



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS – GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**TESE DE DOUTORADO**

**ESTUDO CINÉTICO DA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DE  
COMPOSTOS MESOIÔNICOS COM PERSPECTIVAS PARA  
APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS ÓPTICOS NÃO-LINEARES**

**SORAYA ALVES DE MORAIS**

**JOÃO PESSOA – PB  
ABRIL/2008**

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

**ESTUDO CINÉTICO DA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DE  
COMPOSTOS MESOIÔNICOS COM PERSPECTIVAS PARA  
APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS ÓPTICOS NÃO-LINEARES**

**SORAYA ALVES DE MORAIS**

**BANCA EXAMINADORA**

---

**Prof. Dr. Petrônio Filgueiras de Athayde Filho (Orientador)**

---

**Prof. Dr. José Regis Botelho (2º Orientador)**

---

**Profa. Dra. Crislene Rodrigues da Silva Morais (Examinadora)**

---

**Profa. Dra. Marta Maria da Conceição (Examinadora)**

---

**Prof. Dr. Bruno Freitas Lira (Examinador)**

---

**Prof. Dr. José Arimatéia Nóbrega (Examinador)**



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS – GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**TESE DE DOUTORADO**

**ESTUDO CINÉTICO DA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DE  
COMPOSTOS MESOIÔNICOS COM PERSPECTIVAS PARA  
APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS ÓPTICOS NÃO-LINEARES**

Tese apresentada ao Departamento de Química do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal da Paraíba, como parte dos requisitos para obtenção do Título de Doutor em Ciências.

Soraya Alves de Moraes

Orientadores: Prof. Dr. Petrônio Filgueiras de Athayde Filho  
Prof. Dr. José Régis Botelho

João Pessoa – PB  
Abril/2008

A coordenação do programa de Pós-graduação em Química do Departamento de Química da Universidade Federal da Paraíba.

Ao professor Petrônio Filgueiras de Athayde Filho, pela orientação, paciência e amizade que me incentivaram a prosseguir na realização deste trabalho.

Ao professor José Régis Botelho, pela valiosa orientação durante a realização deste trabalho.

Ao professor Dr. Bruno Freitas de Lira pela colaboração, apoio, amizade e confiança indispensáveis para a concretização deste trabalho.

A professora Dra. Crislene Rodrigues da Silva Moraes, pela dedicação, apoio, amizade e paciência que tornaram possível a realização deste trabalho.

A professora Dra. Maria da Conceição Barreto, pela amizade, conselhos e ensinamentos de grande valia na minha vida pessoal e profissional.

A todos os professores do programa de Pós-graduação em Química do DQ/UFPB pelos valiosos ensinamentos.

A todos os colegas do Departamento de Química da Universidade Estadual da Paraíba, pela amizade, compreensão e apoio de suma importância para a realização deste trabalho.

Aos colegas de curso Roberlúcia, Marcos, Daniela, Fabiana, Ivanete, Aldre, Wilton e Fernando pela companheirismo e apoio incondicional durante a realização deste trabalho.

As amigas Marta Maria e Marta Célia, pela amizade e colaboração na execução deste trabalho.

Aos técnicos do Laboratório de Combustíveis e Materiais, Eng<sup>a</sup> Lúcia pelas análises técnicas e Rogério pela realização da análise espectroscópica de IR.

Ao técnico do Laboratório de Tecnologia Farmacêutica da UFPB Vicente C. de Oliveira, pela realização da análise espectroscópica de RMN<sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C.

Ao secretário Marcos Pequeno do Programa de Pós-graduação em Química, pela atenção, amizade, apoio e serviços prestados.

Enfim, a todos que direta e indiretamente deram a sua contribuição para a concretização deste trabalho.

***A Deus ,***

Que se faz presente em todos os momentos de minha vida.

***Aos meus pais ,***

Joaquim Pereira de Moraes e Maria do Carmo Alves de Moraes (in memoriam), pelo esforço para que tivéssemos uma boa educação e um futuro digno.

***Aos meus irmãos ,***

Saulo, Sílvio, Solange, Sérgio, Stênio, Joaquim filho e Zélia, pelo incentivo e apoio incondicional.

***A toinha ,***

Pela dedicação e apoio.

## SUMÁRIO

<b>Lista de Figuras.....</b>	<b>vi</b>
<b>Lista de Tabelas.....</b>	<b>viii</b>
<b>Lista de Quadros.....</b>	<b>xi</b>
<b>Listas de Símbolos e Siglas.....</b>	<b>xii</b>
<b>Resumo.....</b>	<b>xiv</b>
<b>Abstract.....</b>	<b>xv</b>
<b>Capítulo 1.....</b>	<b>1</b>
<b>1 Introdução.....</b>	<b>2</b>
<b>1.1 Objetivos.....</b>	<b>2</b>
<b>Capítulo 2.....</b>	<b>4</b>
<b>2 Fundamentação Teórica.....</b>	<b>5</b>
<b>2.1 Compostos Mesoioônicos.....</b>	<b>5</b>
<b>2.1.1 Síntese de compostos mesoioônicos.....</b>	<b>8</b>
<b>2.1.2 Aplicações e usos dos compostos mesoioônicos.....</b>	<b>10</b>
<b>2.2 A Óptica não-linear e os compostos mesoioônicos.....</b>	<b>11</b>
<b>2.3 Análise térmica.....</b>	<b>18</b>
<b>2.3.1 Aplicações da análise térmica.....</b>	<b>19</b>
<b>2.4 Decomposição térmica nos sólidos.....</b>	<b>21</b>
<b>2.4.1 Equações cinéticas de decomposição térmica dos sólidos.....</b>	<b>24</b>
<b>2.4.2 Determinação do modelo cinético.....</b>	<b>29</b>
<b>2.4.3 Cinética da reação de decomposição térmica de sólidos através da termogravimetria.....</b>	<b>30</b>
<b>2.4.3.1 Método isotérmico.....</b>	<b>31</b>
<b>2.4.3.2 Método não-isotérmico.....</b>	<b>33</b>
<b>2.4.3.3 Comparação entre os métodos isotérmicos e não-isotérmicos.....</b>	<b>37</b>
<b>2.5 Referências.....</b>	<b>39</b>
<b>Capítulo 3.....</b>	<b>43</b>
<b>3 Parte Experimental.....</b>	<b>44</b>
<b>3.1 Síntese dos compostos mesoioônicos.....</b>	<b>44</b>
<b>3.1.1 Preparação do mesoioônico 2,4- difenil-3-metil -1,3-tiazólio-5-tiolato (MI-1) .....</b>	<b>45</b>

