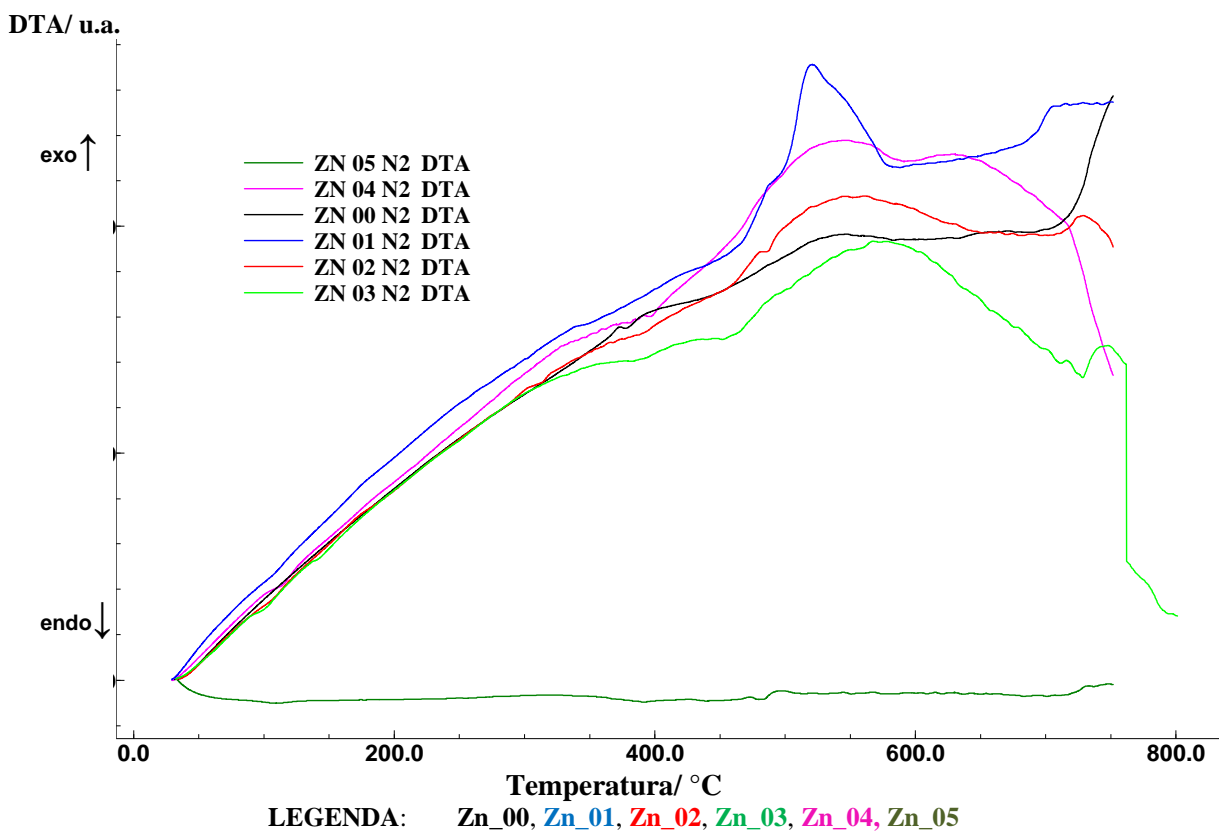


Figura 35 – Curvas DTA dos filmes envelhecidos da tinta a óleo branco de zinco sob atmosfera dinâmica de nitrogênio (fluxo 100 mL min⁻¹), à razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹, da temperatura ambiente até 750 °C.

As curvas DSC dos filmes envelhecidos da tinta a óleo branco de zinco, mostradas na Figura 36 (p. 84), foram obtidas em atmosfera dinâmica de nitrogênio no intervalo de temperatura entre -10 °C e 200 °C. Estas curvas registram pico endotérmico com máximo em

torno de 110 °C seguido de pico exotérmico, com máximo variando entre 178 °C e 298 °C. Estes eventos são atribuídos, como na amostra de tinta a óleo branco de titânio, ao processo de decomposição com reorganização e de cristalização ou cura das amostras, respectivamente.

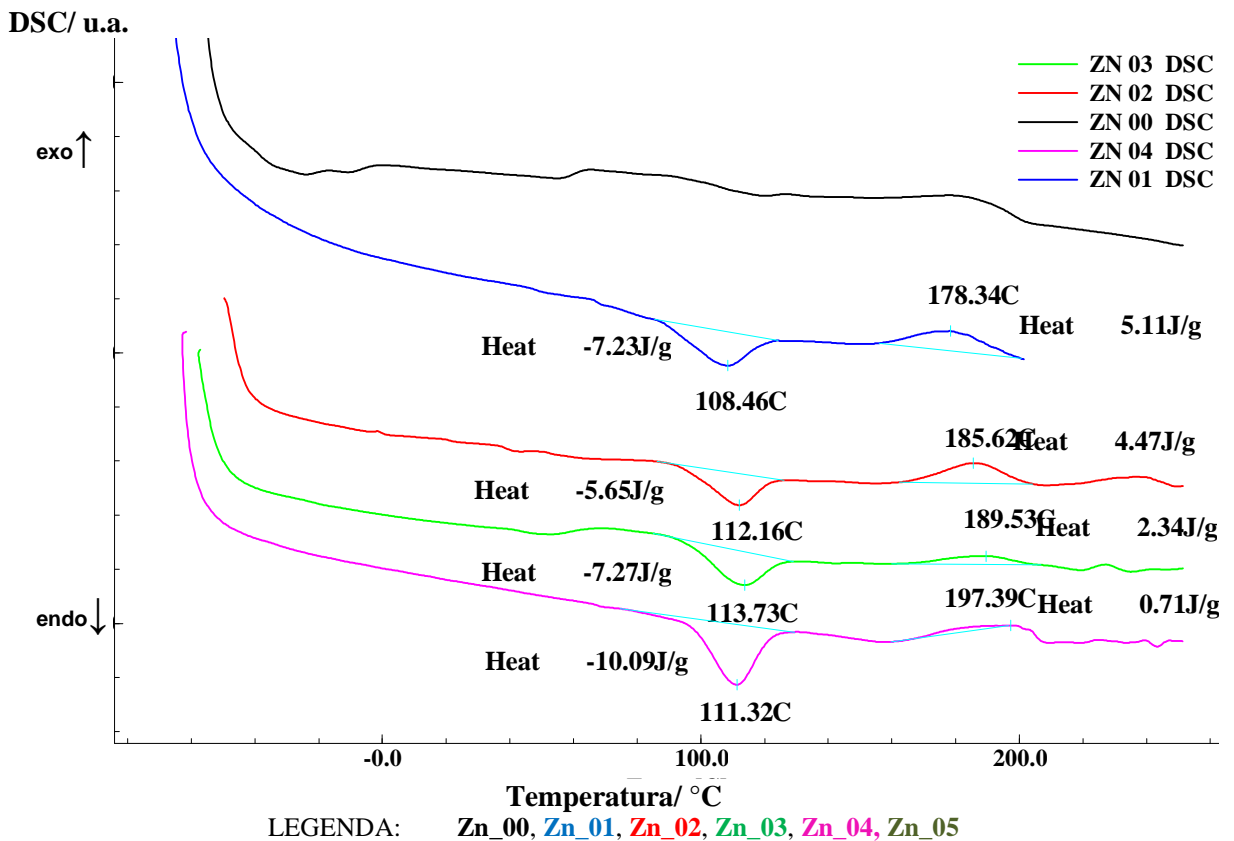


Figura 36 – Curvas DSC dos filmes envelhecidos da tinta a óleo branco de zinco em atmosfera dinâmica de nitrogênio (fluxo 50 mL min⁻¹), temperatura -100 °C a 250 °C, razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

As curvas TG, obtidas em atmosfera de ar sintético para os filmes envelhecidos da tinta a óleo branco de zinco apresentadas na Figura 37 (p. 85), mostram a decomposição ocorrendo em três etapas sucessivas compreendidas entre 175 °C e 800 °C. Todas as amostras apresentaram teor de matéria orgânica residual (MRO) decompondo-se juntamente com o carbonato de cálcio (650 °C – 800 °C) ou com o resíduo final. Além disto, observa-se que os estágios de degradação são precedidos pelo aumento de massa atribuído a absorção do gás oxigênio, segundo os dados apresentados na Tabela. 21 (p. 86).

As curvas DTG mostram que o primeiro estágio de decomposição ocorre gradativamente e que os máximos do segundo evento se deslocam para temperaturas mais altas que o pico DTG da amostra Zn_00_AR.

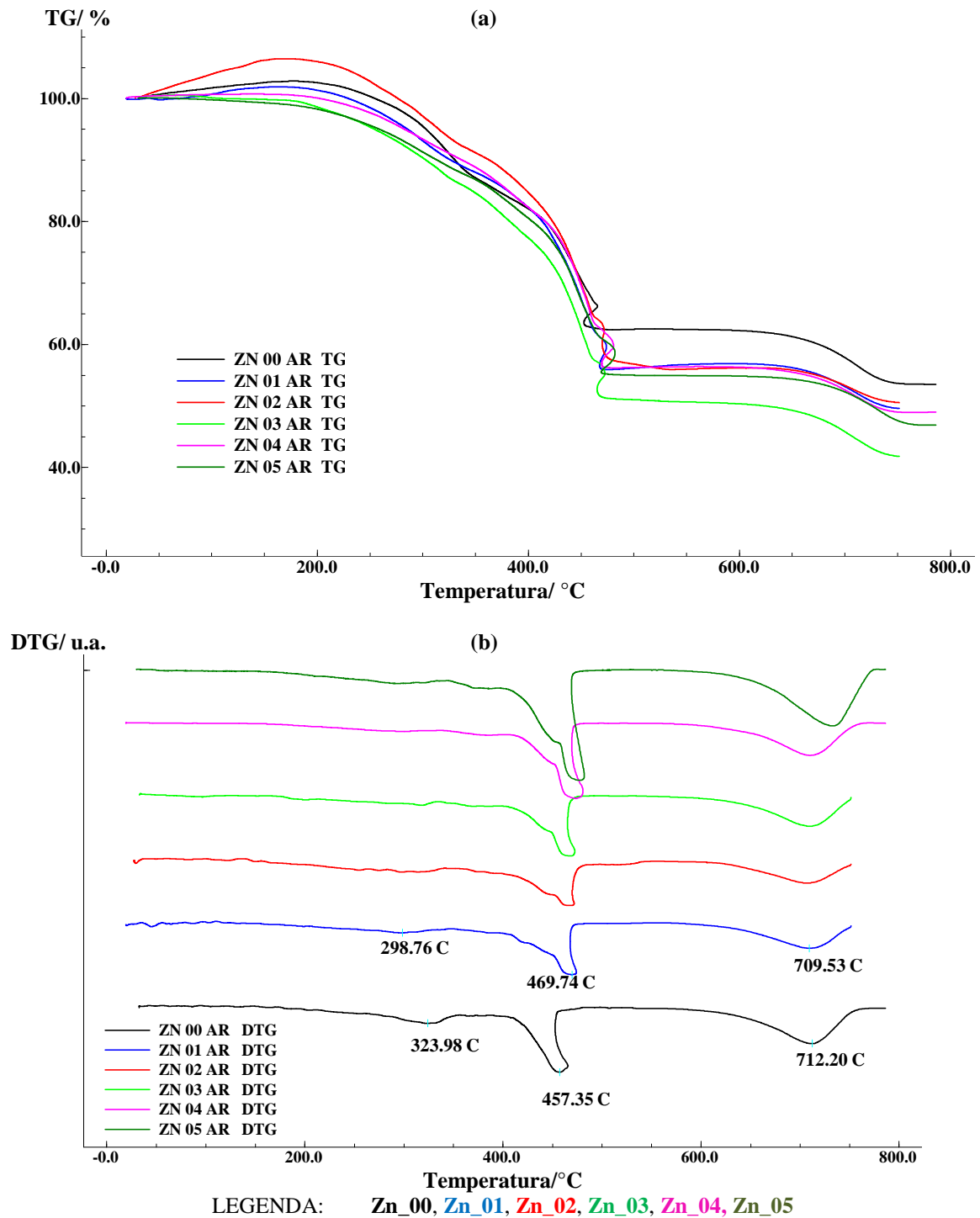


Figura 37 – Curvas (a) TG e (b) DTG dos filmes envelhecidos da tinta a óleo branco de zinco, obtidas em atmosfera dinâmica de ar sintético (fluxo 100 mL min⁻¹), razão de aquecimento de 5 °C min⁻¹, da temperatura ambiente até 550 °C e 20 °C min⁻¹ de 550 °C a 750 °C.

Tabela 21

Dados das curvas TG e DTG dos filmes da tinta a óleo branco de zinco em atmosfera dinâmica de ar sintético (fluxo 100 mL min⁻¹), razão de aquecimento de 5 °C min⁻¹, da temperatura ambiente até 550 °C e 20 °C min⁻¹ de 550 °C até 750 °C.

Amostra	Estágio	Temp/ °C	ΔT/ °C	DTG/°C	Δm/ %	MRO/ %
Zn_00_AR	1°	32,4 – 174,1	1417,7	**	+2,8	
	2°	176,2 – 356,5	180,3	324,0	-16,4	
	3°	365,5 – 474,3	117,8	457,4	-24,0	
	4°	474,4 – 785,7	311,3	712,2	-8,9	3,4
	Resíduo				53,6	11,5
Zn_01_AR	1°	19,2 – 162,4	143,2	**	+1,8	
	2°	162,5 – 343,1	180,6	298,5	-13,4	
	3°	343,1 – 480,0	136,9	469,3	-32,6	
	4°	480,0 – 591,5	111,5	**	+0,98	
	5°	591,5 – 750,8	159,3	709,5	-7,3	1,8
Resíduo				49,5	7,4	
Zn_02_AR	1°	28,0 – 165,8	137,8	**	+6,20	
	2°	165,8 – 346,7	180,9	297,3	-15,0	
	3°	346,7 – 488,7	142,0	468,1	-34,4	
	4°	488,7 – 553,2	64,5		-1,1	
	5°	536,4 – 608,2	71,8		+0,31	
	6°	609,1 – 750,7	141,6	706,9	-5,7	0,2
Resíduo				50,6	8,5	
Zn_03_AR	1°	32,8 – 60,8	28,0	**	+0,5	
	2°	60,8 – 396,0	335,2	317,9	-22,6	
	3°	396,0 – 484,1	88,1	468,5	-26,8	
	4°	484,1 – 749,4	265,3	709,3	-9,3	3,8
Resíduo				41,9	0,0	
Zn_04_AR	1°	19,0 – 133,8	114,8	**	+0,65	
	2°	133,8 – 401	267,2	385,8	-18,6	
	3°	401,0 – 484,8	63,0	472,9	-25,9	
	4°	580,7 – 786,3	95,8	**	+0,17	
	5°	580,7 – 786,3	205,6	710,0	-7,4	1,9
Resíduo				49,0	6,9	
Zn_05_AR	1°	30,0 – 45,0	15,0	**	<0,1	
	2°	45,0 – 396,4	314,1	294,2	-12,8	
	3°	396,4 – 484,4	88,0	477,3	-25,9	
	4°	484,4 – 786,5	302,1	733,1	-8,2	2,7
Resíduo				46,9	4,8	

MRO = Massa Residual Orgânica.

O segundo estágio da decomposição, ocorrido na faixa de 350 °C a 480 °C, é caracterizado pela perda de massa acentuada seguida da liberação de calor, conforme ilustra as curvas DTA da Figura. 38. Os eventos exotérmicos apresentam picos entre 460 °C e 485 °C, confirmando a liberação de quantidades significativas de calor registradas na Tabela 22 (p.88). Vale ressaltar que os máximos dos picos exotérmicos tendem a se deslocar para temperaturas mais elevadas com o tempo de envelhecimento.