3.1.2 Preparação do mesoiônico 2-(4-clorofenil)-3-metil-4-fenil-1,3-tiazólio-5-tiolato (MI-2).....	45
3.1.3 Preparação do mesoiônico 2-(4-clorofenil)-3-metil-4-(4-isopropilfenil)-1,3-tiazólio-5-tiolato (MI-3).....	46
3.1.4 Preparação do mesoiônico 2-(4-clorofenil)-3-metil-4-(4-metóxilfenil)-1,3-tiazólio-5-tiolato (MI-4).....	46
3.1.5 Preparação do mesoiônico 2-(4-trifluormetilfenil)-3-metil-4-(4-metoxifenil)-1,3-tiazólio-5-tiolato (MI-5).....	46
3.2 Caracterização dos Compostos Meso-iônicos.....	47
3.2.1 Ponto de Fusão.....	47
3.2.2 Análise Elementar (AE).....	47
3.2.3 Espectrometria de Massa (EM).....	47
3.2.4 Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho (FTIR).....	47
3.2.5 Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	47
3.2.6 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	48
3.2.7 Termogravimetria (TG).....	48
3.3. Estudo Cinético por Termogravimetria.....	49
3.3.1 Determinação dos parâmetros cinéticos isotérmicos.....	49
3.3.2 Determinação dos parâmetros cinéticos não-isotérmicos.....	49
3.3.3 Determinação do mecanismo de reação.....	49
3.4 Referências.....	50
Capítulo 4.....	51
4 Resultados e Discussão.....	52
4.1 Síntese dos compostos mesoiônicos.....	52
4.2 Caracterização dos Compostos mesoiônicos.....	53
4.2.1 Ponto de Fusão.....	53
4.2.2 Análise Elementar (AE).....	53
4.2.3 Espectrometria de Massa (EM).....	54
4.2.4 Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho (FTIR).....	55
4.2.5 Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	56
4.2.5.1 Interpretação dos espectros de RMN <sup>1</sup> H e <sup>13</sup> C do composto MI-1.....	56

---

4.2.5.2 Interpretação dos espectros de RMN $^1\text{H}$ e $^{13}\text{C}$ do composto MI-2.....	57
4.2.5.3 Interpretação dos espectros de RMN $^1\text{H}$ e $^{13}\text{C}$ do composto MI-3.....	58
4.2.5.4 Interpretação dos espectros de RMN $^1\text{H}$ e $^{13}\text{C}$ do composto MI-4.....	59
4.2.5.5 Interpretação dos espectros de RMN $^1\text{H}$ e $^{13}\text{C}$ do composto MI-5.....	60
4.2.6 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	61
4.2.7 Termogravimetria (TG).....	65
4.3 Estudo Cinético por Termogravimetria.....	71
4.3.1 Determinação dos parâmetros cinéticos isotérmicos.....	71
4.3.1.1 Composto Mesoioônico MI-1.....	72
4.3.1.2 Composto Mesoioônico MI-2.....	75
4.3.1.3 Composto Mesoioônico MI-4.....	79
4.3.1.4 Composto Mesoioônico MI-5.....	83
4.3.2 Determinação dos parâmetros cinéticos não-isotérmicos.....	86
4.3.3 Determinação do mecanismo de reação.....	92
4.4 Relação entre a Termogravimetria, Estruturas e a óptica não-linear.....	95
4.5 Referências.....	98
Capítulo 5.....	99
5 Conclusões.....	100
5.1 Perspectivas Futuras.....	103
Publicações	
Apêndice A	
Apêndice B	
Apêndice C	
Apêndice D	
Apêndice E	

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 2.1</b>	Métodos termogravimétricos (a) TG não-isotérmico; (b) TG isotérmico e (c) TG quasi-isotérmico.....	20
<b>Figura 2.2</b>	Curvas típicas de decomposição térmica de sólidos.....	24
<b>Figura 2.3</b>	Curvas TG isotérmicas características da decomposição do composto mesoiônico MI-2.....	31
<b>Figura 4.1</b>	Seqüência sintética para obtenção dos compostos mesoiônicos do sistema 1,3-tiazólio-5-tiolato.....	52
<b>Figura 4.2</b>	Modelo para os principais fragmentos obtidos para os espectros de massa dos compostos mesoiônicos do sistema 1,3-tiazólio-5-tiolato.....	54
<b>Figura 4.3</b>	Sobreposição das curvas DSC dos compostos mesoiônicos, a razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .....	62
<b>Figura 4.4</b>	Curva DSC do Mesoiônico 2,4-difenil-3-metil-1,3-tiazólio-5-tiolato (MI-1) a razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .....	63
<b>Figura 4.5</b>	Curva DSC do Mesoiônico 2-(4-clorofenil)-3-metil-4-fenil-1,3-tiazólio-5-tiolato (MI-2) a razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .....	63
<b>Figura 4.6</b>	Curva DSC do Mesoiônico 2-(4-clorofenil)-3-metil-4-(4-isopropilfenil)-1,3-tiazólio-5-tiolato (MI-3) a razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .....	64
<b>Figura 4.7</b>	Curva DSC do Mesoiônico 2-(4-clorofenil)-3-metil-4-(metóxifenil)-1,3-tiazólio-5-tiolato (MI-4) a razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .....	64
<b>Figura 4.8</b>	Curva DSC do Mesoiônico 2-(4-trifluorometilfenil)-3-metil-4-(4-metóxifenil)-1,3-tiazólio-5-tiolato (MI-5) a razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .....	65
<b>Figura 4.9</b>	Perfil termogravimétrico do composto mesoiônico MI-1 em diferentes razões de aquecimento.....	65
<b>Figura 4.10</b>	Sobreposição das curvas termogravimétricas da decomposição térmica dos compostos mesoiônicos na razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .....	66
<b>Figura 4.11</b>	Curvas TG/DTG do Mesoiônico MI-1 a razão de aquecimento de	

	10°C.min <sup>-1</sup> .....	67
<b>Figura 4.12</b>	Curvas TG/DTG do Mesoioônico MI-2 a razão de aquecimento de 10°C.min <sup>-1</sup> .....	67
<b>Figura 4.13</b>	Curvas TG/DTG do Mesoioônico MI-3 a razão de aquecimento de 10°C.min <sup>-1</sup> .....	68
<b>Figura 4.14</b>	Curvas TG/DTG do Mesoioônico MI-4 a razão de aquecimento de 10°C.min <sup>-1</sup> .....	68
<b>Figura 4.15</b>	Curvas TG/DTG do Mesoioônico MI-5 a razão de aquecimento de 10°C.min <sup>-1</sup> .....	69
<b>Figura 4.16</b>	Curvas TG isotérmicas do composto mesoioônico MI-1.....	72
<b>Figura 4.17</b>	Gráfico de lnk versus 1/T para o modelo R1 do composto MI-1.....	73
<b>Figura 4.18</b>	Gráfico de lnk versus 1/T para o modelo R2 do composto MI-1.....	74
<b>Figura 4.19</b>	Gráfico de lnk versus 1/T para o modelo R3 do composto MI-1.....	74
<b>Figura 4.20</b>	Curvas TG isotérmicas do composto mesoioônico MI-2.....	75
<b>Figura 4.21</b>	Gráfico de lnk versus 1/T para o modelo R1 do composto MI-2.....	77
<b>Figura 4.22</b>	Gráfico de lnk versus 1/T para o modelo R2 do composto MI-2.....	77
<b>Figura 4.23</b>	Gráfico de lnk versus 1/T para o modelo R3 do composto MI-2.....	78
<b>Figura 4.24</b>	Curvas TG isotérmicas do composto mesoioônico MI-4.....	79
<b>Figura 4.25</b>	Gráfico de lnk versus 1/T para o modelo AM2 do composto MI-4..	80
<b>Figura 4.26</b>	Gráfico de lnk versus 1/T para o modelo R1 do composto MI-4.....	81
<b>Figura 4.27</b>	Gráfico de lnk versus 1/T para o modelo R2 do composto MI-4.....	81
<b>Figura 4.28</b>	Gráfico de lnk versus 1/T para o modelo R3 do composto MI-4.....	82
<b>Figura 4.29</b>	Curvas TG isotérmicas do composto mesoioônico MI-5.....	83
<b>Figura 4.30</b>	Gráfico de lnk versus 1/T para o modelo R1 do composto MI-5.....	84
<b>Figura 4.31</b>	Gráfico de lnk versus 1/T para o modelo R2 do composto MI-5.....	85
<b>Figura 4.32</b>	Gráfico de lnk versus 1/T para o modelo R3 do composto MI-5.....	85

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 2.1</b>	Valores de medidas das hiperpolarizibilidades, $\beta(0)$ (em unidade de $10^{-30}$ esu), baseadas em estudos computacionais, para compostos mesoiônicos, onde A, B, Z, R <sub>A</sub> e R <sub>D</sub> estão localizados no anel mesoiônico conforme a estrutura (6).....	17
<b>Tabela 2.2</b>	Valores teóricos de $\beta(0)$ para os compostos mesoiônicos do sistema 1,3- tiazólio-5-tiolato estudados.....	18
<b>Tabela 4.1</b>	Características físico-químicas dos compostos mesoiônicos.....	53
<b>Tabela 4.2</b>	Resultado da análise elementar dos compostos mesoiônicos.....	53
<b>Tabela 4.3</b>	Dados dos principais fragmentos iônicos obtidos a partir dos espectros de massa dos mesoiônicos.....	55
<b>Tabela 4.4</b>	Principais bandas de absorção no espectro de infravermelho dos compostos mesoiônicos.....	56
<b>Tabela 4.5</b>	Dados dos espectros de RMN <sup>1</sup> H (300 MHz) e <sup>13</sup> C (75 MHz) em CDCl <sub>3</sub> de MI-1.....	57
<b>Tabela 4.6</b>	Dados dos espectros de RMN <sup>1</sup> H (300 MHz) e <sup>13</sup> C (75 MHz) em CDCl <sub>3</sub> de MI-2.....	58
<b>Tabela 4.7</b>	Dados dos espectros de RMN <sup>1</sup> H (300 MHz) e <sup>13</sup> C (75 MHz) em CDCl <sub>3</sub> de MI-3.....	59
<b>Tabela 4.8</b>	Dados dos espectros de RMN <sup>1</sup> H (300 MHz) e <sup>13</sup> C (75 MHz) em CDCl <sub>3</sub> de MI-4.....	60
<b>Tabela 4.9</b>	Dados dos espectros de RMN <sup>1</sup> H (300 MHz) e <sup>13</sup> C (75MHz) em CDCl <sub>3</sub> de MI-5.....	61
<b>Tabela 4.10</b>	Dados da decomposição térmica dos compostos mesoiônicos com razão de aquecimento de 10°C.min <sup>-1</sup> .....	70
<b>Tabela 4.11</b>	Intervalo de temperaturas das curvas TG isotérmicas.....	71
<b>Tabela 4.12</b>	Valores da constante de velocidade (k), coeficiente de correlação linear (r) e do desvio padrão (s), obtidos a partir da equação $g(\alpha) = kt + k_0$ para o composto mesoiônico MI-1.....	73
<b>Tabela 4.13</b>	Parâmetros cinéticos determinados por termogravimetria isotérmica, conforme a lei de Arrhenius utilizando os modelos R2 e	

	R3 .....	75
<b>Tabela 4.14</b>	Valores da constante de velocidade (k), coeficiente de correlação linear (r) e do desvio padrão (s), obtidos a partir da equação $g(\alpha) = kt + k_0$ para o composto mesoiônico MI-2.....	76
<b>Tabela 4.15</b>	Parâmetros cinéticos determinados por termogravimetria isotérmica, conforme a lei de Arrhenius utilizando os modelos R1, R2 e R3.....	78
<b>Tabela 4.16</b>	Valores da constante de velocidade (k), coeficiente de correlação linear (r) e do desvio padrão (s), obtidos a partir da equação $g(\alpha) = kt + k_0$ para o composto mesoiônico MI-4.....	80
<b>Tabela 4.17</b>	Parâmetros cinéticos determinados por termogravimetria isotérmica, conforme a lei de Arrhenius utilizando os modelos AM2, R1, R2 e R3.....	82
<b>Tabela 4.18</b>	Valores da constante de velocidade (k), coeficiente de correlação linear (r) e do desvio padrão (s), obtidos a partir da equação $g(\alpha) = kt + k_0$ para composto mesoiônico MI-5.....	84
<b>Tabela 4.19</b>	Parâmetros cinéticos determinados por termogravimetria isotérmica, conforme a lei de Arrhenius utilizando os modelos R1, R2 e R3.....	86
<b>Tabela 4.20</b>	Parâmetros cinéticos obtidos para o composto MI-1, pelas equações de CR, MD, HM e VK.....	87
<b>Tabela 4.21</b>	Parâmetros cinéticos obtidos para o composto MI-2, pelas equações de CR, MD, HM e VK.....	88
<b>Tabela 4.22</b>	Parâmetros cinéticos obtidos para o composto MI-3, pelas equações de CR, MD, HM e VK.....	89
<b>Tabela 4.23</b>	Parâmetros cinéticos obtidos para o composto MI-4, pelas equações de CR, MD, HM e VK.....	90
<b>Tabela 4.24</b>	Parâmetros cinéticos obtidos para o composto MI-5, pelas equações de CR, MD, HM e VK.....	91
<b>Tabela 4.25</b>	Parâmetros cinéticos observados pela aplicação de funções $g(\alpha)$ , à equação de Coats-Redfern para o composto MI-1.....	93
<b>Tabela 4.26</b>	Parâmetros cinéticos observados pela aplicação de funções $g(\alpha)$ , à equação de Coats-Redfern para o composto MI-2.....	93

<b>Tabela 4.27</b>	Parâmetros cinéticos observados pela aplicação de funções $g(\alpha)$ , à equação de Coats-Redfern para o composto MI-3.....	93
<b>Tabela 4.28</b>	Parâmetros cinéticos observados pela aplicação de funções $g(\alpha)$ , à equação de Coats-Redfern para o composto MI-4.....	94
<b>Tabela 4.29</b>	Parâmetros cinéticos observados pela aplicação de funções $g(\alpha)$ , à equação de Coats-Redfern para o composto MI-5.....	94

## LISTA DE QUADROS

<b>Quadro 2.1</b>	Sistemas mesoiônicos encontrados na literatura.....	6
<b>Quadro 2.2</b>	Nomenclatura de compostos mesoiônicos, exemplificada para mesoiônicos dos sistemas 1,3-tiazólio-5-tiolato, 1,3,4-triazólio-5-tiolato e 1,3,4-oxadiazólio-5-olato.....	8
<b>Quadro 2.3</b>	Equações cinéticas para a decomposição térmica de sólidos.....	28
<b>Quadro 3.1</b>	Simbologia, nomenclatura e estruturas dos compostos mesoiônicos estudados.....	45

## LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

<b><math>\delta</math></b>	- Deslocamento químico em parte por milhão
<b>A</b>	- frequência ( $s^{-1}$ )
<b>A3</b>	- Mecanismo de nucleação caótica (n=3)
<b>A4</b>	- Mecanismo de nucleação caótica (n= 4)
<b>Ar</b>	- Grupo Arila
<b>CR</b>	- Método de Coats-Redfern
<b>d</b>	- Dubleto
<b>D1</b>	- Mecanismo baseado em modelos geométricos, difusão unidimensional
<b>D2</b>	- Mecanismo baseado em modelos geométricos, difusão bidimensional
<b>D4</b>	- Mecanismo baseado em modelos geométricos, difusão tridimensional
<b>dd</b>	- duplo dupleto
<b>DEPT</b>	- Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
<b>DMF</b>	- Dimetilformamida
<b>DMSO</b>	- Dimetilsufóxido
<b>DSC</b>	- Calorimetria exploratória diferencial
<b>dt</b>	- Duplo tripleto
<b>DTG</b>	- 1º Derivada da curva termogravimétrica
<b>EA</b>	- Análise Elementar
<b>Ea</b>	- Energia de Ativação
<b>esu</b>	- Unidade eletrostática
<b>EtOH</b>	- Etanol
<b>FTIR</b>	- Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
<b>HM</b>	- método de Horowitz-Metzger
<b>HOMO</b>	- Orbital molecular ocupado de maior energia
<b>Hz</b>	- Hertz
<b>LUMO</b>	- Orbital molecular desocupado de menor energia
<b>MD</b>	- método de Madhusudanam e colaboradores
<b>MeOH</b>	- Metanol
<b>MI-1</b>	- Mesoiônico 2,4- difenil-3-metil -1,3-tiazólio-5-tiolato
<b>MI-2</b>	- Mesoiônico 2-(4-clorofenil)-3-metil-4-fenil-1,3-tiazólio-5-tiolato)
<b>MI-3</b>	- Mesoiônico 2-(4-clorofenil)-3-metil-4-(4-isopropilfenil)-1,3-tiazólio-5-tiolato
<b>MI-4</b>	- Mesoiônico 2-(4-clorofenil)-3-metil-4-(metóxilfenil)-1,3-tiazólio-5-

	tiolato
<b>MI-5</b>	- Mesoiônico 2-(4-trifluorometilfenil)-3-metil-4-(4-metóxfenil)-1,3-tiazólio-5-tiolato
<b>EM</b>	- Espectrometria de Massas
<b>n</b>	- ordem de reação
<b>Pág.</b>	- Página
<b>Ph</b>	- grupo fenil
<b>q</b>	- quarteto
<b>r</b>	- coeficiente de correlação linear
<b>RMN<sup>13</sup>C</b>	- Ressonância Magnética Nuclear de Carbono
<b>RMN<sup>1</sup>H</b>	- Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio
<b>R1</b>	- Mecanismo baseado em modelos geométricos, crescimento nuclear unidimensional, simetria plana
<b>R2</b>	- Mecanismo baseado em modelos geométricos, crescimento nuclear bidimensional, simetria cilíndrica
<b>R3</b>	- Mecanismo baseado em modelos geométricos, crescimento nuclear tridimensional, simetria esférica
<b>s</b>	- Singleto
<b>t</b>	- Tripleto
<b>VK</b>	- Método de Van Krevelen

# ESTUDO CINÉTICO DA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DE COMPOSTOS MESOIÔNICOS COM PERSPECTIVAS PARA APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS ÓPTICOS NÃO-LINEARES

**Autor:** Soraya Alves de Moraes

**Orientadores:** Prof. Dr. Petrônio Filgueiras de Athayde Filho

Prof. Dr. José Régis Botelho

## RESUMO

Os compostos mesoiônicos são betaínas heterocíclicas pentagonais com potencialidades, principalmente, no campo da farmacologia devido a grande variedade de atividades biológicas. Por causa das suas excepcionais propriedades eletrônicas também têm sido investigados no campo da fotônica, como por exemplo, na área da Óptica Não-Linear. Neste trabalho foram sintetizados cinco compostos mesoiônicos do sistema 1,3-tiazólio-5-tiolato, a partir de aminoácidos derivados da glicina via reação cicloadição/cicloversão 1,3-dipolar. Os compostos mesoiônicos obtidos foram caracterizados como: Mesoiônico 2,4-difenil-3-metil-1,3-tiazólio-5-tiolato (MI-1); Mesoiônico 2-(4-clorofenil)-3-metil-4-fenil-1,3-tiazólio-5-tiolato (MI-2); Mesoiônico 2-(4-clorofenil)-3-metil-4-(4-isopropilfenil)-1,3-tiazólio-5-tiolato (MI-3); Mesoiônico 2-(4-clorofenil)-3-metil-4-(4-metóxifenil)-1,3-tiazólio-5-tiolato (MI-4) e Mesoiônico 2-(4-trifluorometilfenil)-3-metil-4-(4-metóxifenil)-1,3-tiazólio-5-tiolato (MI-5). Os compostos foram caracterizados através de técnicas físico-químicas, espectroscópicas (IR, RMN<sup>13</sup>C e <sup>1</sup>H), espectrométrica de massas (EM) e térmicas (TG e DSC). A avaliação da estabilidade térmica de cada estrutura foi realizada pelo estudo cinético da decomposição térmica por termogravimetria isotérmica e não-isotérmica. As curvas DSC de MI-1, MI-2, MI-4 e MI-5 indicaram que os mesmos fundem e em seguida se decompõem, com exceção do MI-3, que apresentou apenas eventos de decomposição. As curvas TG/DTG indicaram que a decomposição dos compostos mesoiônicos MI-1 e MI-5 ocorrem em uma única etapa, enquanto que a decomposição de MI-2, MI-3 e MI-4 ocorrem em várias etapas. De acordo com a análise termogravimétrica os compostos mesoiônicos apresentam a seguinte ordem de estabilidade crescente: MI-3 < MI-2 < MI-5 < MI-1 < MI-4. Os modelos cinéticos que melhor descreveram os mecanismos de decomposição térmica dos compostos mesoiônicos, obtidos pelo método isotérmico e não-isotérmico, foram AM2 (processos controlados pela nucleação), R1, R2 e R3 (baseados nos modelos geométricos). Os estudos termoanalíticos indicam que uma estrutura mais estável projetada no futuro para estudos Ópticos Não-Lineares, deve possuir um grupo substituinte ativante forte na região do LUMO e um grupo substituinte desativante fraco na região do HOMO.