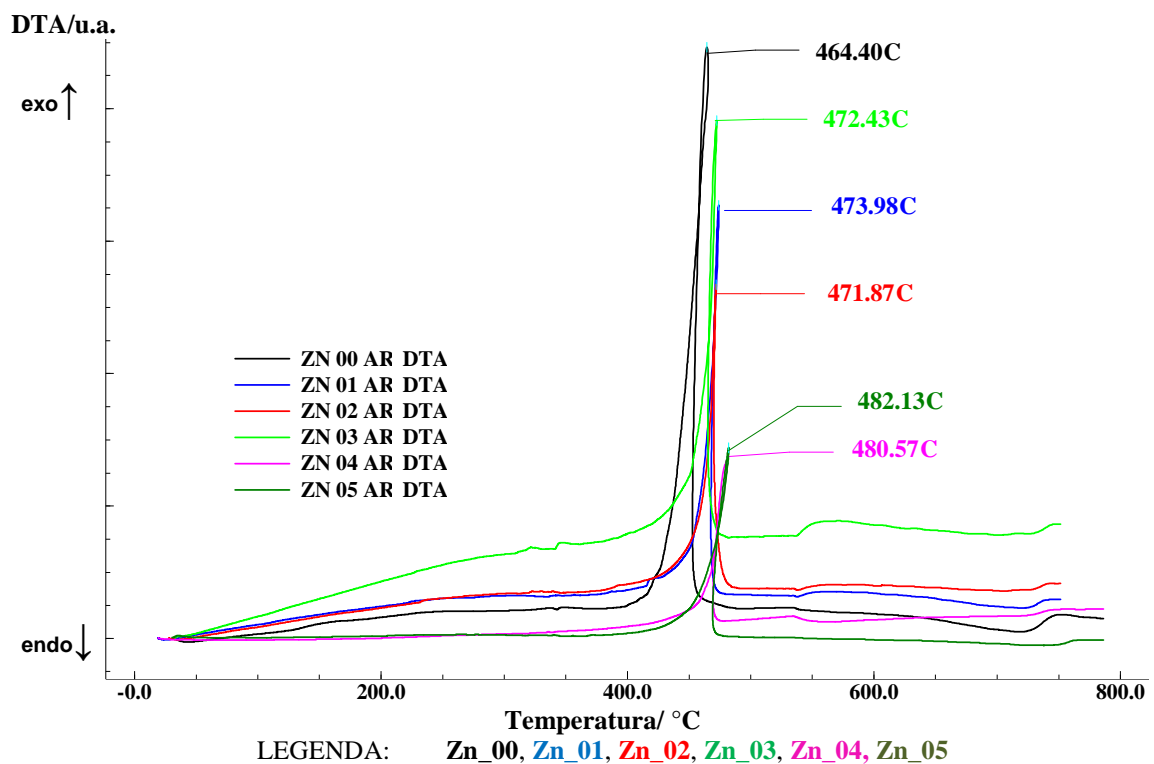


Figura 38 – Curvas DTA dos filmes envelhecidos da tinta a óleo branco de zinco, obtidas em atmosfera dinâmica de ar sintético (fluxo 100 mL min⁻¹), razão de aquecimento de 5 °C min⁻¹, da temp. ambiente até 550 °C e 20 °C min⁻¹ de 550 °C até 750 °C.

Os eventos endotérmicos registrados nas curvas DTA (Figura 38), após 500 °C, podem ser atribuídos à decomposição do carbonato de cálcio e de parte da matéria orgânica residual que, possivelmente tenha sido gerado durante o processo de cura da matriz no sistema contendo óxido de zinco.

Os dados da Tabela 22 mostram a variação de energia durante o aquecimento das amostras e a irregularidade nestes valores é atribuída à complexidade dos processos envolvidos na cura do material, impedindo a correlação destes dados com o tempo de envelhecimento.

Tabela 22

Dados das curvas DTA dos filmes da tinta branco de zinco obtidas em atmosfera dinâmica de ar sintético (fluxo 100 mL min⁻¹), razão de aquecimento de 5 °C min⁻¹, da temp. ambiente até 550 °C e 20 °C min⁻¹ de 550 °C até 750 °C.

Amostra	Estágio	Pico/ °C	Temp/ °C	ΔT/ °C	Calor/kJ g ⁻¹	Classificação
ZN_00_AR	1°		44,8 – 385,4	371,4	7,8	Exotérmico
	2°	464,0	385,4 – 492,8	107,4	18,3	Exotérmico
	3°		556,1 – 753,6	197,5	1,1	Endotérmico
ZN_01_AR	1°		29,3 – 375,7	346,4	11,9	Exotérmico
	2°	473,9	375,7 – 535,5	159,8	14,6	Exotérmico
	3°		567,2 – 741,8	174,6	0,7	Endotérmico
ZN_02_AR	1°		35,2 – 378,7	343,5	9,6	Exotérmico
	2°	471,9	378,7 – 537,7	159,0	14,5	Exotérmico
	3°		566,4 – 750,4	183,1	0,6	Endotérmico
ZN_03_AR	1°		38,7 – 380,4	341,7	10,3	Exotérmico
	2°	472,4	380,4 – 534,9	154,5	14,0	Exotérmico
	3°		571,8 – 751,3	179,5	1,1	Endotérmico
ZN_04_AR	1°		49,9 – 376,0	326,1	0,42	Exotérmico
	2°	480,6	376,0 – 537,7	161,7	3,9	Exotérmico
	3°		541,8 – 748,6	206,8	0,25	Endotérmico
ZN_05_AR	1°		120,9 – 395,3	274,4	1,1	Exotérmico
	2°	482,1	395,3 – 533,3	138,0	3,5	Exotérmico
	3°		558,9 – 766,9	208,0	0,26	Endotérmico

7.3 – ESTUDO CINÉTICO

Os parâmetros cinéticos obtidos para a decomposição térmica, em atmosfera de nitrogênio, dos filmes da tinta branco de zinco estão listados na Tabela 23 (p. 89). Estes dados foram determinados a partir das curvas TG obtidas em atmosfera de nitrogênio. O modelo cinético aplicado foi o de Coats e Redfern, pelo método das integrais.

Os resultados obtidos revelam que a ordem de reação para a reação de decomposição (N) é igual a 1 (um) e o mecanismo pode ser descrito pelo modelo da difusão tridimensional (D3). Observa-se, ainda, que a energia de ativação e o fator pré-exponencial (A) decaem até a amostra Zn_03_N2. A amostra Zn_04_N2 apresenta valor mais elevado e decai em seguida, indicando que o processo de secagem (cura) não segue uma rota específica.

Tabela 23

Parâmetros cinéticos da tinta a óleo, branco de zinco obtidos da curva TG em atmosfera dinâmica de nitrogênio.

Amostra	Estágio	N	Modelo de reação	$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$	A	R^2
Zn_00_N2	1°	**	**	**	**	**
	2°	1	D3	342,8	$3,9 \times 10^{22}$	0,970
	3°	1	D3	49,6	0,12	0,946
	4°	**	**	**	**	**
Zn_01_N2	1°	**	**	**	**	**
	2°	1	D3	116,5	$3,3 \times 10^4$	0,974
	3°	0	D3	82,3	21,6	0,972
	4°	**	**	**	**	**
Zn_02_N2	1°	**	**	**	**	**
	2°	1	D3	98,3	$1,2 \times 10^3$	0,989
	3°	1	D3	73,8	8,2	0,973
	4°	**	**	**	**	**
Zn_03_N2	1°	1	D3	57,4	0,28	0,951
	2°	1	D3	85,6	50,3	0,978
	3°	**	**	**	**	**
Zn_04_N2	1°	**	**	**	**	**
	2°	1	D3	118,2	$7,3 \times 10^4$	0,953
	3°	1	D3	80,9	27,5	0,975
	4°	**	**	**	**	**
Zn_05_N2	1°	1	D3	59,0	0,4	0,990
	2°	1	D3	79,0	19,9	0,974
	3°	**	**	**	**	**

7.4 – ESPECTROMETRIA DE VIDA MÉDIA DE PÓSITRON (EVMP)

Analisando os parâmetros EVMP obtidos para os filmes da tinta a óleo branco de zinco, listados na Tabela 24 (p. 90), observa-se a diminuição nestes parâmetros ao iniciar as

reações de oxidação (cura) na matriz. Ao comparar os parâmetros dos filmes envelhecidos, nota-se a redução gradativa do tempo de vida (τ_3) da espécie positrônica atribuída à redução dos espaços vazios na matriz que acomodam os pósitron, relacionada ao valores do volume livre (VL) e fração evolume livre (FVL) e ao aumento da densidade eletrônica do meio, provavelmente pela inserção de átomos de oxigênio na estrutura, o que favorece o processo de aniquilamento “pick-off”.

De acordo com os dados apresentados na Tabela 24, a intensidade de formação (I3) de positrônio e a fração de volume livre (FVL) aumentam gradativamente, o valor do raio permanece em torno de 3,1 Å e o volume livre (VL) diminui gradualmente. Estas alterações estão relacionadas com as modificações ocorridas na matriz orgânica contendo óxido de zinco.

Tabela 24

Parâmetros EVMP medidos a 21 °C para os filmes da tinta a óleo branco de zinco a partir da análise dos espectros com τ_2 livre.

AMOSTRA	τ_3/ps	dp	I3/%	dp	χ^2	Raio (Å)	Volume (Å ³)	FVL
Zn_00	2,488	0,036	18,6	0,2	1,109	3,26 +/-0,02	144,9 +/- 2,8	46,2
Zn_01	2,313	0,041	14,1	0,2	0,932	3,12 +/-0,03	127,2 +/- 2,9	32,6
Zn_02	2,342	0,041	13,7	0,2	0,967	3,14 +/-0,04	130,0 +/- 2,3	32,0
Zn_03	2,233	0,036	15,5	0,2	0,979	3,05 +/-0,02	119,2 +/- 3,2	34,7
Zn_04	2,178	0,046	16,1	0,3	0,911	3,01 +/-0,03	113,8 +/- 2,8	35,0
Zn_05	2,065	0,032	16,301	0,201	0,091	3,07 +/- 0,02	106,79 +/-3,1	33,7

O aumento da intensidade de formação do positrônio (I3) está relacionado com o aumento da fração de volumes livres (FVL) na amostra indicando a ocorrência de reações que promovem a reticulação da matriz pelos processos de polimerização e ciclização gerando regiões com alta densidade eletrônica. A manutenção do valor do raio dos interstícios na

matriz indica que não ocorreram alterações significativas nas ligações químicas e nas interações presentes no meio.

Esta análise sugere que esteja ocorrendo dispersão de carga na superfície do cristal ou mesmo a polarização das faces apolares do sólido por deslocamento de íons oxigênio, o que favorece o processo de oxidação da matéria orgânica. Outra proposição é que esteja ocorrendo reações químicas em vários pontos da estrutura orgânica, principalmente em segmentos insaturados da cadeia, sem adsorção dos compostos gerados na superfície do pigmento.

CAPÍTULO 8

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este capítulo apresenta uma discussão baseada na comparação dos resultados obtidos das análises de Espectrometria de FTIR, Análise Térmica (TG, DTG, DSC e DTA) e EVMP das amostras de óleo de linhaça e das tintas a óleo, branco de titânio e branco de zinco, naturais e envelhecidas artificialmente. Além dos dados experimentais de cada técnica, foi feita a análise comparativa dos parâmetros cinéticos obtidos pelo modelo de Coats e Redfern (Método das integrais).

8.1 – ESPECTROMETRIA DE FTIR

Algumas bandas de absorção são típicas dos ésteres de gliceróis presentes nos óleos vegetais secativos, como por exemplo, do grupo metileno (2926 e 2855 cm^{-1}), grupo alceno terminal $\text{C}=\text{C}-\text{H}$ em *cis* (3020 cm^{-1}), grupos $\text{C}-\text{H}$ (1464 , 1379 e 725 cm^{-1}), grupo $\text{C}-\text{O}$ (1240 , 1165 e 1103 cm^{-1}) e grupo carbonílico $\text{C}=\text{O}$ ($1750 - 1740\text{ cm}^{-1}$). A ocorrência e a intensidade destas bandas dependem do estado de secagem do óleo e do meio de reação.

Ao comparar as Figuras 17 (p. 46), 24 (p. 62) e 31 (p. 78), nos Capítulos 5, 6 e 7, respectivamente, observa-se que os perfis dos espectros apresentados são semelhantes, apresentando algumas variações na intensidade das bandas de absorções características. Das modificações significativas ressalta-se a supressão da banda em 3020 cm^{-1} devido à isomerização *cis-trans* das duplas ligações e aos processos de oxidação esquematizados na Figura 7 do Capítulo 1 (p. 17). Outra modificação importante é a variação na frequência de

absorção do grupo carbonila conforme mostra o gráfico da Figura 39. Observa-se a diminuição destas frequências para as amostras de tintas naturais (Zn_00 e Ti_00) e para as amostras envelhecidas. Estas alterações confirmam a influência do pigmento na matriz orgânica por meio da complexação organometálica, descrita na Figura 9 do Capítulo 1 (p. 24), e do fenômeno mesomérico por efeito da ressonância, relacionados com as propriedades condutoras nos cristais dos óxidos (titânio e zinco) que constituem o pigmento da tinta. Além desta interação, deve-se considerar a influência eletrônica do meio modificando as propriedades da ligação dupla C=O.

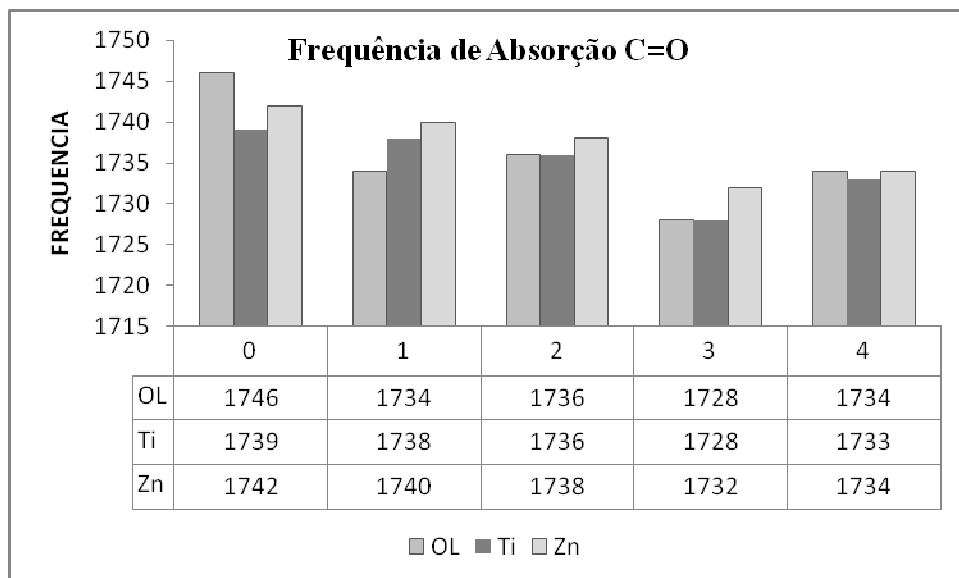


Figura 39 – Frequência de absorção do grupo C=O das amostras naturais e envelhecidas do óleo de linhaça e das tintas a óleo branco de titânio e branco de zinco.

Os óxidos, ZnO e TiO₂, são classificados como semi-condutores intrínsecos do tipo *n* (SHRIVER *et al.*, 2008). Neles, o fenômeno de ressonância com a matriz orgânica é favorecido pela condução extrínseca da corrente elétrica na rede cristalina, possibilitada pela pequena diferença de energia entre a banda de valência (preenchida) (SANTANA *et al.*, 2003), formada pela sobreposição dos orbitais 2*p* do oxigênio, e a banda de condução (vazia),

formada pela sobreposição dos orbitais *s* e *d* dos cátions (LEE, 2003). Esta diferença é designada por banda *gap* e os óxidos ZnO e TiO₂ apresentam estes valores iguais a 3,4 eV e 3,0 eV, respectivamente (KUNG, 1989). As propriedades físicas e eletrônicas nos cristais dependem das imperfeições e morfologia das estruturas cristalinas, da possibilidade de formação de vacâncias na estrutura (aniônicas ou catiônicas), e da ionicidade.

O óxido de zinco cristaliza-se numa estrutura hexagonal do tipo wurtzita, mostrada na Figura 40, na qual o cátion zinco se situa no centro de um tetraedro distorcido coordenado a quatro oxigênios vizinhos (MARTINS *et al.*, 2004). Possui superfícies polares, sendo uma delas o plano hexagonal (0001), onde os cátions zinco estão posicionados para fora. A outra superfície polar, identificada por (000 $\bar{1}$) apresenta átomos de oxigênio externo. O plano não polar (10 $\bar{1}0$) possui o íon oxigênio e zinco num mesmo plano (KUNG, 1989).