## A KINETIC STUDY OF THE THERMAL DECOMPOSITION OF MESOIONIC COMPOUNDS AIMING THE APPLICATION IN NONLINEAR OPTIC DEVICES

**Autor: Soraya Alves de Moraes**

**Orientadores: Prof. Dr. Petrônio Filgueiras de Athayde Filho**

**Prof. Dr. José Régis Botelho**

### ABSTRACT

The mesoionic compounds are pentagonal heterocyclic betaines with potential, mainly, in the pharmacology field due to the diversity of their biological activities. Their exceptional electronic properties lead the compounds to be investigated in the photonic field, such as the nonlinear optic devices. In this work, it had been synthesized five mesoionic compounds of the 1,3-thiazole-5-thiolate system, from amino acids derived of the glycine through 1,3-dipolar cycloaddition/cycloreversion reaction. The mesoionic compounds were characterized as: Mesoionic 2,4-diphenyl-3-methyl-4-phenyl-1,3-thiazole-5-thiolate (MI-1); Mesoionic 2-(4-clorophenyl)-3-methyl-4-phenyl-1,3-thiazole-5-thiolate (MI-2); Mesoionic 2-(4-clorophenyl)-3-methyl-4-(4-isopropylphenyl)-1,3-thiazole-5-thiolate (MI-3); Mesoionic 2-(4-clorophenyl)-3-methyl-4-(4-methoxyphenyl)-1,3-thiazole-5-thiolate (MI-4) and Mesoionic 2-(4-trifluoromethylphenyl)-3-methyl-4-(4-methoxyphenyl)-1,3-thiazole-5-thiolate (MI-5). The compounds were characterized through physico-chemical, spectroscopic (IR, NMR  $^{13}\text{C}$  e  $^1\text{H}$ ), mass spectrometric (MS) and thermal (TG e DSC) techniques. The thermal stability of each structure was achieved by a kinetic study of the thermal decomposition by isothermal and non-isothermal thermogravimetry. The DSC curves MI-1, MI-2, MI-4 and MI-5 showed their fusion and subsequent decomposition, with exception of MI-3, which presented only decomposition events. The TG/DTG curves indicate that the decomposition of MI-1 and MI-5 compounds occurred in a single step, while the decompositions of MI-2, MI-3 and MI-4 occur in several steps. According to the thermogravimetric analysis, the mesoionic compounds present the following increasing stability order: MI-3 < MI-2 < MI-5 < MI-1 < MI-4. The kinetic models that better described the thermal decomposition mechanism of the mesoionic compounds achieved through the isothermal and non-isothermal methods were AM2 (controlled by nucleation), R1, R2 e R3 (based on the geometric models). The thermoanalytic studies indicate that a more stable structure to nonlinear optic studies to be applied in the future, must possesses a strong activating substituting group in the LUMO region and a weak deactivating substituting group in the HOMO region.

# **Capítulo 1**

## **Introdução e Objetivos**

## **1 Introdução**

Os compostos mesoiônicos são conhecidos a mais de cem anos. Deste então, o conceito e os métodos de síntese têm sofrido grandes modificações. Hoje, esses compostos são definidos como betainas heterocíclicas estabilizadas por deslocalização de elétrons e cargas, cuja síntese tem despertado grande interesse nas mais variadas áreas científicas.

O grande interesse despertado por esses compostos decorre principalmente da sua gama de atividades biológicas sendo usado como fármacos, e de suas excepcionais propriedades químicas e físicas que ampliam seu campo de aplicações, como por exemplo, na área da óptica não-linear e na síntese de novos derivados heterocíclicos.

Neste trabalho serão apresentados estudos referentes à caracterização (físico-química, espectroscópica e térmica) e a cinética de decomposição térmica dos compostos mesoiônicos do sistema 1,3-tiazólio-5-tiolato, visando propor com base na estabilidade térmica dos mesmos uma possível aplicabilidade em Estudos Ópticos Não-Lineares.

### **1.1 Objetivos**

#### **Objetivo geral**

Os estudos químicos apresentados neste trabalho, no campo das betainas heterocíclicas, têm como objetivo principal investigar o comportamento térmico e cinético de compostos mesoiônicos do sistema 1,3-tiazólio-5-tiolato, estruturalmente delineados para aplicações fotônicas em dispositivos Ópticos Não-Lineares associados intrinsecamente aos seus grupos substituintes.

#### **Objetivos específicos**

- Sintetizar compostos mesoiônicos do sistema 1,3-tiazólio-5-tiolato, com grupos substituintes doadores e aceitadores de elétrons nos anéis aromáticos;

- Caracterizar os compostos obtidos por meio de análises físico-químicas (ponto de fusão e análise elementar) e espectroscópicas (espectrometria de massa, infravermelho e ressonância magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$  e  $^1\text{H}$ );
- Caracterizar termicamente os compostos mesoiônicos obtidos através das técnicas de calorimetria exploratória diferencial e termogravimetria;
- Estudar o perfil da decomposição térmica e a estabilidade dos compostos mesoiônicos a partir das curvas termogravimétricas, visando estabelecer a natureza do comportamento térmico de cada composto obtido;
- Estimar os parâmetros cinéticos e propor o mecanismo de decomposição dos compostos a partir dos dados termogravimétricos sob condições isotérmicas e não-isotérmicas;
- Correlacionar o comportamento térmico e a cinética dos compostos mesoiônicos com suas estruturas químicas associadas aos parâmetros das hiperpolarizabilidades estáticas ( $\beta_0$ ).

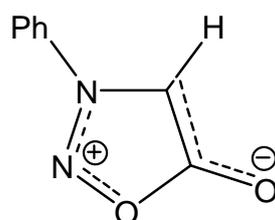
# **Capítulo 2**

## **Fundamentação Teórica**

## 2 Fundamentação Teórica

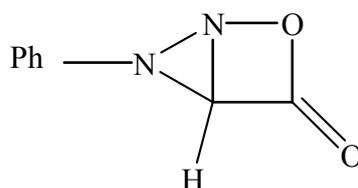
### 2.1 Compostos Meso-iônicos

O termo meso-iônico foi introduzido para melhor descrever classes de compostos heterocíclicos que não puderam ser representados satisfatoriamente por uma única fórmula covalente e/ou polar. Um caso bastante conhecido é o das sidnonas (1).



(1)

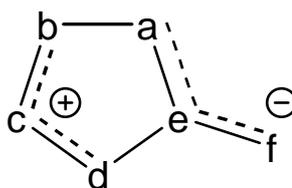
O nome sidnona foi dado a esta classe de compostos por que foram preparados pela primeira vez na Universidade de Sydney (Austrália) em 1935, por Earl e Mackney quando sintetizaram a N-fenilsidnona e propuseram para a mesma uma estrutura, que sabe-se hoje em dia ser incorreta, semelhante a uma  $\beta$ -lactona-bicíclica (2) (EADE, 1946; OLIVEIRA et al., 1996).



(2)

O conceito dos compostos meso-iônicos vem sofrendo modificações através dos anos. A primeira definição foi feita por Baker, Ollis e Poole (1949 e 1951) e Baker e Ollis (1957), e a mais recente foi proposta por Miller et al. (1996) que definiu os compostos meso-iônicos como sendo “betaínas heterocíclicas planas de cinco membros com pelo menos uma cadeia lateral cujo átomo  $\alpha$  também está no mesmo plano do anel e com momentos de dipolo da ordem de 5D. Os elétrons estão localizados sobre duas regiões separadas por duas ligações essencialmente simples. Uma região, a qual inclui o átomo  $\alpha$  da cadeia lateral, está associada com o HOMO e uma carga  $\pi$  negativa, enquanto a outra está associada com o LUMO e uma carga  $\pi$  positiva”.

De acordo com esta definição, a estrutura 3 é uma representação genérica para os compostos meso-iônicos, onde a,b,c,d,e e f podem ser átomos de C,N,O,S ou Se.



(3)

No Quadro 2.1 estão descritos alguns sistemas mesoiônicos encontrados na literatura (BAKER et al.,1951; RAMSDEN, 1979; OLLIS e RAMSDEN, 1976; NEWTON e RAMSDEN, 1982).