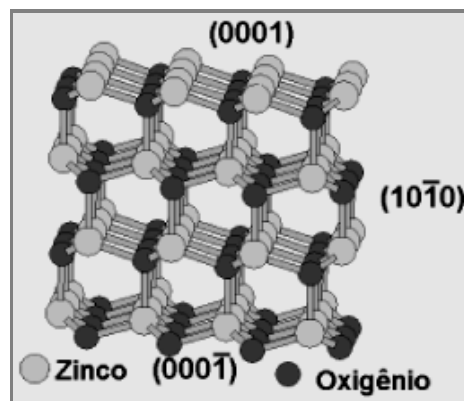


FIGURA 40 – Aglomerado ZnO – estrutura wurtzita
Fonte: MARTINS *et al.* (2004) p. 11

O dióxido de titânio existe em três formas alotrópicas (anatásio, rutilo e brookita), sendo que a forma rutilo não apresenta empacotamento compacto (LEE, 2003). Este óxido apresenta três superfícies não-polares (110), (100) e (001). Os defeitos apontados no retículo do TiO₂ são os sítios de vacância de oxigênio (em ponte e de retículo) que conferem propriedades de oxidação e redução, além de favorecer a adsorção de moléculas sobre a

superfície do óxido. A Figura 41 apresenta as celas unitárias de TiO_2 destacando as estruturas rutilo e anatásio.

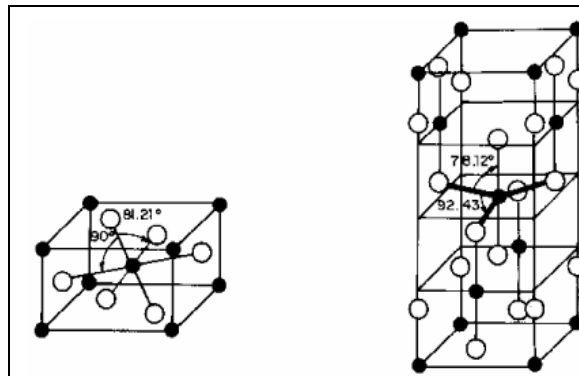


FIGURA 41 – Celas de TiO_2 (a) rutilo e (b) anatásio
Fonte: NOGUEIRA & JARDIM, 1998

A organização atômica nos aglomerados iônicos dos óxidos de zinco e de titânio favorece a interação da matriz orgânica, por meio de sítios positivos e negativos dos grupos oxigenados, na superfície do pigmento na forma bidentada (Figura 16, p. 44). A ressonância é favorecida pela condutividade na superfície do pigmento que ocorre através das cargas móveis atribuídas aos elétrons na banda de condução (EISBERG & RESNICK, 1994), promovidos da banda de valência. Esta promoção pode ocorrer por dois modos, sendo a primeira por agitação térmica, considerando que o sistema obedece à lei de Fermi-Dirac onde a barreira energética (E_*) pode ser determinada pela Equação 8.1.

$$E_* = 1/e^{(E-E_f)/KT} + 1 \quad (8.1)$$

Onde E_f é a energia de Fermi (energia do elétron mais energético à temperatura 0 K).

Outro meio de promover os elétrons da banda de valência para banda de condução é pela absorção da energia luminosa, comuns nos processos de fotocatalise. As condições experimentais de envelhecimento, descritas no Capítulo 3 (p.32), favorecem os dois meios supracitados de promover os elétrons entre as bandas de valência e condução, prevalecendo durante o experimento o fator temperatura.

A transferência de elétrons para a banda de condução gera pares elétron / lacunas (e^-/h^+) no sólido (SABINO, 2007) conforme esquematizado na Equação 8.2.a. O processo apresentado ocorre com liberação de energia estando de acordo com as curvas DTA das amostras apresentadas nos Capítulos 5 (p. 45), 6 (p. 61) e 7 (p. 77). A recombinação do par (e^-/h^+), mostrada na Equação 8.2.b e a transferência interfacial de cargas são competitivas e a prevalência de um ou de outro inibe ou não a atividade catalítica dos óxidos semi-condutores.



Segundo Farias *et al.* (1998), na superfície do pigmento é comum, em atmosfera oxidante, a presença das espécies O, O⁻, O₂ e O₂⁻, que são muito reativas aumentando as propriedades catalíticas dos óxidos. A presença do O₂ evita o processo de recombinação e^-/h^+ (Equação 8.2 b), mantendo a capacidade condutora do cristal.

8.2 – ANÁLISE TÉRMICA

A decomposição térmica das tintas naturais Zn₀₀ e Ti₀₀ e de seus filmes envelhecidos são precedidos pelo aumento de massa apresentados nos Capítulos 6 (p. 61) e

7 (p. 97). Analisando as Figuras 26 (p. 65) e 33 (p. 80) observa-se que o comportamento dos pigmentos ZnO e TiO₂ é diferenciado na presença dos gases N₂ e O₂.

A adsorção do oxigênio pelos pigmentos, em atmosfera de ar sintético, é esperada devido a etapa de iniciação da auto-oxidação. Em atmosfera dinâmica de nitrogênio, o aumento da massa proveniente da adsorção deste gás pode ser explicada com base no trabalho de Pissetti *et al.* (2007) sobre a síntese de complexo ferro (II)-nitrogênio. Neste trabalho, os autores confirmam a possibilidade da interação/coordenação deste gás com centros metálicos, apesar do seu caráter inerte, e que grau da interação depende das características destes centros.

O nitrogênio, por ser uma molécula não-polar, possuir alta energia de ionização, baixo caráter doador de densidade eletrônica pela ligação sigma (σ) e baixo caráter receptor de densidade eletrônica pela ligação pi (π), faz com que sua interação com o metal dependa do ambiente reacional, do modo de ligação e do centro metálico. Nas superfícies dos óxidos, a separação de carga entre cátions e ânions favorece o fenômeno da adsorção dissociativa heterolítica, esquematizada na Equação 8.3, o que vai depender do momento dipolo da molécula. Assim, é possível afirmar que o óxido de titânio estabilize o N₂ enquanto que as propriedades condutoras do ZnO favorecem a adsorção dissociativa ou a dessorção deste gás (Equação 8.3).



Estes óxidos estabilizam os compostos oxigenados por ressonância devido às suas propriedades condutoras que possibilitam a estabilização eletrônica de compostos oxigenados, por mesomerismo como discutido no Capítulo 4 (p. 38).

Na superfície dos pigmentos, a matriz orgânica é estabilizada de tal forma que favoreça o processo de auto-oxidação, principalmente, no sistema contendo ZnO. Segundo

Farias *et al.* (1998) há probabilidade de formação de oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$) na superfície do óxido conforme mecanismo apresentado nas Equações 8.4 e 8.5.



O oxigênio singlete é uma espécie reativa que pode interagir com o substrato (matriz orgânica) para gerar peróxidos, iniciando-se o processo radicalar (ALLEN, 1992), mostrado nas Equações 1.3 a 1.8 (p. 12) do Capítulo 1. Estas propostas corroboram com as curvas DTA obtidas em atmosfera dinâmica de ar sintético (Figura 21, p. 51) indicando que no intervalo de temperatura que antecede o pico exotérmico, em atmosfera de ar sintético, pode estar sendo gerado oxigênio singlete, dentre outros compostos, desencadeando o processo oxidativo representado pelo pico intenso no segundo estágio da curva DTA. A reação da espécie reativa ($^1\text{O}_2$) com a matriz orgânica está esquematizada na Figura 5 (p. 14) do Capítulo 1.

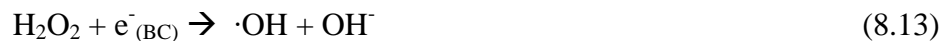
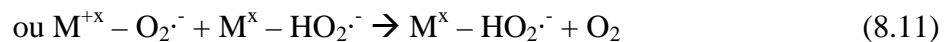
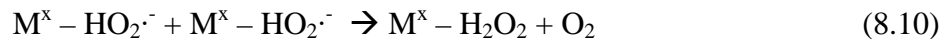
A formação de lacunas, esquematizada na Equação 8.2a (p. 96), ocorre na superfície do pigmento liberando energia (FARIAS *et al.*,1998) justificando o evento exotérmico ocorrido no intervalo entre a temperatura inicial e 400°C das curvas DTA dos filmes das tintas a óleo em atmosfera de ar sintético ou nitrogênio.

De acordo com a afirmação de Valente *et al.* (2005), na superfície do óxido ocorrem fenômenos de adsorção, excitação, recombinação e captação. Além destas, pode ocorrer a reação reversa dos elétrons com os produtos da oxidação conforme mostra as Equações 8.6 a e b.



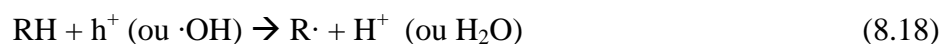
A adsorção das moléculas de ácidos graxos dos triacilgliceóis ou de fragmentos de moléculas proveniente da oxidação (inclusive carbonatos) na superfície dos óxidos ocorre nos sítios ativos hidrofílicos por meio dos grupos carbonílicos, que podem atuar como ácidos ou bases de Lewis, ou por meio das insaturações presentes nas cadeias dos ácidos do triacilglicerol.

O mecanismo de oxidação das moléculas orgânicas, constituintes do óleo de linhaça e das tintas a óleo, pode ocorrer diretamente, através das lacunas geradas na estrutura do óxido ou por meio de mecanismo indireto, no qual moléculas de oxigênio atuam como seqüestradores de elétrons para formar íons superóxidos ($O_2^{\cdot-}$) precursores de peróxido de hidrogênio, que pode dissociar-se em radicais OH^{\cdot} , conforme Equações 8.7 a 8.15.



O óxido de zinco apresenta atividade elevada diante do oxigênio molecular e o óxido de titânio, diante do nitrogênio molecular. As transformações na superfície do óxido possibilitam a formação de radical superóxido que se mantém adsorvido. Este radical é um

agente oxidante que combina-se com radical alquilperoxil para formar um tetraóxido instável, que se decompõe posteriormente, gerando diversos produtos conforme as Equações 8.16 a 8.22.



Os produtos formados nas etapas de oxidação podem manter-se adsorvidos na superfície do catalisador, desencadeando novos mecanismos de degradação. Segundo Hazra *et al.* (2004), dependendo do tamanho das moléculas, elas irão volatilizar-se em várias faixas de temperatura.

8.3 – ESTUDO CINÉTICO

A Figura 42 (p. 101) mostra a variação da energia de ativação em função do tempo de envelhecimento do óleo de linhaça e das tintas a óleo, branco de titânio e branco de zinco. Por meio deste gráfico pode-se afirmar que das amostras naturais a matriz contendo óxido de zinco é a que apresenta maior energia de ativação (E_a), corroborando com os parâmetros EVMP que indicam que nesta matriz o grau de organização é superior que nos outros sistemas devido às propriedades do óxido de zinco de interagir com os compostos orgânicos do óleo.

Nota-se, ainda, que o processo de envelhecimento provoca alterações nesta matriz que passa a se comportar como a matriz contendo o dióxido de titânio. Estas alterações fragilizam o sistema reduzindo a energia necessária para ocorrência da decomposição térmica dos produtos das reações de auto-oxidação (LEIVA *et al.*, 2006).

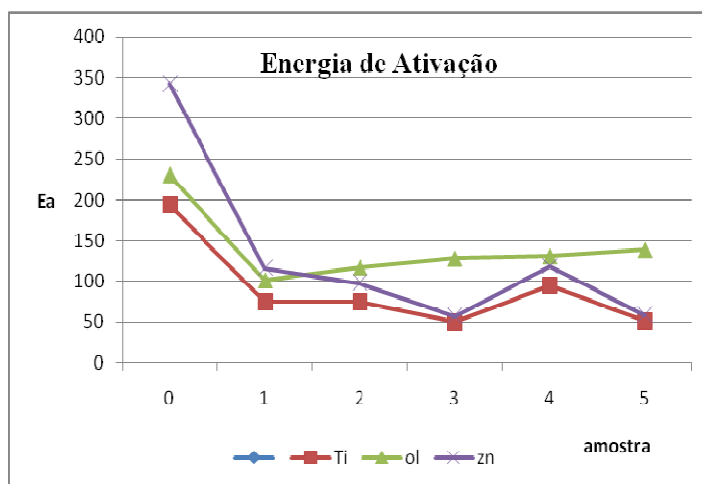


Figura – 42 – Variação da Energia de ativação em função do tempo de envelhecimento para o óleo de linhaça e para as tintas a óleo branco de titânio e branco de zinco.

8.4 – ESPECTROMETRIA DE VIDA MÉDIA DE PÓSITRON (EVMP)

Os gráficos apresentados na Figura 43 (p. 102) mostram a relação entre os parâmetros EVMP, Tempo de Vida – τ_3 (a), Intensidade de Formação – I3 (b), Volume Livre – VL (c) e Raio - R (d), obtidos no estudo das amostras naturais, do óleo de linhaça e das tintas a óleo branco de zinco e de titânio, e dos seus filmes envelhecidos.

Deve-se ressaltar, por meio dos gráficos da Figura 43 (p. 102), a correlação entre os parâmetros τ_3 , VL e R para as amostras naturais e envelhecidas. Porém, o valor de I3 mantém-se praticamente inalterado para as tintas a óleo implicando que variações na densidade eletrônica proveniente dos processos oxidativos ocorridos nas matrizes durante a

cura do material são mais significativas nos sistemas contendo apenas o óleo de linhaça. Nos filmes das tintas a óleo, a pequena variação nestes parâmetros está relacionada com as propriedades condutoras dos pigmentos.

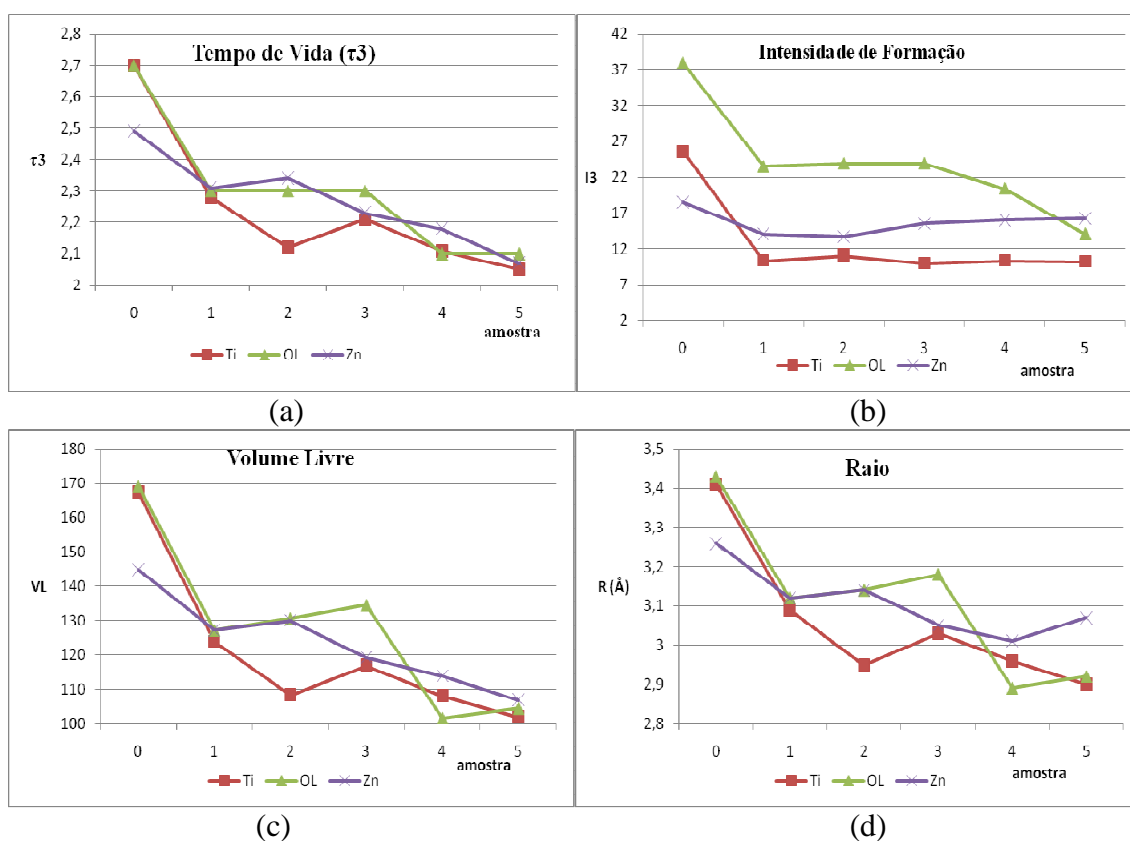


Figura 43 – Parâmetros EVMP – Tempo de Vida (a), Intensidade de Formação (b), Volume Livre (c) e Raio (d) das amostras de óleo de linhaça e tintas a óleo branco de zinco e de titânio, naturais e envelhecidas.