**Quadro 2.1** – Sistemas mesoiônicos encontrados na literatura. Fonte: Direta, 2008.

SISTEMA	ÁTOMOS OU GRUPOS DE ÁTOMOS						
	Exemplo	a	b	c	d	e	f
<b>OXAZÓLIO</b>							
1,3-oxazólio-5-olato	O	C-R	N-R	C-R	C	O	
<b>DIAZÓLIO</b>							
1,3-diazólio-4-olato	N-R	C-R	N-R	C-R	C	O	
<b>THIAZÓLIO</b>							
1,3-tiazólio-5-tiolato	S	C-R	N-R	C-R	C	S	
<b>DITIÓLIO</b>							
1,3-ditiólio-4-olato	S	C-R	S	C-R	C	O	
<b>OXADIAZÓLIO</b>							
1,3,4-oxadiazólio-2-tiolato	O	C-R	N-R	N	C	S	
<b>OXATHIAZÓLIO</b>							
1,2,3-oxatiazólio-5-olato	O	N	S	C-R	C	O	
<b>TRIAZÓLIO</b>							
1,2,3-triazólio-4-aminida	N-R	N	N-R	C-R	C	N-R	
<b>TIADIAZÓLIO</b>							
1,3,4-tiadiazólio-4-olato	S	C-R	N-R	N	C	O	
<b>OXATRIAZÓLIO</b>							
1,2,3,4-oxatriazólio-5-tiolato	O	N	N-R	N	C	S	
<b>TETRAZÓLIO</b>							
1,2,3,4-ditiadiazólio-5-olato	S	N	S	N	C	O	
<b>DIOXÓLIO</b>							
1,3-dioxólio-4-olato	O	C-R	O	C-R	C	O	
<b>OXATIÓLIO</b>							
1,3-oxatiólio-5-olato	O	C-R	S	C-R	C	O	
<b>SELENAZÓLIO</b>							
1,3-selenazólio-4-olato	N-R	C-R	Se	C-R	C	O	

**R = radical alquila ou arila**

Encontra-se na literatura uma série de nomenclaturas diferentes para os compostos mesoiônicos. A nomenclatura utilizada pela Chemical Abstracts está baseada

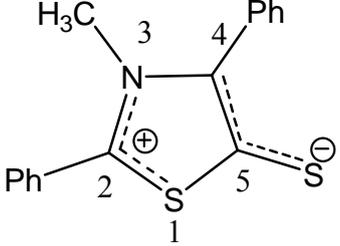
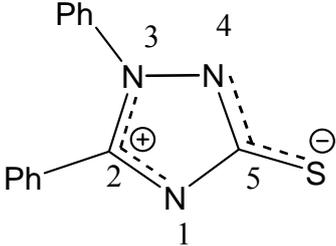
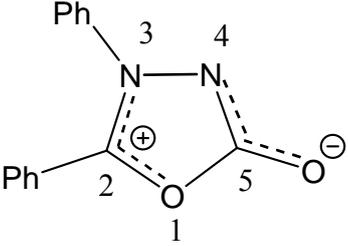
em normas convencionais da IUPAC, denominando esse tipo de composto como derivados de hidróxidos anidros, por exemplo, no caso sidnona. Neste caso, o nome da N-fenil-sidnona seria anidro-3-fenil-5-hidroxi-1-oxa-diazólio-hidróxido. Esta nomenclatura IUPAC, embora simples, não é satisfatória.

Atualmente, a nomenclatura amplamente utilizada é a descrita a seguir (BAKER e OLLIS, 1957; OLLIS e RAMSDEN, 1976):

- a) a palavra mesoiônico vem escrita antes do nome do composto;
- b) enumera-se o anel a partir do heteroátomo que contribui com um par de elétrons para o sexteto de elétrons  $\pi$  associado com o anel, localizando todos os heteroátomos;
- c) quando há dois ou mais heteroátomos diferentes, para a numeração dos átomos que compõem o anel mesoiônico adota-se a seqüência normalmente empregada para os compostos heterocíclicos, ou seja, obedece-se à seguinte seqüência em ordem de prioridade: oxigênio, enxofre e nitrogênio;
- d) o sistema que apresenta átomos de oxigênio, recebe o prefixo "oxa", com átomos de nitrogênio "azo", com átomos de enxofre "tia", com selênio "selen.", o anel recebe o sufixo "lio" e o átomo exocíclico o sufixo "ato";
- e) o átomo no qual o grupo exocíclico está ligado pode receber, quando possível, o menor número e os derivados imidatos são denominados aminida.

A seguir são dados alguns exemplos de nomenclatura de compostos mesoiônicos dos sistemas 1,3- tiazólio-5-olato, 1,3,4-triazólio-5-tiolato e 1,3,4-oxadiazólio-5-olato (Quadro 2.2).

**Quadro 2.2** - Nomenclatura de compostos mesoiônicos, exemplificada para mesoiônicos dos sistemas 1,3-tiazólio-5-tiolato, 1,3,4-triazólio-5-tiolato e 1,3,4-oxadiazólio-5-olato.

Estrutura	Nomenclatura
	Meso-iônico 2,4 - difenil-3-metil-1,3-tiazólio-5-tiolato
	Meso-iônico 2,3-difenil-1,3,4-triazólio-5-tiolato
	Meso-iônico 2,3-difenil-1,3,4-oxadiazólio-5-olato

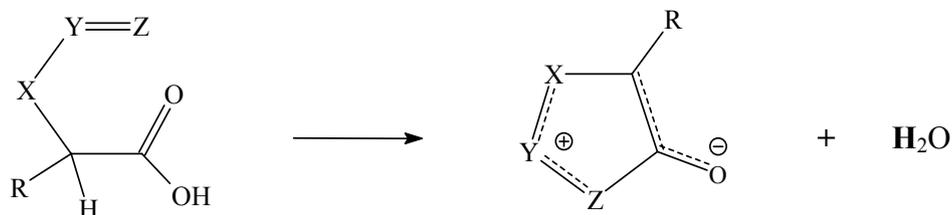
### 2.1.1 Síntese de compostos mesoiônicos

Conforme o sistema desejado, os compostos mesoiônicos são obtidos por vários tipos de rotas de síntese (BAKER et al., 1951). Entretanto, dois métodos são bastante empregados: os processos que envolvem ciclodesidratação (fechamento do anel heterocíclico) bem como as reações de Cicloadição/Cicloversão 1,3-dipolar (transformação de um composto mesoiônico em outro).

#### 1 – Reação de Ciclodesidratação

Derivados carboxilados, apresentando hidrogênio- $\alpha$  e que possuem, ou ainda formam no meio reacional, um grupo com caráter nucleofugitivo ligado ao carbono carbonílico são facilmente desidratados, ciclizando-se para formar o composto