Observa-se que a amostra Zn_00 apresenta todos os valores para os parâmetros EVMP menor que os parâmetros das amostras OL_00 e Ti_00 sugerindo que o sistema contendo óxido de zinco seja mais organizado devido à capacidade deste óxido para interagir com a matriz orgânica. Os parâmetros apresentados para a tinta a óleo branco de titânio natural indicam que a interação entre o pigmento e a matriz orgânica é mínima fazendo com que o parâmetro volume livre (VL) seja atribuído apenas ao óleo de linhaça presente na tinta.

Apesar dos valores τ_3 e VLR para as amostras OL_00 e Ti_00 serem muito próximos, o óleo de linhaça apresenta maior I3 o que confirma que no sistema contendo dióxido de titânio há inibição da formação de espécies positrônicas.

Conforme apresentado no Capítulo 1, o envelhecimento das tintas a óleo é caracterizado pela ocorrência de reações de oxidação que promovem a reticulação da matriz, diminuição do espaço vazio na matriz pela formação de ligações ou interações envolvendo os constituintes. Estas alterações podem ser confirmadas pela redução dos valores do Volume livre nas amostras envelhecidas e pelas características macroscópicas observadas nos filmes do óleo de linhaça e das tintas a óleo contendo ZnO e TiO₂.

CAPÍTULO 9

CONCLUSÕES

Neste trabalho, foram aplicadas técnicas analíticas envolvendo métodos térmicos e espectroscópicos para estudar matrizes contendo óleo de linhaça como componente comum. A primeira matriz consiste em óleo de linhaça natural, a segunda e a terceira são tintas a óleo contendo os pigmentos brancos de óxido de zinco (ZnO) e dióxido de titânio (TiO₂).

O foco do estudo foi o comportamento térmico das matrizes orgânicas naturais e oxidadas em atmosferas dinâmicas de nitrogênio “inerte” e ar sintético (oxidante).

Como fundamentação teórica, foi utilizada a teoria sobre semicondutores e sobre os óxidos de metais de transição, complementados com mecanismos de reações envolvendo a matriz orgânica (Triacilgliceróis) em processos de oxidação, auto-oxidação e fotoxidação. Foi tomado como ponto de partida, que os óxidos de metais de transição, principalmente o dióxido de titânio, são utilizados como catalisadores em processos de oxidação de compostos orgânicos em solução aquosa.

O estudo dos filmes do óleo de linhaça e das tintas a óleo branco de titânio e branco de zinco, utilizando as técnicas da Análise Térmica (TG, DTG e DTA), como técnicas principais, foi o objetivo principal desta tese.

Experimentalmente, foi comprovada, por espectrometria na região do infravermelho (FTIR), a ocorrência da oxidação em cinco lotes de cada matriz, sendo um deles a amostra natural e as demais envelhecidas artificialmente. Os resultados foram comparados com os apresentados na literatura, confirmando a formação de várias classes de compostos oxigenados. Todas as amostras foram submetidas à termogravimetria (TG) e à análise térmica

diferencial (DTA), conforme descrito no Capítulo 3 (p. 32) desta tese, que foram registradas simultaneamente. As curvas registraram as modificações ocorridas nas amostras durante o aquecimento dinâmico até 800°C e, por meio das curvas DTA, foi detectada a influência dos pigmentos (ZnO e TiO₂) no processo termoxidativo da matriz orgânica devido à capacidade condutora destes compostos.

Aliados à termogravimetria, os resultados foram complementados pelos dados obtidos por Espectroscopia de Vida Média de Pósitron (EVMP) e por tratamento cinético, utilizando o método de Coats e Redfern. Os dados de EVMP auxiliaram com as informações sobre os interstícios nos materiais naturais e envelhecidos, e sobre os volumes destes “buracos”. Os parâmetros cinéticos esclarecem sobre a barreira energética para a ocorrência da termod decomposição (Energia de ativação) e sobre as alterações entrópicas provocadas pelo processo (Fator pré-exponencial).

Os resultados experimentais possibilitam afirmar que os dois pigmentos brancos, óxido de zinco e dióxido de titânio, catalisam o processo de oxidação da matriz orgânica contendo triacilgliceróis devido às propriedades condutoras na superfície destes óxidos. Outra evidência experimental leva a concluir que há formação de oxigênio singlete na superfície dos pigmentos, quando submetidos à atmosfera oxidante, o que promove a oxidação mais rápida da matriz orgânica com aparecimento de pico evidente na curva DTA.

É importante destacar que, ao comparar os resultados referentes às matrizes em estudo, a matriz que contém o ZnO apresenta maior atividade catalítica na oxidação de materiais orgânicos (triacilgliceróis), promovendo o processo em temperaturas mais baixas, porém, com energia de ativação e fator pré-exponenciais elevados. Estes dados permitem concluir que as propriedades deste óxido possibilitam interações mais fortes com o material orgânico, formando uma estrutura mais organizada e que a capacidade condutora da superfície do material sólido acelera o processo de oxidação. Além disso, há outras evidências

experimentais que sugerem que a reação de oxidação ocorrida na superfície deste pigmento, em atmosfera de nitrogênio, está relacionada com a migração do oxigênio presente na estrutura cristalina no plano polar.

Os mecanismos envolvidos no processo de secagem e cura de materiais pictóricos são extremamente complexos e sofrem influências de vários fatores do ambiente que são submetidas. Acredita-se que este trabalho contribuirá para a compreensão das reações químicas envolvidas nas matrizes oleosas das tintas a óleo contendo os pigmentos ZnO e TiO₂, que podem provocar alterações físicas (danos) nestes materiais. As informações obtidas podem ser úteis nos trabalhos de restauração, datação e validação de obras de arte.

Este trabalho não é conclusivo, pois conforme citado anteriormente, existem muitas variáveis envolvidas nos processos químicos que promovem o “envelhecimento” das tintas a óleo, o que requer o desenvolvimento de trabalhos complementares que possibilitem a compreensão de todo o mecanismo.

Como propostas de trabalhos futuros, tomando este como ponto de partida ressaltam-se:

1. Estudo cinético de todas as etapas de decomposição do óleo de linhaça e das tintas a óleo naturais, considerando os pigmentos presentes na matriz;
2. Estudo cinético de todas as etapas de decomposição dos filmes envelhecidos do óleo de linhaça e das tintas a óleo, considerando os pigmentos presentes na matriz e modificando as condições experimentais de envelhecimento;
3. Identificação dos compostos formados em cada etapa de auto-oxidação utilizando técnicas acopladas como Py-CG; EM-CG, TG-FTIR, outras.
4. Viabilidade da utilização do óxido de zinco como oxidante em matrizes orgânicas sólidas.

5. Estudo da utilização do óxido de zinco como retardante de chama em matrizes orgânicas sólidas, polímeros, blendas, etc.
6. Viabilidade da utilização do óxido de zinco como oxidante de matéria orgânica nos processos fotoquímicos para solução de problemas ambientais.
7. Acompanhamento da cinética das reações de auto-oxidação por EVMP.
8. Estudos das propriedades ópticas das tintas a óleo.
9. Estudo do material residual utilizando RAMAN.
10. Outros.

REFERÊNCIAS

- ADAMS, D. M.; *Metal Ligand and Related Vibrations*. London: Edward Arnold Ltd., 1967. 379 p.
- AFREMOW, L. C.; VANDEBERG, J. T.; High Resolution Spectra of Inorganic Pigments and Extenders in the Mid – Infrared Region From 1500 cm^{-1} to 200 cm^{-1} . *J. Paint Technol.*, v. 38, n. 495, p. 169 – 202, 1966.
- AGGARWAL, P.; DOLLIMORE, D.; Degradation of Starchy Food Material by Thermal Analysis. *Thermochim. Acta*, v. 357, p. 57 – 63, 2000.
- AKCELRUD, L.; *Fundamentos da Ciência dos Polímeros*. Barueri: Manole, 2007, 288 p.
- ALLEN, N. S.; *Action of light on dye and pigmented polymers*. In: HORIE, C. V. *et al.*; *Polymers in Conservation*. Cambridge: Bookcraft, 1992. P.193 – 213.
- ALLEN, N. S.; EDGE, M.; ORTEGA, A.; SANDOVAL, G.; LIAUW, C. M.; VERRAN, J.; STRATTON, J.; MCINTYRE, R. B.; Degradation and Stabilisation of Polymers and Coatings: Nano versus Pigmentary Titania Particles. *Polym. Degrad. Stab.*, v. 85, n. 3, p. 927 – 946, 2004.
- ALLINGER, N.; *Química Orgânica*, 2ª ed., Rio de Janeiro: LTC, 1976.
- ANDRADE, J.; IHA, K.; ROCCO, J. A. F. F.; BEZERRA, E. M.; SUÁREZ-IHA, M. E. V.; PINHEIRO, G. F. M.; Análise Térmica Aplicada ao Estudo de Materiais Energéticos. *Quím. Nova*, v. 30, n. 4, p. 952 – 956, 2007.
- ARAÚJO, C. R.; MOTHE, C. G.; Uso de Programa Computacional Aliado às Técnicas de Análise Térmica para Determinação de Parâmetros Cinéticos de Compósitos de PU/Fibra de Curauá. *Revista Analytica*, n. 4, p. 37 – 43, 2003.
- ARAÚJO, J. M. A.; *Química dos Alimentos: Teoria e Prática*. Viçosa: Imprensa Universitária, 1995. 335 p.

ARBIZZANI, R.; CASELLATO, U.; FIORIN, E.; NODARI, L.; RUSSO, U.; VIGATO, P. A.; Decay Makers for the Preventative Conservation and Maintenance of Paintings. *J. Cult. Herit.*, v. 5, n. 2, p. 167 – 182, 2004.

AVILA, I.; CRNKOVIC, P.; M.; MILIOLI, F. E.; Determinação dos Parâmetros de Arrhenius da Reação de Sorção do Dióxido de Enxofre por Calcário. *Quím. Nova*, v. 30, n. 5, p. 1275 – 1281, 2007.

BARREIROS, A. L. B. S.; DAVID, J. M.; DAVID, J. P.; Estresse Oxidativo: Relação entre a Geração de Espécies Reativas e Defesa do Organismo. *Quím. Nova*, v. 29, n. 1, p. 113 – 123, 2006

BELITZ, H.; GROSCHE, W. *Química de los alimentos*. 2^a ed.. Zaragoza: Editorial ACRIBIA S.A., 1992.

BESSLER, K. E.; RODRIGUES, L. C.; Os Polimorfos de Carbonato de Cálcio – Uma Síntese Fácil de Aragonita. *Quím. Nova*, v. 31, n. 1, p. 178 – 180, 2008.

BOQUILLON, N.; FRINGANT, C.; Polymer Networks Derived from Curing of Epoxidised Linseed Oil: Influence of Different Catalysts and Anhydride Hardeners. *Polymer*, v. 41, n. 24, p. 8603 – 8613, 2000.

BRAGA, M. M. *Estudo do Comportamento Térmico, no Estado Sólido, de Alguns Complexos de Cr(III), Fe(III) e Co(III) – Teste de Modelos Cinéticos*. Orientador: José Caetano Machado. 1989. 257 f. (Tese de Doutorado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, 1989.

BROWN, B. J.; Positron Annihilation and Electron Densities in Organic Liquids. *Aust. J. Chem.*, v. 27, p. 1125 – 1127, 1974.

CABALLERO, J. A.; CONESA, J. A.; Mathematical Considerations for Nonisothermal Kinetics in Thermal Decomposition. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, v. 73, p. 85 – 100, 2005.

CALLIGARIS, S.; ARRIGHETTI, G.; BARBA, L.; NICOLI, M. C.; Phase Transition of Sunflower Oil as Affected by the Oxidation Level. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, v. 85, n. 7, p. 591 – 598, 2008.

CARLOS, R. M.; A Aplicação da Fotoquímica Inorgânica nas Diversas Áreas da Ciência. *Quím. Nova*, v. 30, n. 7, p. 1686 – 1694, 2007.

CASSIA-SANTOS, M. R.; SOUSA, V. C.; OLIVEIRA, M. M.; BUENO, P. R.; BACELAR, W. K.; ORLANDI, M. O.; BARRADO, C. M.; GOMES, J. W.; LONGO, E.; LEITE, E. R.; VARELA, J. A.; Cerâmicas Eletrônicas à Base de SnO₂ e TiO₂. *Cerâmica*, v. 47, n. 303, p. 136 – 145, 2001.

CHAN, T. Y. A.; ODLYHA, M.; The Effect of Relative Humidity and Pigment Type on Paint Films. *Thermochim. Acta*, v. 269, p. 755 – 767, 1995.

CHEN, Z. Q.; UEDONO, A.; SUZUKI, T.; HE, J. S.; Positron Annihilation Study of Free Volume Holes in Polymers and Polymer Blends. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, v. 255, n. 2, p. 291 – 294, 2003.

CHURCH, A. H.; The Chemistry of Paints and Paintings. *Nature (London, U. K.)*, v. 45, n. 1159, p. 241 – 245, 1892.

COSTA, P.; PILLI, R.; PINHEIRO, S.; VASCONCELLOS, M.; *Substâncias Carboniladas e Derivados*. São Paulo: Bookman. 2003. (Série Química Orgânica).

COTTE, M.; CHECROUN, E.; SUSINI, J.; DUMAS, P.; TCHORELOFF, P.; BESNARD, M.; WALTER, Ph.; Kinetics of Oil Saponification by Lead Salts in Ancient Preparations of Pharmaceutical Lead Plasters and Painting Lead Mediums. *Talanta*, v. 70, n.5, p. 1136 – 1142, 2006.

DANTAS, M. B.; CONCEIÇÃO, M. M.; SANTOS, I. M. G.; SOUZA, A. G.; Avaliação da Estabilidade Térmica e Reologia do Biodiesel Etfílico e Metílico Obtido Através da Transesterificação do Óleo de Milho. In: CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DE BIODIESEL, 1, 2006, Brasília, DF. *Artigos Técnicos-Científicos*. Brasília, DF: MCT/ABIPTI, 2006. p. 163 – 168.

DERRICK, M. R.; STULIK, D.; LANDRY, J. M.; *Infrared Spectroscopy in Conservation Science*. Los Angeles: GETTY, 1999. 235 p.

DUPONT, J.; *Química Organometálica: Elementos do Bloco d*. Porto Alegre: Bookman, 2005. 300p.

EISBERG, R.; RESNICK, R.; Sólidos – Condutores e Semicondutores. In. Física Quântica – Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas. Rio de Janeiro: Campus, 1994. Cap. 13, p. 563 – 600.

FARIA, E. A.; LELES, M. I. G.; IONASHIRO, M.; ZUPPA, T. O.; FILHO, N. R. A.; Estudo da Estabilidade Térmica de Óleos e Gorduras Vegetais por TG/DTG e DTA. Ecl. Quím., v. 27, 2009 .

FARIAS, R. F.; OLIVEIRA, O. A.; JUNIOR, H. S.; BORGES, F. M. M.; SILVA, A. O.; Estudo Cinético por TG e DSC da Decomposição Térmica de Alguns Adutos de Haletos de Cádmiio. Quím. Nova, v. 21, n. 2, p. 164 – 166, 1998.

FEIJÓ, F. D.; MAGALHÃES, W. F.; FREITAS, R. F. S.; SOUSA, R. G.; Estudo da Influência das Concentrações de Monômero Principal e de Agente Reticulante na Estrutura do Gel Poli(N-isopropilacrilamida) Através de Espectroscopia de Aniquilação de Pósitrons. Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 9, n. 4, p. 33 – 38, 1999.