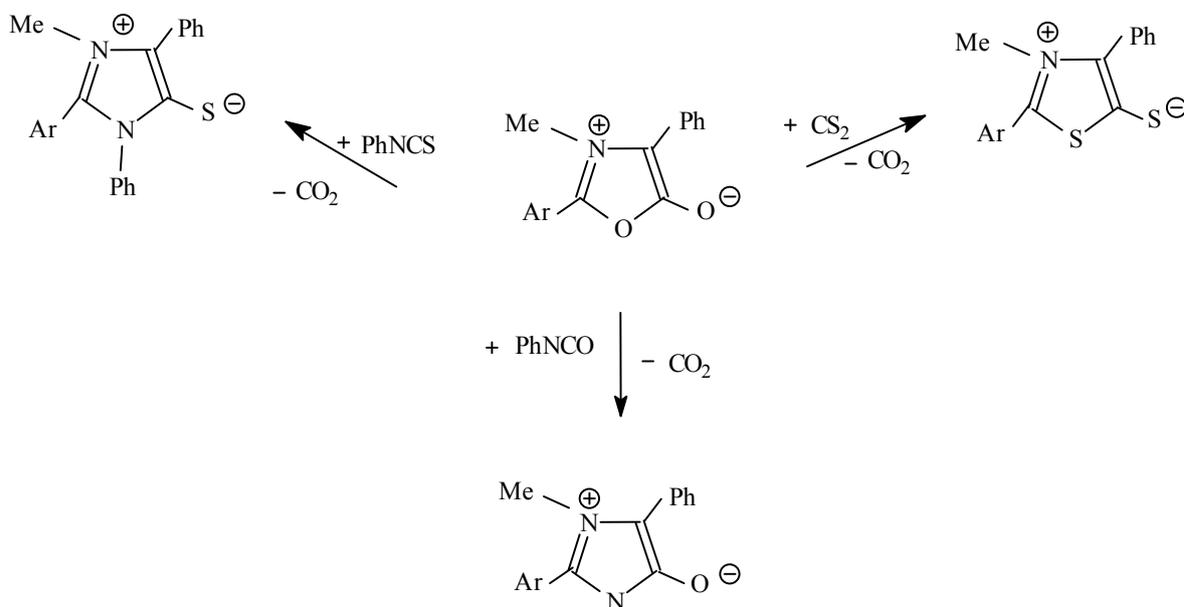
mesoiônico, como exemplificado no esquema 1. Dependendo do sistema a ser formado usam-se agentes desidratantes, tais como: anidrido acético (UCHIDA et al., 1978), anidrido trifluoroacético (FRIDMAN, YUFAREVA e KOLOBOV, 1979) cloreto de tionila (POTTS e HUSAIN, 1976) e diciclohexilcarbodiimida (POTTS, CHEN e SZMUSZKOVICZ, 1977).



Esquema 1

## 2 - Reações de Cicloadição/Cicloversão 1,3-dipolar

Compostos mesoiônicos podem ser obtidos a partir de outros mesoiônicos via reação de cicloadição e cicloversão 1,3 - dipolar. Para isso usualmente utiliza-se dipolarófilos como dissulfeto de carbono, isocianato de fenila ou isotiocianato de fenila (Esquema 2). Este é um método muito utilizado na obtenção de mesoiônicos de difícil preparação pelas rotas convencionais (OLLIS et al., 1979).



Esquema 2

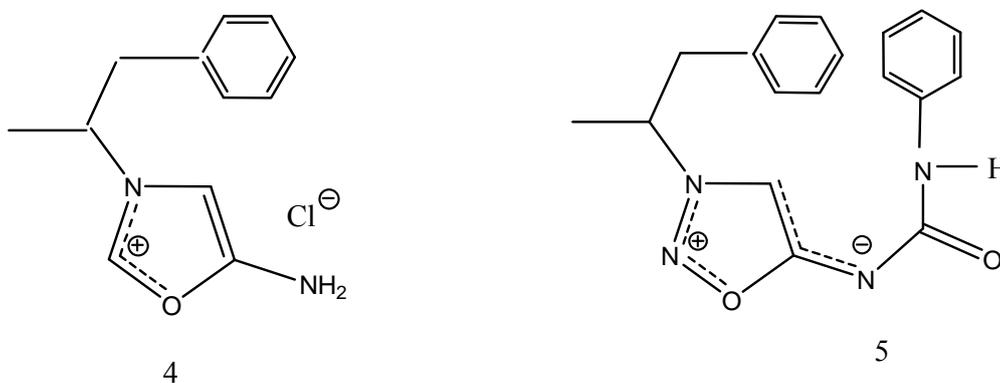
### 2.1.2 Aplicações e usos dos compostos mesoiônicos

A principal aplicabilidade dos compostos mesoiônicos se dá na variedade de atividades biológicas apresentadas por estes compostos betaínicos. Acredita-se que essa versatilidade esteja relacionada a fatores estruturais e eletrônicos tais como: as características betaínicas que levam as fortes interações com muitas biomoléculas, semelhança de sua estrutura com as de muitas drogas farmacologicamente ativas, ou ainda, à sua habilidade de interagir eletrostaticamente com duas posições complementares, tal como uma hélice protéica.

Outra característica estrutural dos compostos mesoiônicos que facilita a sua atividade biológica é o fato de que, apesar das suas moléculas apresentarem momentos dipolares altos, elas são, eletronicamente neutras e, portanto solúveis em solventes apróticos, o que permite sua permeabilidade nas barreiras lipídicas.

Vários estudos relatam sobre diversas atividades biológicas de classes de compostos mesoiônicos, detectando atividades tais como: antibacteriana, antitumoral, antifúngica, antimalárica, analgésicas, antiinflamatórias e anticonvulsivantes (OLLIS e RAMSDEN, 1976; KIER e ROCHE, 1967 e 1968).

Vale a pena ressaltar que alguns fármacos de derivados mesoiônicos são utilizados na terapia medicinal, como é o caso do cloridrato do mesoiônico 3-(fenilisopropil)-1,2,3-oxadiazólio-5-imideto (4), utilizado na prática psiquiátrica com o nome “Sydnophen”, como medicamento com ação psicoestimulante e antidepressiva (YASHUSKII e KHOLODOV, 1980). Um outro derivado, o mesoiônico 3-(fenilisopropil)-n-(6)-fenilcarbamoil-1,2,3-oxadiazólio-5-imideto (5) provou ser um fármaco de grande utilidade, sob o nome de “Sydnocarb”, no tratamento de várias doenças mentais, com muita vantagem em relação aos produtos de ação similar.



Na busca por novos materiais que relacionam estudos fotônicos com a transmissão e armazenamentos de dados, os compostos mesoiônicos vêm despertando o interesse dos pesquisadores como moléculas promissoras para aplicabilidade em dispositivos que tem como princípio de funcionamento as propriedades ópticas não-lineares (BOSCO et al., 2007; PILLA et al., 2006).

## 2.2 A Óptica não-linear e os compostos mesoiônicos

A Óptica é denominada como sendo um segmento da física que investiga os efeitos advindos da interação da luz com a matéria, ou seja, estuda os fenômenos tais como: produção, transmissão e detecção de radiação eletromagnética.

Os efeitos ópticos são classificados como lineares e não-lineares.

Os efeitos ópticos, ditos lineares (MADER, 1991), são aqueles em que a frequência da luz não é modificada no decorrer do processo, isto é, a luz ao interagir com a matéria pode ter seu caminho modificado, porém a sua frequência permanece inalterada. A reflexão, difração, refração, espalhamento de luz, etc., são todos exemplos de fenômenos ópticos lineares.

Por outro lado, quando um campo eletromagnético suficientemente intenso interage com a matéria a ponto de modificar as propriedades destas, dizemos que se trata de um fenômeno óptico não-linear (MADER, 1991). Neste caso, o campo magnético incidente do material pode apresentar modificações em sua fase, frequência, polarização e/ou em sua trajetória no decorrer do processo. A observação das propriedades ópticas não-lineares de um material, em geral, necessita de um feixe de luz (campo eletromagnético) intenso, tais como os produzidos por um laser.