FELLER, R. L.; Accelerated Aging – Photochemical and Thermal Aspects. Amsterdam: FOM, 1994. 275 p.

FELLER, R. L.; STOLOW, N.; JONES, E. H.; On Pictures and Their Solvents. Washington: National Gallery of Art, 1985.

FJALLSTROM, P.; ANDERSSON, B.; NILSSON, C.; Drying of Linseed Oil Paints: the Effects of Substrate on the Emission of Aldehydes. Indoor Air, v. 13, p. 277 – 282, 2003.

FORTES, I. C. P.; Analytical Pyrolysis and GC/MS of Pyrolysates From Vegetable Oils (and Their Calcium Soaps) Extracted from the Fruit of Macauba Palm (Acrocomia sclerocarpa M.). Orientador: Peter J Baugh. 1994. 277 f. Tese (Doutorado em Química) – Department of Chemistry and Applied Chemistry – University of Salford, 1994.

FREEMAN, E. S.; CARROLL, B.; The Application of Thermoanalytical Techniques to Reaction Kinetics. The Thermogravimetric Evaluation of the Kinetics of the Decomposition of Calcium Oxalate Monohydrate. Anal. Chem.(Washington, DC, U.S.), v. 62, n.4, p. 394 – 397, 1958.

FRIMER, A. A.; *Singlet O₂ – Polymers and Biomolecules*. Florida: CRC Press, 1985. 208 p.

GALVÃO, E. L.; SILVA, D. C. F.; SILVA, J. O.; MOREIRA, A. V. B.; SOUSA, E. M. B. D.; Avaliação do Potencial Antioxidante e Extração Subcrítica do Óleo de Linhaça. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*. v. 28. n. 3, p. 551 – 557, 2008.

GARCIA, C. C.; FRANCO, P. I. B. M.; ZUPPA, T. O.; ANTONIOSI FILHO, N.; LELES, M. I. G.; Thermal Stability Studies of Some Cerrado Plants Oils. *J. Therm. Anal. Calorim.*, v. 87, n. 3, p. 645 – 648, 2007.

GARCIA, J. U.; SANTOS, H. I.; FIALHO, A. P.; GARRO, F. L. T.; FILHO, N. R. A.; LELES, I. G.; Estudo da Estabilidade Térmica de Óleos de Peixes em Atmosfera de Nitrogênio. *Ecl. Quím.*, v. 29, n. 2, p. 44 – 46, 2004.

GENESTAR, C.; CIFRE, J.; Thermal Analysis for The Characterisation of Grounds Used in Works of Art: Preliminary Results. *Thermochim. Acta*, v. 385, n.1-2, p. 117 – 126, 2002.

GIMENO-ADELENTADO, J. V.; MATEO-CASTRO, R.; DOMÉNECH-CARBÓ, M. T.; BOSCH-REIG, F.; DOMÉNECH-CARBÓ, A.; CASAS-CATALÁN, M. J.; OSETE-CORTINA, L.; Identification of Lipid Binders in Paintings by Gas Chromatography Influence of the Pigments. *J. Chromatogr. A*, v. 922, p. 385 – 390, 2001.

GORKUM, R. V.; BOUWMAN, E.; The Oxidative Drying of Alkyd Paint Catalysed by Metal Complexes. *Coord. Chem. Rev.*, v. 249, n. 17 – 18, p. 1709 – 1728, 2005.

GOUVEIA, D. S.; BRESSIANI, D. S. A. H. A.; BRESSIANI, J. C.; Efeito do Carbonato Durante a Síntese da Hidroxiapatita. *Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais*, v. 17, 2006, Foz do Iguaçu. Resumo. p. 133 – 143.

GRAFUTIN, V. I., PROKOP'EV, E. P.; Positron Annihilation Spectroscopy in Materials Structure Studies. *Physics-Uspekh*, v. 45, n. 1, p. 59 – 74, 2002.

GUTSCHE, C. D. *Química dos Compostos Carbonilados*. Tradução de Aurora Giora Albanese. São Paulo: Ed. Edgard Blucher Ltda., 1970. 148 p.

HATAKEYAMA, T.; LIU, Z.; *Handbook of Thermal Analysis*. Chichester: John Wiley & Sons, 2000. 452 p.

HAZRA, A.; ALEXANDER, K.; DOLLIMORE, D.; RIGA, A.; Characterization of Some Essential Oils and Their Key Components: Thermoanalytical Techniques. *J. Therm. Anal. Calorim.*, v. 75, n.1, p. 317 – 330, 2004.

HELLÍN, L. C.; CLAUSELL, M. P. R. Incidencia de la Fritura en La Composición de la Fracción Lipídica de Diversos Aperitivos de Consumo Generalizado en Nuestro País. *Anal. Bromatol.*, v.36, n.1, p. 5 – 31, 1984.

HILL, A. F.; *Organotransition Metal Chemistry*. Bristol: Interscience, 2002. 185 p.

HITES, R. A., Quantitative Analysis of Triglyceride Mixtures by Mass Spectrometry. *Anal. Chem.(Washington, DC, U.S.)*, v.42, n. 14, p. 1736 – 1740, 1970.

IHA, J. A.; ANDRADE, J.; ROCCO, J. A. F. F.; FRANCO, G. P.; SUZUKI, N.; SUAREZ-IHA, M. E. V.; Determinação dos Parâmetros Cinéticos de Decomposição Térmica para Propelentes BS e BD. *Ecl. Quím.*, v. 32, n. 3, p. 45 – 50, 2007.

IOAKIMOGLU, E.; BOYATZIS, S.; ARGITIS, P.; FOSTIRIDOU, A.; PAPANAGIOTOU, K.; YANNOVITS, N.; Thin Films Study on the Oxidation of Linseed Oil in the Presence of Selected Copper Pigments. *Chem. Mater.*, v. 11, p. 2013 – 2022, 1999.

ISHIOKA, T.; SHIBATA, Y.; TAKAHASHI, M.; KANESAKA, I.; Vibrational Spectra and Structures of Zinc Carboxylates II. Anhydrous Zinc Acetate and Zinc Stearate. *Spectrochim. Acta, Part A*, v. 54, p. 1811 – 1818, 1998.

JONES, C. J.; *A Química dos Elementos dos Blocos d e f*. Tradução de Maria Domingues Vargas. Porto Alegre: Bookman, 2002. 184 p.

KAISERSBERGER, E.; DSC Investigation of the Thermal Characterization of Edible Fats and Oils. *Thermochim. Acta*, v. 151, p. 83 – 90, 1989.

KASPRZYCKA-GUTTMAN, T.; ODZENIAK, D.; Specific Heats of Some Oils and a Fat. *Thermochim. Acta*, v. 191, p. 41 – 45, 1991.

KISSINGER, H. E.; Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis. *Anal. Chem. (Washington, DC, U.S.)*, v. 29, n. 11, p. 1702 – 1706, 1957.

KOK, M. V.; Thermal Investigation of Seyitomer Oil Shale. *Thermochim. Acta*, v. 369, p. 149 – 155, 2001.

KOK, M. V.; ACAR, C.; Kinetics of Crude Oil Combustion. *J. Therm. Anal. Calorim.*, v. 83, n. 2, p. 445 – 449, 2006.

KOK, M. V.; POKOL, G.; KESKIN, C.; MANDARÁSZ, J.; BAGCI, S.; Combustion Characteristics of Lignite and Oil Shale Samples by Thermal Analysis Techniques. *J. Therm. Anal. Calorim.*, v. 76, n. 1, p. 247 – 254, 2004.

KUNG, H. H.; *Transition Metal Oxides: Surface Chemistry and Catalysis*. The Netherlands: Elsevier, 1989. 285 p.

LAZZARI, M.; CHIANTORE, O.; Drying and Oxidative Degradation of Linseed Oil. *Polym. Degrad. Stab.*, v. 65, n. 2, p. 303 – 313, 1999.

LEE, J. D.; *Química Inorgânica: Não Tão Concisa*. 3ª ed., São Paulo: Edgard Blucher, 2003.

LEIVA, C. R. M.; CRNKOVIC, P. M.; SANTOS, A. M.; O Emprego da Termogravimetria para Determinar a Energia de Ativação do Processo de Combustão de Óleos Combustíveis. *Quím. Nova*, v. 29, n. 5, p. 940 – 946, 2006.

LEVISON, H. W.; Yellowing and Bleaching of Paint Films. *Journal of the American Institute for Conservation*, v. 24, n. 2, p. 69-76, 1985.

LI, C. R.; TANG, T. B.; A New Method for Analysing Non-isothermal Thermoanalytical Data From Solid-State Reactions. *Thermochim. Acta*, v. 325, p. 43-46, 1999.

LITWINIENKO, G.; DANILUK, A.; KASPRZYCKA-GUTTMAN, T.; A Differential Scanning Calorimetry Study on the Oxidation of C₁₂–C₁₈ Saturated Fatty Acids and Their Esters. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, v. 76, n. 6, p. 655 – 702, 1999.

LOPES, J. C. D.; *Espectroscopia no Infravermelho*, 1994. (Apostila). Dep. Química-UFMG 75p.

LOW, M. J. D.; BAER, N. S.; Application of Infrared Fourier Transform Spectroscopy to Problems in Conservation. I. General Principles. *Stud. Conserv.*, v.22, p.116 – 128, 1977.

LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E.; *Caracterização de Polímeros – Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica*. Rio de Janeiro: E-papers, 2001. 366 p.

MADRAS, G.; McCOY, B. J.; Effect of Hydrogen Donors on Polymer Degradation. *Catal. Today*, n. 40, n. 4, p. 321 – 332, 1998.

MAGALHÃES, W. F.; *Estudo de Interações Moleculares Envolvendo Moléculas da N-Benzoil-N-Fenilhidroxilamina e Solventes Orgânicos, Utilizando as Técnicas da Espectroscopia de Variação de Vida-média de Pósitron e Positrônio e Outras*. Orientador: José Caetano Machado. 1983. 123 f. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 1983.

MALLÉGOL, J.; GONON, L.; COMMEREUC, S.; VERNEY, V.; Thermal (DSC) and Chemical (iodometric titration) Methods for Peroxides Measurements in Order to Monitor Drying Extent of Alkyd Resins. *Prog. Org. Coat.*, v. 41, n. 1 – 3, p. 171 – 176, 2001.

MALLÉGOL, J.; LEMAIRE, J.; GARDETTE, J.; Drier Influence on the Curing of Linseed Oil. *Prog. Org. Coat.*, v.39, n. 2 – 4, p. 107 – 113, 2000.

MARKLEY, K. S.; *Fatty Acids: Their Chemistry and Physical Properties*. New York: Interscience, 1947. 668 p.

MARTINS, J. B. L.; SAMBRANO, J. R.; VASCONCELLOS, L. A. S.; LONGO, E.; TAFT, C. A.; Análise Teórica da Interação de CO, CO₂ e NH₃ com ZnO. *Quím. Nova*, v. 27, n. 1, p. 10 – 16, 2004.

MATOS, J. R.; MIYANO, M. H.; SIQUEIRA, L.; MOURA, M. F. V.; LUIZ, J. M.; Ilustração da Influência da Razão de Aquecimento nos Resultados de Termogravimetria. *Quím. Nova*, v. 23, n. 1, p. 113 – 115, 2000.

MAYER, R.; *Manual do Artista de Técnicas e Materiais*. Tradução de Christine Nazareth. São Paulo: Martins Fontes, 1999. P. 3-542.

MCNEILL, C. V.; Fundamental Aspects of Polymer Degradation. In: HORIE, C. V. *et al.*; *Polymers in Conservation*. Cambridge: Bookcraft, 1992. P. 14-32

MEILUNAS, R. J.; BENTSEN, J. G.; STEINBERG, A.; Analysis of Aged Paint Binders by FTIR Spectroscopy. *Stud. Conserv.*, v. 35, p. 35 – 51, 1990.

MIANOWSKI, A.; The Coincidence of Mass Integrals $g(\alpha)$. *J. Therm. Anal. Calorim.*, v. 60, n. 1, p. 79 – 83, 2000.

MILLS, J. S.; WHITE, R.; *The Organic Chemistry of Museum Objects*. 2. Ed., Oxford: Butterworth Heinemann, 1994. 205 p.

MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D.; *Análise Térmica de Materiais*. São Paulo: iEditora, 2002. 300 p.

NIIMURA, N.; KISHI, N.; MIYAKOSHI, T.; Structural Study of Dried Linseed Film Using Two-Stage Pyrolysis-Gas Chromatography/Mass Spectrometry. *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, v. 51, n.1, p. 229 – 234, 2003.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F.; A Fotocatálise Heterogênea e Sua Aplicação Ambiental. *Quím. Nova*, v. 21, n. 1, p. 69 – 72, 1998.

ODLYHA, M.; Characterisation of Aged Paint Films by Differential Scanning Calorimetry. *Thermochim. Acta*, v.134, p. 85 – 90, 1988.

ONISHI, Y.; The Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide on Titanium Dioxide; Anatase and Rutile. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, v. 44, n. 6, p. 1460 – 1462, 1971.

ORGEL, L. E.; *Introdução à Química dos Metais de Transição*. Tradução de Tizue S. Nardi. São Paulo: Ed. Edgard Blucher Ltda., 1970. 172 p.

PERONA, J. S.; BARRON L. J. R.; RUIZ-GUTIERREZ, V.; Determination of rat liver triglycerides by gas-liquid chromatography and reversed-phase high-performance liquid chromatography. *J. Chromatogr. B, Biomedical Sciences and Applications*, v. 706, n. 2, p. 173-179. 1998.

PISSETTI, F. L.; NONÔ, R. S.; GUSHIKEM, Y.; DIAS, G. H. M.; Síntese de Complexo Ferro(II)-Nitrogênio: Abordagem dos Conceitos de Reatividade e Retro-doação para Alunos de Graduação em Química. *Quím. Nova*, v. 30, n. 3, p. 723 – 726, 2007.

PLATER, M. J.; SILVA, B. D.; GELBRICH, T.; HURSTHOUSE, M. B.; HIGGITT, C. L.; SAUNDERS, D. R.; The Characterisation of Lead Fatty Acid Soaps in 'Protrusions' in Aged Traditional Oil Paint. *Polyhedron*, v. 22, n. 24, p. 3171 – 3179, 2003.

PRADO, A. C. P.; Avaliação da Atividade Antioxidante da Casca e Torta de Noz-Pecã [Carya illinoensis (Wangenh) C.Koch]. Orientador: Prof^a Dr^a Jane Mara Block. 2008. 131 f. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Alimentos) – Centro de Ciências Agrárias, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

QUIRINO, R. L.; Estudo do Efeito da Presença de Alumina Dopada com TiO₂ e ZrO₂ no Craqueamento do Óleo de Soja. Orientador: Paulo Anselmo Ziani Suarez. 2006. 200 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química – Universidade de Brasília. 2006.

RASTI, P.; SCOTT, G.; The Effect of Some Common Pigments on the Photo-oxidation of Linseed Oil-Based Paint Media. *Stud. Conserv.*, v. 25, p. 145 – 156, 1980.

REDA, S. Y.; CARNEIRO, P. I. B.; Óleos e Gorduras: Aplicações e Implicações. *Revista Analytica*, n. 27. p. 60 – 67, 2007.

RONSEIN, G. E.; MIYAMOTO, S.; BECHARA, E.; MASCIO, P.; MARTINEZ, G. R.; Oxidação de Proteínas por Oxigênio Singlete: Mecanismos de Dano, Estratégias para Detecção e Implicações Biológicas. *Quím. Nova*, v. 29, n. 3, p. 563 – 568, 2006.

RUDNIK, E.; SZCZUCINSKA, A.; GWARDIAK, H.; SZULC, A.; WINIARSKA, A.; Comparative Studies of Oxidative Stability of Linseed Oil. *Thermochim. Acta*, v. 370, p. 135 – 140, 2001.

SABINO, M. E. L. Desenvolvimento de Filmes Finos de Óxidos Condutores e Transparentes de Óxido de Zinco para Aplicação em Células Solares. Orientador: José Roberto Tavares Branco. 2007. 142 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Rede Temática em Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2007.

SAILER, R. A.; WEGNER, J. R.; HURTT, G. J.; JANSON, J. E.; SOUCEK, M. D.; Linseed and Sunflower Oil Alkyd Ceramers. *Prog. Org. Coat.*, v. 33, n. 2, p. 117 – 125, 1998.

SANTANA, H.; BONANCÊA, C. E.; TAKASHIMA, K.; Fotocatálise Eletroquímica de Atrazina Sobre Dióxido de Titânio: Efeito de Diferentes Parâmetros Experimentais. *Quím. Nova*, v. 26, n. 6, p. 807 – 811, 2003.

SEVES, A. M.; SORA, S.; SCICOLONE, G.; TESTA, G.; BONFATTI, A. M.; ROSSI, E.; SEVES, A.; Effect of Thermal Accelerated Ageing on the Properties of Model Canvas Paintings. *J. Cult. Herit.*, v.1, n. 3, p. 315 – 322, 2000.

SHANTAROVICH, V., P.; SUSUKI, T.; HE, C.; GUSTOV, V. W.; Inhibition of Positronium Formation by Polar Groups in Polymers – Relation with TSL Experiments. *Radiat. Phys. Chem.*, v. 67, p. 15 – 23, 2003.

SHARP, J. H.; WENTWORTH, S. A.; Kinetic Analysis of Thermogravimetric Data. *Anal. Chem. (Washington, DC, U.S.)*, v. 41, n. 14, p. 2060 – 2062, 1969.

SHAW, J. N.; GARRET, J. W.; SORENSEN, S. O.; A Comparison of Several Methods for Determination of Non-Oil Constituents of Raw Linseed Oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, v. 29, n. 3, p. 99 – 103, 1952.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W.; OVERTON, T. L.; ROURKE, J. P.; WELLER, M. T.; ARMSTRONG, F. A.; *Química Inorgânica*. Tradução de Roberto de Barros Faria e Cristina Maria Pereira do Santos. 4ª ed., Porto Alegre: Bookmam, 2008.

SILVA, A. R.; VERONEZI, A. M.; MANTOVANI, R. A.; JUNIOR, H. E. Z.; RIBEIRO, C. A.; CRESPI, M. S.; Identificação e Quantificação de resinas, cargas e Pigmentação em Tintas Latex Branca. *Ecl. Quím.*, v. 25, p. 109 – 122, 2000.

SILVA, V. P. R.; CALIMAN, V.; SILVA, G. G.; Polímeros com Condutividade Iônica: Desafios Fundamentais e Potencial Tecnológico. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 15, n. 4, p. 249 – 255, 2005.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J.; *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*. 7ª ed., Rio de Janeiro: LTC, 2007. Cap. 2, p. 70 – 122.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAM, T. A.; *Princípios de Análise Instrumental*. Tradução de Ignez Caracelli, Paulo Celso Isolani, Regina Helena de Almeida Santos e Regina Helena Porto Francisco. 5ª ed., Porto Alegre: ARTMED Editora S.A., 2002.

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B.; *Química Orgânica*. Tradução de Robson Mendes Matos. 8ª. ed., Rio de Janeiro: LTC, 2006. 715 p.

SPEYER, R. F.; *Thermal Analysis of Materials*. New York: Marcel Dekker, 1994. 285 p.

TRAHANOVSKY, W. S.; *Oxidation in Organic Chemistry*. New York: Academic Press, 1978. 380 p.

TUMAN, S. J.; CHAMBERLAIN, D.; SCHOLSKY, K. M.; SOUCEK, M. D.; Differential Scanning Calorimetry Study of Linseed Oil Cured with Metal Catalysts. *Prog. Org. Coat.*, v. 28, n. 4, p. 251 – 258, 1996.

TUMOSA, C. S.; MECKLENBURG, M. F.; The Influence of Lead Ions on the Drying of Oils. *Reviews in Conservation*, n.6 , p. 39 – 44, 2005.

TURRI, B.; VICINI, S.; MARGUTTI, S.; PEDEMONTE, E.; Calorimetric Analysis of the Polymerisation Process of Linseed Oil. *J. Therm. Anal. Calorim.*, v. 66, n. 1, p. 343 – 348, 2001.

VALAEV, L.; NEDELICHEV, N.; GYUROVA, K.; ZAGORCHEVA, M.; A Comparative Study of Non- Isothermal Kinetics of Decomposition of Calcium Oxalate Monohydrate. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, v. 81, p. 253 – 262, 2008.

VALENTE, J. P. S.; ARAÚJO, A. B.; BOZANO, D. F.; PADILHA, P. M.; FLORENTINO, A. O.; Síntese e Caracterização Textural do Catalisador CeO₂/TiO₂ Obtido Via Sol-gel: Fotocatálise do Composto Modelo Hidrogenoftalato de Potássio. *Ecl. Quím.*, v. 30, n. 4, p. 7 – 12, 2005.

VAN DEN BERG, J. D. J.; BOON, J. J.; Chemical Changes in Curing and Ageing Oil Paints. *ICOM Committee for Conservation*, v.1, p. 248 – 253, 1999.

VAN DEN BERG, J. D. J.; VAN DEN BERG, K. J.; BOON, J. J.; Identification of Non-cross-linked Compound in Methanolic Extracts of Cured and Aged Linseed Oil-

Based Paint Films Using Gas Chromatography-Mass Spectrometry. *J. Chromatogr. A*, v. 950, p. 195 – 211, 2002.

WENDLANDT, W. W.; *Thermal Analysis*, 3. Ed., New York, John Wiley & Sons, 1986.

YANG, J.; MIRANDA, R.; ROY, C.; Using the DTG Curve Fitting Method to Determine the Apparent Kinetic Parameters of Thermal Decomposition of Polymers. *Polym. Degrad. Stab.*, v. 73, n. 3, p. 455 – 461, 2001.

YOSHIDA, M. I. *Cinética e Mecanismo de Reações de Decomposição Térmica no Estado Sólido: Influência de Variações Estruturais no Ligante, Sobre os Parâmetros Cinéticos*. Orientador: José Caetano Machado. 1993. 202 f. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 1993.

ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F.; Mecanismo de Fotodegradação de Compostos Orgânicos Catalisada por TiO₂. *Quím. Nova*, v. 21, n. 3, p. 319 – 325, 1998.

ZURU, A. A.; DANGOGGO, S. M.; BIRNIN-YAURI, U. A.; TAMB UWAL, A. D.; Adoption of Thermogravimetric Kinetic Models for Kinetic Analysis of Biogas Production. *Renewable Energy*, v. 29, n. 1, p. 97 – 107, 2004.

ANEXO

TÉCNICAS ANALÍTICAS

1 – ESPECTROMETRIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Simplificadamente, espectrometria é definido como a interação da luz com a matéria. Luz, no contexto, é um amplo espectro contínuo de energia, o espectro eletromagnético. Sabe-se que independente da radiação, todas elas são governadas pela mesma propriedade física.

A região espectral do infravermelho compreende radiação com número de onda ($\bar{\nu}$) que é proporcional à energia de vibração, no intervalo aproximado de 12800 a 10 cm^{-1} ou comprimentos de onda de 0,78 a 1000 μm ($\bar{\nu}=\lambda^{-1}$) o qual é dividido teoricamente em três regiões:

Próximo – 12800 a 4000 cm^{-1} ; Médio – 4000 a 200 cm^{-1} e Distante – 200 a 10 cm^{-1} .

A radiação infravermelha, quando absorvida pela molécula converte-se em energia de vibração molecular. O processo é quantizado e o espectro apresenta uma série de bandas cada mudança de nível de energia vibracional corresponde a uma série de mudanças de nível de energia rotacional. Essas bandas ocorrem entre 4000 cm^{-1} e 400 cm^{-1} e podem ser expressas em transmitância (T) ou absorbância ($A = \log_{10}(1/T)$). A frequência ou o comprimento de onda de uma absorção depende das massas relativas dos átomos, das constantes de força das ligações e da geometria dos átomos.

O espectro infravermelho de absorção de uma amostra é produzido pela variação de energia devida às transições moleculares, provenientes das mudanças de um estado

vibracional ou rotacional de energia para outro. Essa variação de energia não é elevada ao ponto de provocar transições eletrônicas restringindo-se, por isso, às espécies moleculares.

A absorção de radiação ocorre quando a molécula sofre variação rítmica no seu momento dipolo como consequência do movimento vibracional e rotacional, no qual pode haver interação da radiação com a molécula provocando variações na amplitude de seus movimentos modificando as posições relativas dos átomos na molécula.

As vibrações moleculares podem ser categorizadas em: (1) **Axiais** ou **Estiramentos** – envolve variação contínua na distância interatômica ao longo do eixo da ligação entre dois átomos. (2) **Deformações angulares** – caracterizadas pela variação do ângulo entre duas ligações. A Figura 44 apresenta o esquema dessas vibrações.

As frequências aproximadas das vibrações podem ser estimadas pela lei de Hooke levando em conta as contribuições relativas das forças de ligação e as massas dos átomos envolvidos. A qualidade dos espectros de infravermelho depende fundamentalmente das instrumentações disponível, ou seja, das características do espectrofotômetro e dos recursos complementares.

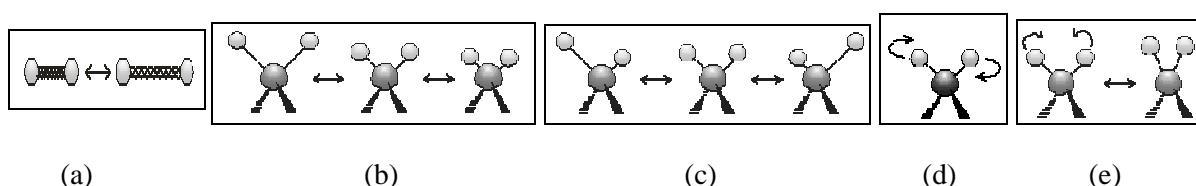


Figura 44 – Vibrações moleculares: (a) Deformação axial (estiramento); (b) Estiramento assimétrico; (c) Estiramento simétrico (d) Deformação angular fora do plano (Torção); (e) Deformação angular no plano (cisalhamento ou tesoura);
Fonte: SILVERSTEIN *et al.*, 2007.

A importância da espectroscopia no infravermelho como ferramenta de análise de materiais constitutivos de obras de arte, somente estabeleceu-se definitivamente com o advento de espectrômetros de Infravermelho por Transformada de Fourier (LOW & BAER, 1977). Os instrumentos mais antigos são baseados em sistemas dispersivos de análise

espectral, fator extremamente limitante para o tamanho da amostra, tempo de análise, resolução e sensibilidade do aparelho.

Os espectrômetros por transformada de Fourier são instrumentos que têm como característica principal o fato de não necessitar de sistemas dispersivos para análise espectral. Nestes equipamentos a radiação infravermelha passa através da amostra, mas, ao contrário dos instrumentos com sistemas dispersivos, não é dividida por um prisma ou uma grade de difração em suas diversas bandas de frequência originais, a fim de ser comparada com um feixe de referência e detectada pelo detector. Nos instrumentos por transformada de Fourier, o sistema de energia dispersiva é substituído por interferômetro, geralmente de Michelson. Esse divide a radiação IV enviando metade dela para um espelho fixo e outra metade para o espelho móvel. Quando as duas metades se combinam, elas se interferem construtivamente ou destrutivamente produzindo um interferograma que passa então através da amostra e vai para o detector. Ocorre então uma transformada de Fourier no interferograma detectado e um espectro normal é produzido. Desde que todos os comprimentos de onda sejam detectados ao mesmo tempo, o espectro é obtido em tempo muito pequeno (SILVERSTEIN, *et al.*, 2007)

2 – DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

A descoberta dos raios X se deu a partir de experimentos com os tubos de raios catódicos no final do século XIX (SKOOG *et al.*, 2002). O estudo da difração de raios X em cristais se deu com Laue a partir de 1912, que observou que o modelo teórico de Ewald para os cristais consistia de pequenos osciladores espaçados periodicamente em três dimensões com distância da ordem de 10^{-8} cm que coincidia com o comprimento de onda dos raios X. Assim, concluiu-se que um cristal serviria para difração dos raios X. Aplicando seus

conhecimentos sobre a difração da luz, Laue formulou a teoria de difração de raios X para estruturas tridimensionais. Ele observou que a os feixes de raios X que incidiam um cristal e se revelavam numa chapa fotográfica formava um padrão de difração o que comprovava a natureza ondulatória dos raios X, o que tornou-se útil para determinação de estruturas cristalinas.

Os raios X são gerados quando uma partícula de alta energia cinética, produzida por diferença de potencial, é rapidamente desacelerada provocando uma vacância na camada K do átomo alvo. O preenchimento dessa vacância é feito por um átomo da camada mais externa (α) que libera energia na forma de fóton de raios X o que corresponde à diferença de energia (E) entre as duas camadas, ou seja $E_{\text{fóton}} = \phi_K - \phi_\alpha$. O aumento da voltagem aumenta a radiação característica do alvo (Bremsstrahlung) destacando-se em relação à radiação contínua.

Cada tipo de alvo produz radiações características em diferentes comprimentos de onda, pois a energia de cada nível varia com o elemento atômico (alvo). O cobre é um elemento utilizado em tubos de raios X e produz comprimentos de onda 1,54056 Å e 1,39221 Å para a primeira e segunda emissão, respectivamente.

O espalhamento e a conseqüente difração de raios X é um processo que pode ser analisado em diferentes níveis. No mais básico, há o espalhamento de raios X, coerente ou incoerente, por um elétron. Quando coerente, a onda espalhada tem direção definida, mesma fase e mesma energia em relação à onda incidente, o que se refere á uma colisão elástica. No espalhamento incoerente, a onda espalhada não tem direção definida provocando o efeito Compton onde a fase nem a energia em relação à onda incidente (colisão inelástica). A diferença de energia entre a onda incidente e a espalhada provoca vibração do átomo o que traduz em aumento da temperatura.

Quando duas ondas em fase incidem no átomo a probabilidade de haver uma interferência construtiva das ondas espalhadas requer que seja obedecida a Lei de Bragg ($\lambda = 2d \sin \theta$) que deve ser aplicada no nível atômico, pois só assim poderá ser novamente aplicada em nível de planos cristalinos.

Os picos de difração, citados anteriormente, se devem justamente à Lei de Bragg quando vista em nível de planos cristalinos. Quando a condição $\lambda = 2d \sin \theta$ é obedecida, há um pico de intensidade, responsável pelos pontos mais claros no padrão de Laue gerando o perfil da estrutura cristalina em estudo.

Os parâmetros de rede que definem a célula unitária indicam o comprimento dos três lados (a, b e c) e os ângulos existentes em um vértice da célula (α, β, γ). Esses valores definem o tipo de simetria nas células unitárias e são utilizados para caracterização do material através do padrão de difração (difratograma) que é característica de cada cristal. Todos os dados obtidos consistem na aplicação da Lei de Bragg mostrada na Equação A.1 para determinação da distância entre dois planos cristalinos (distância interplanar) por meio da Equação A.2.

$$\lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta \quad (\text{A.1})$$

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{h^2/a^2 + k^2/b^2 + l^2/c^2}} \quad (\text{A.2})$$

Onde:

λ – Comprimento de onda do material utilizado como alvo no tubo de raios X

θ – ângulo de Bragg

d_{hkl} = distância entre dois planos hkl

hkl – Parâmetros de Miller

a, b, c – parâmetros de rede

α, β, γ – Definem o sistema do cristal

3 – ESPECTROMETRIA DE VIDA MÉDIA DE PÓSITRON (EVMP)

O pósitron foi a primeira anti-partícula descoberta sendo prevista por Dirac, em 1930, quando desenvolvia sua teoria dos buracos. Em 1933, foi observada experimentalmente por Anderson ao trabalhar com raios cósmicos em uma câmara de névoa (MAGALHÃES, 1983).

Os pósitrons (e^+) são partículas positivas com todas as características idênticas às do elétron, exceto, a carga. Possui momento magnético, em valor absoluto, igual ao do elétron: $\mu_e = (e\hbar)/2m$, porém de sinal contrário, pois para o pósitron, seu spin e momento magnético são paralelos. Desse modo os pósitrons emitidos nas desintegrações β^+ são polarizados no sentido de seu movimento, ou seja, seu spin é, com maior probabilidade, orientado na direção (\vec{S}) do vetor momentum linear ($\vec{\ell}$) conforme ilustrado na Figura 45 (MAGALHÃES, 1983).

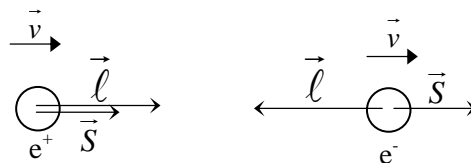


Figura 45 – Propriedades vetoriais do pósitron (e^+) e elétron (e^-)
Fonte: MAGALHÃES, 1983

O pósitron está presente no fluxo de raios cósmicos, mas a fonte mais comum dessas partículas é o decaimento β^+ dos núcleos instáveis, cuja relação entre o número de prótons e número de nêutrons (Z/n) é muito grande. Uma característica desses espectros de decaimento (β) é que as partículas emitidas não são monoenergéticas como o decaimento α , apresentando uma energia máxima menor que 4 MeV (MAGALHÃES, 1983).

O pósitron em um meio eletrônico pode, dependendo das condições físico-químicas desse meio, juntar-se a um elétron, formando um átomo neutro, denominado positrônio (Ps). Essa espécie foi detectada pela primeira vez em 1951, por Deutsch, através de medidas dos fótons gama emitida no processo de aniquilação (Latin “annihilare), o que consiste na transformação de massa em energia envolvendo o par matéria-antimatéria. Segundo Jean e

Mallon (citado por MAGALHÃES, 1983) o Ps deve ser considerado o átomo mais leve do mundo com localização no período zero do quadro periódico, por se tratar de uma espécie que não possui núcleo ($Z=0$), uma vez que o portador de carga positiva é o pósitron com massa igual a do elétron.

Os Ps podem ser formados em dois estados que dependem do spin do pósitron e do elétron sendo o estado singlete, o *para*-positrônio, formado por spins antiparalelos e o tripleto, o *orto*-positrônio, cujo spins são paralelos. Essas espécies apresentam diferentes energias, sendo a forma *orto* $8,4 \times 10^{-4}$ eV mais energética que a *para*. As Equações A.3 e A.4 esquematizam a formação dos positrônio para (p-Ps) e orto (o-Ps)



A aniquilação do p-Ps envolve a emissão de 2 fótons gama (γ), cada um deles com 511 keV (FEIJÓ *et al.*, 1999), enquanto o o-Ps envolve 3 fótons gama. Entretanto, o o-Ps pode, em meios moleculares, interagir com um elétron de spin contrário e aniquilar-se com emissão de 2γ através do processo denominado aniquilação “*pick-off*” (Equação A.5).



Esse processo faz com que praticamente toda aniquilação, em meios moleculares, ocorra via emissão 2γ tornando-a uma técnica analítica extremamente poderosa para obtenção de informações estruturais de moléculas constituintes do meio condensado (BROWN, 1974).

Os pósitrons formados pelo decaimento β possuem desde algumas centenas de eV a uns poucos MeV. Quando essas partículas são injetadas em um meio perdem energia através

de choques inelásticos ou elásticos. Nos choques inelásticos, as espécies do meio são ionizadas ou têm seus níveis energéticos eletrônicos, vibracionais e rotacionais aumentados, Nos elásticos, há transferência de momentum às espécies do meio. A formação dos positrônios torna-se possível quando a energia dos pósitrons atinge poucos eV e para explicar tal processo utiliza-se o modelo de *Ore, Spur*, aplicáveis para explicar a formação de positrônio em fase gasosa e condensada (líquido e sólido), respectivamente. Outros dois modelos utilizados para explicar o comportamento e formação de positrônio em meio condensado são os modelos da *bolha*¹, trapeamento do Ps em líquidos (BROWN, 1974) e o do *volume livre* para trapeamento do Ps em sólidos.

O modelo Spur, proposto por Mogensen tem sua origem na “Química Sob Efeito de Radiações Ionizantes” (QSERI) (MAGALHÃES, 1983). De acordo com esse modelo, o positrônio é formado em matéria condensada pela combinação de um pósitron no final (ou quase) de sua trajetória com elétrons formados nos processos de ionização, em uma pequena região de diâmetro b , denominada spur, contendo várias espécies reativas (elétrons, moléculas excitadas, radicais, buracos, etc.) conforme esquematizada na Equação A.6. Os pósitrons que não levarem à formação de positrônio continuarão o seu processo de desenergização até terminarem por se aniquilar com algum elétron ou nuvem eletrônica.



No estado sólido, a formação de positrônio não ocorre em qualquer parte, como no líquido. Assim, os aspectos estruturais devem ser levados em conta, já que o Ps, sendo uma partícula física, não pode sobreviver na ausência de espaços livres de dimensões significativas. A probabilidade de formação de pósitron dependerá do rendimento em

¹ O modelo da Bolha é apropriado para sistemas líquidos.

ionização do meio pelo pósitron e dos vários processos que podem ocorrer no interior do “spur”.

Nesse modelo, a inibição da formação do positrônio é uma consequência da reação de captura de e^- e ou e^+ por moléculas do soluto, apresentando características interceptoras. A inibição total de formação de Ps obedece a Equação de Stern-Volmer (A.7) e a inibição parcial, a Equação A.8. Essas equações são empíricas, resultante de tratamentos cinéticos que possibilitam análise de processos possíveis de ocorrência.

$$I_3 = I_3^\circ / (1+kC) \quad (\text{A.7})$$

$$I_3 = I_3^\circ / \{[f/(1+kC)]+1-f\} \quad (\text{A.8})$$

Onde I_3° e I_3 são intensidades do orto-positrônio no solvente puro e solução, respectivamente, C é concentração do soluto, k a constante de inibição total/parcial e f a fração de Ps cuja formação pode ser impedida.

O modelo do Volume Livre é apropriado para sistemas sólidos permitindo obter informações estruturais da matriz (GRAFUTIN & PROKOP'EV, 2002). De acordo com esse modelo, os espaços vazios em que o Ps pode se localizar, antes de sua aniquilação, são espaços (intrínsecos ou extrínsecos) pré-existentes no material como voides, volume livre, lacunas, defeitos em material, espaços intersticiais em material cristalino, etc. em que a densidade eletrônica é praticamente zero. A quantidade de Ps formada seria dependente do número desses volumes existentes e a vida média do Ps seria uma função do tamanho (volume) e da forma desses espaços.

A probabilidade (**P**) do Ps estar localizado em determinado espaço pode ser calculada pela Equação A.9 (p. 130), que foi deduzida da mecânica quântica, a partir de um modelo

aproximado, considerando um poço de potencial esférico de profundidade infinita, de raio R_0 limitado por uma camada de elétrons, de espessura ΔR .

$$P = \int_R^{\infty} |\psi(r)|^2 r^2 dr = 1 - \frac{R}{R_0} + \left(\frac{1}{2\pi}\right) \left(\text{sen}\left(2\pi \frac{R}{R_0}\right)\right) \quad (\text{A.9})$$

onde

$$\psi(r) = 0 \text{ dentro do poço e } \psi(r) = \left[(2\pi R_0)\right]^{1/2} \text{sen}\left(\pi \frac{R}{R_0}\right)/r \text{ fora do poço para } \Delta R = R_0 - R$$

A velocidade de aniquilação por pick-off do Ps, em ns^{-1} é dada pela Equação A.10 onde τ_3 corresponde ao tempo de vida do positrônio e d_3 a constante de decaimento do o-Ps. Observa-se que a vida média do orto-positrônio aumentaria com o raio do volume livre, R , e diminuiria com a espessura da camada eletrônica, envolvendo esse volume.

$$\frac{1}{\tau_3} = d_3 (\text{ns}^{-1}) = 2 \left[1 - \frac{R}{R_0} + \left(\frac{1}{2\pi}\right) \text{sen}\left(2\pi \frac{R}{R_0}\right) \right] \quad (\text{A.10})$$

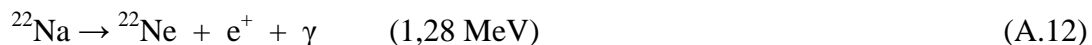
O valor de ΔR vale 0,166 nm determinado empiricamente testando a Equação A.10 com vários compostos para os quais os valores das dimensões dos espaços vazios são conhecidos. Assim, $\Delta R = 0,166$ nm e $R_0 = (R + 0,166)$ nm e o volume livre pode ser calculado pela Equação A.11, em nm^3 .

$$V = \frac{4}{3} \pi R^3 \quad (\text{A.11})$$

A técnica EVMP utiliza o pósitron como uma nano-sonda “*in situ*” para determinação da distribuição do tamanho dos volumes livres e caracterização microestrutural de vários materiais (polímeros, zeólitas e ligas metálicas) (FEIJÓ *et al.*, 1999). O princípio da técnica consiste em detectar os fótons gamas emitidos na aniquilação do par e^+/e^- como consequência de seu caráter de antipartícula. O tempo de sobrevivência do pósitron, assim como vários processos (interações e reações) que podem ocorrer antes de sua “morte” dependem das características físico-químicas do meio onde se encontra. As emissões gamas apresentam propriedades que dependem do histórico do pósitron no meio material, possibilitando obter informações a respeito do seu comportamento no meio em estudo (GRAFUTIN & PROKOP'EV, 2002).

A fonte principal de pósitron² utilizada nessa técnica é o nuclídeo ^{22}Na , o qual emite, quase que simultaneamente ao pósitron, um fóton gama (nuclear) de 1,28 MeV (Equação A.12). A aparelhagem é constituída de cronômetro capaz de medir picosegundos (10^{-12} s) que, através de circuito eletrônico de coincidência, determina o intervalo de tempo entre o fóton gama nuclear e o fóton gama de aniquilação do pósitron com elétrons do meio (GRAFUTIN & PROKOP'EV, 2002). Ou seja, determina-se o tempo de vida das espécies positrônicas decorrido entre o “nascimento” do pósitron, até seu desaparecimento (“morte”) pelo processo de aniquilação. A determinação experimental da vida-média do p-PS, assim como a do o-Ps, para posterior determinação do raio médio e volume livre do material só é possível através do aniquilamento “*pick-off*”. Pois, esse processo reduz a vida média do orto-positrônio de 140 ns para alguns nanosegundos e faz com que sua aniquilação se processe com 2 (dois) fótons gamas. Além disso, o tempo de vida das espécies p-Ps e pósitron livre é muito pequeno em relação ao tempo de vida do o-Ps (MAGALHÃES, 1983).

² O nuclídeo ^{22}Na ($t_{1/2} = 2,55$ anos) é o mais utilizado como fonte de pósitron devido ao seu custo relativamente baixo. Além disso, uma eventual contaminação com esse radionuclídeo é bem menos grave, biologicamente, já que o organismo elimina esse material em pouco tempo, não sendo acumulado no organismo humano.



O sistema eletrônico constitui-se de basicamente de dois cintiladores plásticos montados sobre fotomultiplicadoras, que produzem sinais para uma via rápida a qual faz a contagem de tempo entre os dois fótons gama citados através de um conversor de amplitude-tempo, e para uma via lenta, que se utilizando de analisadores monocanais seleciona os fótons detectados na faixa de energia de 1,28 MeV e 0,511 MeV e que terão seu atraso de coincidência acumulados em um analisador multicanal. Obtém-se, assim, um espectro de decaimento exponencial, ou regularmente, multi-exponencial cujas características dependerão de quantas espécies positrônicas participam do processo de aniquilação e das suas quantidades relativas presentes no meio.

A fonte de pósitron é preparada por deposição de certa quantidade do material radioativo (μL) em película de material polimérico (*Mylar* – um polietileno tereftalato ou Kanpton, uma poliimida) de espessura entre 3 e 7 μm . Em seguida, a água da solução é evaporada utilizando lâmpada de infravermelho. Uma segunda folha do material polimérico é selada a primeira e realizado o processo de correção da fonte o que leva em conta a aniquilação na própria película. Essa fonte é posicionada entre dois porta-amostras onde se encerra quantidade suficiente para reter todo pósitron emitido pela fonte (amostra com no mínimo 2 mm de espessura).

4 – CROMATOGRAFIA GASOSA (CG)

Cromatografia é um método físico-químico de separação de componentes de uma mistura, realizada através da distribuição destes componentes entre duas fases (móvel e estacionária), quando colocadas em contato. As separações envolvem o transporte de uma mistura líquida ou gasosa através de uma coluna recheada com material, geralmente sólido,

adsorvente. Este material constitui a fase estacionária. A fase móvel, gás ou líquido, é responsável pelo transporte da amostra através da coluna (LUCAS *et al.*, 2001).

Dentro da coluna, os componentes da mistura tendem a se separar em bandas ou zonas devido ao gradiente exercido pelo recheio da coluna e aos diferentes modos de interação entre estas duas fases. A retenção dos componentes da mistura à fase estacionária da coluna é seletiva e a migração destes componentes pela fase estacionária é realizada de modo diferencial variando de acordo com a intensidade das interações entre as substâncias constituintes de cada fase.

A cromatografia é classificada pela técnica empregada ao mecanismo de separação e aos diferentes tipos de fases utilizadas. Na CG os componentes da mistura, a ser separar, devem estar no estado gasoso ou devidamente vaporizados se distribuem na fase móvel gasosa e uma fase estacionária com grande superfície. A pressão da fase móvel é convenientemente controlada e o gás penetra na coluna que é mantida a uma temperatura definida de acordo com a natureza dos analitos.

A amostra a ser analisada deve ser injetada na corrente gasosa através da câmara de injeção. A mobilidade de cada componente depende da sua pressão parcial, das interações com a fase estacionária e da velocidade do gás transportador. Cada zona ou banda formada na coluna consiste na mistura binária do analito em questão e o gás transportador (SKOOG *et al.*, 2002).

A coluna cromatográfica consiste num tubo longo de cobre, níquel, aço inox, vidro, sílica fundida, teflon, etc., contendo a fase estacionária podendo ser classificadas como recheadas ou capilares. O uso de colunas capilares apresenta a vantagem de apresentar maior número de pratos teóricos, pois a pressão é muito menor que nas colunas recheadas. Além desta, há um alargamento das bandas devido a irregularidades no enchimento, as análises são mais rápidas em temperaturas mais baixas.

O poder de separação de uma coluna depende do material que é constituído o recheio, o tamanho das partículas, uniformidade de acondicionamento deste na coluna, o comprimento, o diâmetro da coluna, a temperatura, a natureza, a velocidade e a distribuição da pressão do gás transportador, o tamanho da amostra e as propriedades dos componentes da amostra (SKOOG *et al.*, 2002).

Os detectores utilizados na técnica de CG devem possuir sensibilidade e estabilidade elevadas e responder, rapidamente, a variações de composição do gás eluente. Existem vários tipos de detectores: Condutividade térmica, captura de elétrons, fotoionização, Termiônico, condutividade eletrolítica, etc. que são selecionados de acordo com o composto a ser analisado, a quantidade de amostra e sua linearidade (SKOOG *et al.*, 2002).

O detector de ionização de chama (FID) é sensível e estável, sua resposta é linear sobre uma ampla faixa de concentrações, apresenta linha base estável e não sofre influência com variações de fluxo, pressão e temperatura. Além disso, responde a quase todos os compostos orgânicos. Seu funcionamento baseia na variação de temperatura e da emissividade durante a queima de substâncias orgânicas numa chama de hidrogênio.

O sinal do detector, exibidos na forma de picos em função do tempo, dá origem a cromatogramas. Estes apresentam registros efetuados durante a análise cromatográfica representando uma sucessão de diferentes bandas de eluição. O tempo de retenção serve para identificar cada componente responsável pela banda e a área de uma banda de eluição é uma indicação da concentração do soluto (SKOOG *et al.*, 2002).

5 – ANÁLISE TÉRMICA

A análise térmica consiste em um conjunto de técnicas nas quais as propriedades físicas de uma substância e seus produtos de reação são medidos em função da temperatura ou

tempo, enquanto a substância é submetida a um programa de temperatura controlada sob atmosfera gasosa definida. As técnicas de análise térmica são classificadas em categorias de acordo com a propriedade física que está sendo avaliada (WENDLANDT, 1986).

A Termogravimetria (TG) determina a variação de massa de uma amostra em função do tempo e/ou da temperatura. A partir da termogravimetria podem-se detectar fenômenos químicos e físicos (sublimação, vaporização, absorção, desorção, adsorção). Além dessas aplicações, outras como a estabilidade térmica, definição de estequiometria, decomposição térmica em variadas condições de atmosfera e temperatura, etc. são muito importantes na análise de diversos materiais (MATOS *et al.*, 2000).

A perda de massa, nos métodos termogravimétricos, pode ser registrada continuamente à medida que a temperatura aumenta – método dinâmico, ou mantendo-se a temperatura constante – método isotérmico. O método quasi-isotérmico consiste na manutenção da temperatura a partir do momento que começa a perda de massa ($\Delta m \neq 0$) até que a massa estabilize novamente ($\Delta m = 0$) (SPEYER, 1994).

A determinação da 1ª derivada da curva TG em relação ao tempo (dm/dt) ou temperatura (dm/dT) é designada por Termogravimetria Derivada (DTG) que auxilia na visualização e esclarecimentos das etapas das curvas TG (MOTHÉ & AZEVEDO, 2002). A curva DTG é visualmente mais acessível permitindo a identificação de eventos sobrepostos e a determinação rápida da temperatura em que a velocidade de perda de massa apresenta um máximo. Além disso, a área dessa curva é proporcional à perda de massa.

A Análise Térmica Diferencial (DTA) é uma técnica que se mede a diferença de temperatura entre a amostra e a substância de referência quando ambas são submetidas ao aquecimento ou resfriamento. As mudanças de temperaturas ocorridas durante o processo são detectadas pelo método diferencial, conforme esquema³ da Figura 46 (p. 136), sendo

³ O detalhamento da determinação da variação do calor foge do objetivo desse trabalho.

eficiente na determinação qualitativa ou quantitativa do calor envolvido na reação, ocasionado por transições ou reações entálpicas endotérmicas ou exotérmicas.

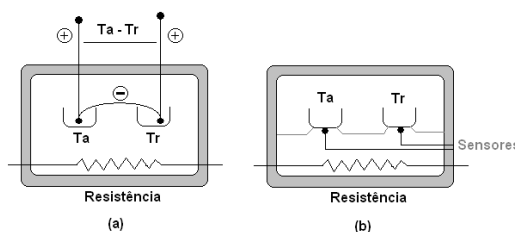


Figura 46 – Esquema do sistema básico DTA (a) e DSC (b)
Fonte: LUCAS *et. al.*, 2001

A Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) é uma técnica na qual mede-se a diferença de energia (fluxo de calor) entre a substância e a um material de referência, termicamente inerte, enquanto ambos são submetidos a uma variação controlada de temperatura. Durante a análise DSC a amostra e a referência são mantidas em condições isotérmicas, uma em relação à outra, independente do evento térmico que esteja ocorrendo na amostra. Para as duas técnicas, DTA e DSC, a área de pico é diretamente proporcional à variação de entalpia (MOTHÉ & AZEVEDO, 2002).

A medida das temperaturas e o fluxo de calor associado com as transições do material, em função do tempo e da temperatura, fornecem informações qualitativas e quantitativas sobre eventos químicos ou físicos que envolvem absorção ou liberação de calor. Essas informações podem estar relacionadas com medidas específicas como transição vítrea, calor específico, ponto de fusão, velocidade de cura, cinética de reações, e outros (HATAKEYAMA & LIU, 2000).

A forma, a posição e o número de picos endotérmicos e exotérmicos em função da temperatura obtidos nas técnicas DTA e DSC podem ser utilizados na identificação de uma substância. Essas técnicas são largamente utilizadas na identificação de compostos orgânicos e inorgânicos, metais, óleos, polímeros, etc. (LUCAS *et al.*, 2001).

5.1 – CINÉTICA QUÍMICA

As técnicas TG/DTG, DSC e DTA têm sido amplamente utilizadas para estudo do comportamento térmico de materiais e os dados obtidos, estão direcionados para correlacionar o comportamento térmico da amostra com a cinética da reação, possibilitando determinar os parâmetros cinéticos envolvidos na mesma (AGGARWAL & DOLLIMORE, 2000).

A aplicabilidade da análise térmica ocorre em diversas áreas incluindo estudos de decomposição térmica, determinação de umidade, oxidação térmica (ANDRADE *et al.*, 2007), cinética de reação de cura e cristalização, dentre outros (YANG *et al.*, 2001). Além desses, vem sendo muito utilizada para obtenção de parâmetros cinéticos através de modelos matemáticos adequados ao tipo de estudo realizado (ARAÚJO & MOTHÉ, 2003) e das condições experimentais de análise, principalmente o que está relacionado com o método de aquecimento – dinâmico ou isotérmico (KASPRZYCKA-GUTTMAN & ODZENIAK, 1991).

O método dinâmico, utilizando a termogravimetria, tem sido amplamente utilizado nos últimos anos em estudos cinéticos de decomposição térmica de sólidos (AVILA *et al.*, 2007), (CABALLERO & CONESA, 2005). Embora essa técnica esteja sujeita a várias críticas e tenha sido seriamente questionada por vários autores, um grande número de trabalhos sobre o tema continua a ser publicado, inclusive propondo-se novos métodos (BRAGA, 1989).

Feijó *et al.* (1999), estudaram a pirólise de poliéster insaturado com fibra de vidro utilizando TG. Os parâmetros cinéticos foram determinados pelo método não-isotérmico devido à rapidez para obtenção de informações, eliminação de erros devido a gama de temperatura exigida pelo método isotérmico e diminuição dos problemas provocados pela variação brusca de temperatura provocando o aparecimento de diferenças não uniformes de temperatura na amostra estudada. Além disso, a maior parte das reações envolve a absorção ou liberação de calor o que afeta a temperatura do sistema (IHA *et al.*, 2007).

O trabalho de Braga (1989) apresenta discussão sobre controvérsias da utilização desses métodos obtenção de dados ressaltando a importância de determinados cuidados ao se trabalhar com essas metodologias (dinâmico e isotérmico). Esse foco foge dos objetivos dessa tese onde serão utilizados dados obtidos por TG através de método não-isotérmico (dinâmico).

O primeiro conceito de cinética dinâmica foi apresentado em 1928 e as publicações realizadas a partir da década de 60 forma em virtude de trabalhos pioneiros de Borchardt e Daniels, Freeman e Carroll, Doyle, Horowitz e Metzger, Coats e Redfern, Ozawwa, Reich, Zsakó e Sharp e Wentworth nos quais os parâmetros cinéticos, energia de ativação (E_a) e fator pré-exponencial (A) para reações de decomposição de sólidos foram determinados por técnicas dinâmicas TG, DTA ou DSC (FREEMAN & CARROLL, 1958), (KISSINGER, 1957).

A determinação dos parâmetros cinéticos obtidos por análise de curvas TG e DTG é baseada na equação de Arrhenius (YANG *et al.*2001), onde a velocidade V pode ser representada pela Equação A.13.

$$V = \frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (\text{A.13})$$

Onde α , t e T representam, respectivamente, a fração decomposta, o tempo de reação e a temperatura. A função $f(\alpha)$ é determinada experimentalmente e sua forma indica o mecanismo através do qual a decomposição se processa. A função $k(T)$ é usualmente definida pela Equação A.14.

$$k(T) = Ae^{-\frac{E}{RT}} \quad (\text{A.14})$$

Substituindo a Equação A.14 na Equação A.13 obtém-se a Equação A.15:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha)^n = Ae^{-\frac{E}{RT}}f(\alpha)^n \quad (\text{A.15})$$

Onde A é o fator pré-exponencial, E a energia de ativação e R a constante universal dos gases.

As medidas termogravimétricas são realizadas a uma razão constante de aquecimento (β) o que pode ser definida a Equação A.16:

$$\beta = \frac{dT}{dt} \rightarrow dt = \frac{dT}{\beta} \quad (\text{A.16})$$

Isto é, β é a variação da temperatura ao longo do tempo. Substituindo dt (A.16) na Equação A.14, pelo definido em A.13, obtém-se a Equação A.17:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{A}{\beta} e^{-E/RT} f(\alpha) \quad (\text{A.17})$$

Assume-se em geral que a razão de aquecimento é linear e que a temperatura varia de acordo com a Expressão A.18:

$$T = T_0 + \beta t \quad (\text{A.18})$$

Para reações heterogêneas não é aplicável o conceito de concentração. Utiliza-se o termo fração de decomposição “ α ”, definida em termos da variação da massa da amostra durante o aquecimento conforme Equação A.19:

$$\alpha = \frac{(m_0 - m)}{m_0 - m_f} \quad (\text{A.19})$$

Em que, m_0 , m e m_f são, respectivamente, a massa inicial, a massa da amostra numa dada temperatura e m_f a massa do resíduo sólido remanescente na temperatura final do experimento.

Para determinação de parâmetros cinéticos através de curvas termogravimétricas utilizam-se os métodos diferenciais ou integrais (LI & TANG, 1999), baseados em processos como nucleação e crescimentos dos cristais, difusão, progresso de forma geométrica na interface e modelos baseados na ordem de reação. Cada um desses modelos pode ser expresso matematicamente por uma função $f(\alpha)$ ou $g(\alpha)$ para o método diferencial ou integral, respectivamente conforme apresentado na Tabela 25.

Tabela 25

Equações cinéticas para decomposição térmica de sólidos

Simbolo da Função	Mecanismo	$G(\alpha)$
Pn	Nucleação (lei da potência)	$\alpha^{1/n}$ n = 2, 3, 4, ...
E1	Nucleação	α
Am	Nucleação caótica	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/m} + C$
Au	Nucleação em cadeias ramificadas	$\ln[\alpha/(1-\alpha)] + C$
R1	Fase limítrofe (unidimensional)	$1-(1-\alpha)$
R2	Fase limítrofe (bidimensional)	$1-(1-\alpha)^{1/2}$
R3	Fase limítrofe (tridimensional)	$1-(1-\alpha)^{1/3}$
D1	Difusão unidimensional	α^2
D2	Difusão bidimensional	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha) + \alpha$
D3	Difusão tridimensional – Eq. Jander	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$
D4	Difusão tridimensional – Eq. Gistling Brounshtein	$1-(2/3)\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$
F1	Nucleação caótica – Decaimento unidimensional	$-\ln(1-\alpha)$

Fonte: YOSHIDA, 1993.

A determinação do modelo cinético consiste na utilização dos mínimos quadrados associada à linearização das expressões utilizando as equações aplicáveis na determinação dos modelos cinéticos pelo método dinâmico estão apresentadas na Tabela 26 (p. 141).

Tabela 26

Seleção de modelos integrais e diferenciais para método dinâmico

Método	Expressão
Sharp, Brindley e Achar	$\alpha_T \times \tau \quad e \quad \alpha_P \times \tau$ (tempo reduzido)
Newkirk	$\ln \frac{dx/dt}{(a-x)}$ versus $\frac{1}{T}$ → para verificar se a reação é de 1ª ordem
Gyulai e Greenhow	$\alpha_{\max} = 1 - 1,062n^{1/(1-n)}$
Sabry	$\ln \left(\frac{dm}{dt} \right)$ versus $\left[(\ln m) \lambda / RT \right]$ onde $\lambda = \frac{E}{n} = \frac{R \ln \left(\frac{m_i}{m_{i+1}} \right)}{\left(\frac{1}{T_i} \right) - \left(\frac{1}{T_{i+1}} \right)}$
Piloyan (Diferenciais) $\alpha < 0,5$	$\ln \left(\frac{d\alpha}{dT} \right) = \ln \left(\frac{A}{\beta} \right) + \ln f(\alpha) - \frac{E}{RT}$
Carroll e Manche (Diferenciais)	$\ln \left(\beta \frac{d\alpha}{dT} \right) = \ln \left(\frac{A}{\beta} \right) + \ln f(\alpha) - \frac{E}{RT}$
Freeman e Carroll (Integrais)	$\frac{\Delta \ln \left(\frac{d\alpha}{dT} \right)}{\Delta \ln f(\alpha)} = n + \frac{\left(\frac{E}{R} \right) \Delta \left(\frac{1}{T} \right)}{\Delta \ln f(\alpha)}$
Freeman e Carroll (Diferenciais)	$\frac{\Delta \log \left(\beta \left(\frac{d\alpha}{dT} \right) \right)}{\Delta \log(1-\alpha)} = n - \frac{E \Delta \left(\frac{1}{T} \right)}{2,303 R \Delta \log(1-\alpha)}$
	$\ln \left[\frac{g(\alpha)}{T^2} \right] = \ln \left(\frac{AR}{\beta E} \right) - \frac{E}{RT}$
	Ordem de reação:
Coats e Redfern (Integrais)	$\log \left[\frac{1 - (1-\alpha)^{(1-n)}}{T^2(1-n)} \right] = \log \frac{AR}{\beta E} \left[1 - \frac{2RT}{E} \right] - \frac{E}{2,3RT}$ para $n \neq 1$
	$\log \left[\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2} \right] = \log \frac{AR}{\beta E} \left[1 - \frac{2RT}{E} \right] - \frac{E}{2,3RT}$ para $n=1$
Reich e Stivala (Integrais)	$\ln \left[\frac{1 - (1-\alpha_1)^{1-n} \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^2}{1 - (1-\alpha_2)^{1+n} \left(\frac{T_2}{T_1} \right)} \right] = \left(\frac{E}{R} \right) \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$
Sharp e Wentworth (Diferenciais)	$\ln \left[\frac{\left(\frac{d\alpha}{dT} \right)}{f(\alpha)} \right] = \ln \left(\frac{z}{\beta} \right) - \frac{E}{RT}$

Fonte: BRAGA, 1989; HATAKEYAMA & LIU, 2000; MIANOWSKI, 2000; SHARP & WENTWORTH, 1969; ZURU *et al.*, 2004.

A interpretação dos resultados depende da compreensão do mecanismo do processo, do conhecimento dos produtos intermediários da reação e sua correspondência com os estágios de decomposição e os produtos finais da reação requerendo a utilização de técnicas analíticas experimentais variadas (BRAGA, 1989).

Sendo assim, os resultados obtidos através dos modelos serão utilizados de forma comparativa qualitativa baseando nos modelos de decomposição e nos aspectos termodinâmicos das reações que consideram a *Teoria do Estado de Transição*. Nessa teoria, o estado de transição, constituído pelo complexo ativado, é altamente energético e necessita ser atingido para que a reação se processe.

A velocidade de um processo genérico $X \rightarrow X^* \rightarrow B$ é dada pela Equação A.20.

$$K = (kT/h)k^* = (kT/h)f(C) \quad (\text{A.20})$$

Onde: K é a constante de velocidade, T a temperatura absoluta, h a constante de Planck, k a constante de Boltzmann, k^* constante análoga à constante de equilíbrio para a formação do complexo ativado diferindo da constante de equilíbrio usual por que não considera o grau de liberdade referente ao processo $X^* \rightarrow X$, e $f(C)$ uma função da concentração (C) de reagente.

A constante k^* pode ser associada à variação de energia livre na formação do complexo ativado pela Equação A.21.

$$\Delta G_A^* = -RT \ln k^* \quad (\text{A.21})$$

Assim, a Equação A.20 pode ser reescrita na forma apresentada na Equação A.22 (p. 143).

$$K = (kT/h)\exp(-\Delta G_A^*/RT) \quad (\text{A.22})$$

que corresponde a Equação A.23:

$$K = (kT/h)\exp(-\Delta S_A^*/R)\exp(\Delta H_A^*/RT) \quad (\text{A.23})$$

Onde ΔS_A^* e ΔH_A^* são, respectivamente, a variação da entropia e de entalpia padrões para o processo de ativação (entropia e calor de ativação). Nas reações envolvendo sólidos se transformando em gases, a entropia de ativação é geralmente considerável.

A energia de ativação experimental (E_a) é definida pela Equação A.24:

$$E_a = RT^2 (d\ln k^*/dt) \quad (\text{A.24})$$

Combinando as equações (A.23) e (A.24), considerando $\partial(G/T)/\partial T = -H/T^2$ obtém-se A.25.

$$E_a = \Delta H_A^* + RT \quad (\text{A.25})$$

Assim, K pode ser definido por A.26:

$$K = A \exp(\Delta H_A^*/RT) \quad (\text{A.26})$$

para A , fator pré-exponencial representado por A.27 (p. 144).

$$A = (kT/h) \exp(\Delta S_A^*/R) \quad (\text{A.27})$$

Os valores de E e A são determinados experimentalmente supondo válida a expressão de Arrhenius (BRAGA, 1989).