Existem basicamente três classes de materiais com propriedades ópticas não-lineares: estruturas semicondutoras em multicamadas, agrupamentos macroscópicos moleculares e sólidos inorgânicos. Os sólidos inorgânicos, tais como  $\text{LiNbO}_3$  e  $\text{D}_2\text{KPO}_4$ , têm sido os mais utilizados (KANIS et al., 1994; WILLIAMS, 1983). Nestes compostos, a polarização deve-se à separação de cargas devido à movimentação dos íons induzidos pela interação da luz. Entretanto, recentemente foi observado que moléculas orgânicas com sistemas de elétrons deslocalizados possuem muitas propriedades ópticas não-lineares atraentes. Nestes materiais, como o movimento dos

elétrons é o responsável por estas propriedades, as suas respostas ópticas são, não apenas intrinsecamente muito grande, mas também muito rápidas.

Os efeitos ópticos não-lineares vêm da resposta dos materiais à incidência da luz (laser), ou seja, são conseqüências das mudanças na polarização dos materiais induzidas pela incidência de campo eletromagnético nos mesmos (JACKSON, 1993; REITZ, MILFORD e CHRISTY, 1982). No caso, a perturbação induzida devido à presença de um campo elétrico externo, polariza as moléculas do meio através de um deslocamento relativo de cargas positivas e negativas, ou seja, as cargas se movem de modo que as partículas positivas migram na direção do campo e as negativas movem-se em sentido oposto. Conseqüentemente, um dipolo  $\mu$  é induzido na molécula e, para um meio com  $N$  moléculas por unidade de volume, uma polarização ( $P$ ) é induzida, a qual é proporcional ao campo elétrico ( $E$ ) aplicado. Assim é possível definir polarização linear macroscópica, através da Equação 1,

$$\mathbf{P}_i(\omega) = \chi_{ij}(\omega) \cdot \mathbf{E}_j(\omega) \quad (1)$$

a qual está relacionada com a constante dielétrica do meio  $\epsilon$  pela Equação 2:

$$\epsilon(\omega) = 1 + 4\pi \chi(\omega) \quad (2)$$

Assim, a susceptibilidade de um material é normalmente caracterizada num meio isotópico, quando o índice de refração  $n(\omega)$ , está associado à permissividade elétrica  $\epsilon(\omega)$ , no qual, está expresso no sistema eletrostático (esu) segundo a Equação 3:

$$n^2(\omega) = \epsilon(\omega) = 1 + 4\pi \chi(\omega) \quad (3)$$

As equações acima são aplicáveis quando a luz que interage com o meio possui um campo elétrico relativamente fraco. Quando o meio é submetido a um campo elétrico intenso, como um pulso de alta intensidade, a aproximação linear deixa de ser válida e a resposta do material (a polarização induzida) passa a ser expressa por expansão não-linear, por uma série de potenciais para  $P$  do tipo (Equação 4):

$$\mathbf{P}(i) = \chi^{(1)}_{ij} \mathbf{E}_j + \chi^{(2)}_{ijk} \mathbf{E}_j \mathbf{E}_k + \chi^{(3)}_{ijkl} \mathbf{E}_j \mathbf{E}_k \mathbf{E}_l + \dots \quad (4)$$

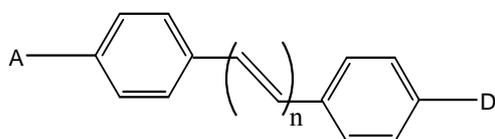
Onde:  $\mathbf{P}(i)$  representa a polarização do material na direção  $i$ ;  $\mathbf{E}$  é o campo elétrico aplicado;  $\chi^{(1)}$  é a susceptibilidade linear a qual descreve a resposta óptica no caso de campo óptico pouco intenso, enquanto que  $\chi^{(2)}$  e  $\chi^{(3)}$  são as susceptibilidade óptica não-linear de segunda e terceira ordens, respectivamente (JEEWANDARA, 2004; LIRA et al., 2002).

A polarização microscópica surge como o efeito coletivo de várias polarizações individuais de cada molécula, os quais podem ser caracterizados pelo seu momento de dipolo induzido. De forma análoga à definição de uma polarização não-linear macroscópica, pode-se escrever uma expansão do dipolo induzido em uma série de potenciais do campo elétrico incidente da seguinte maneira (Equação 5):

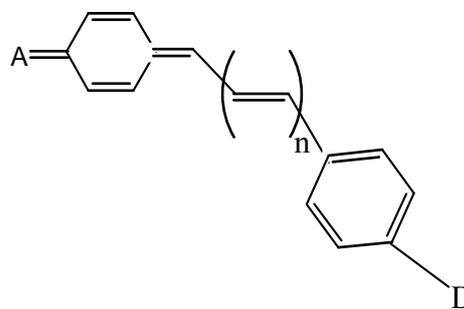
$$\mu_i = \mu_i^0 + \alpha_{ij} E_j + \beta_{ijk} E_j E_k + \gamma_{ijkl} E_j E_k E_l + \dots \quad (5)$$

Onde:  $\mu^0$  é o dipolo elétrico permanente da molécula e  $\alpha$  a polarizabilidade linear que está relacionada à absorção e refração molecular. Os coeficientes dos termos não-lineares são chamados de hiperpolarizabilidades, onde  $\beta$  é a primeira hiperpolarizabilidade, associada ao efeito não-linear de segunda ordem e  $\gamma$  é a segunda hiperpolarizabilidade, associada aos efeitos não-lineares de terceira ordem.

Os compostos orgânicos que melhor apresentam propriedades ópticas não-lineares (efeitos de segunda ordem) apresentam em sua estrutura “pontes” separando grupos doadores (D) e aceptores (A) de elétrons. Usualmente a ponte utilizada é um polieno (4) e (5) (PRASAD e WILLIAMS, 1991; YARIV, 1989).



(4)

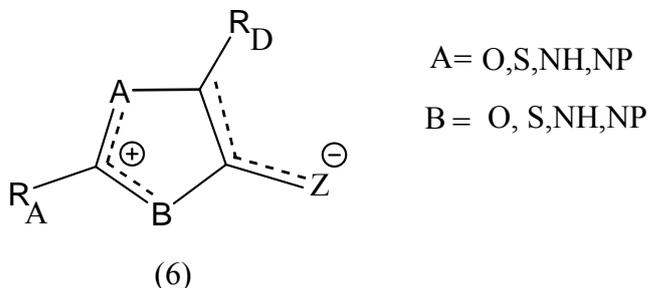


(5)

A estratégia para intensificar as propriedades ópticas não-lineares, consiste em variar a assimetria eletrônica utilizando grupos doadores/aceitadores mais ou menos fortes e/ou o comprimento de conjugação (ponte) entre os substituintes.

Com o objetivo de investigar as propriedades ópticas não-lineares dos compostos mesoiônicos, Moura et al. (1996) calcularam as primeiras hiperpolarizabilidades,  $\beta(0)$ , associadas às não-linearidades ópticas de segunda ordem para vários sistemas de compostos mesoiônicos. Foram calculados os módulos das hiperpolarizabilidades estáticas,  $|\beta(0)|$ , a partir do método semi-empírico AM1 e do método de Hartree-Fock dependente de tempo (TDHF), codificado no programa MOPAC93.

Para se determinar teoricamente as estruturas com potencialidades para aplicação em óptica não-linear (Estrutura 6), Moura et al. (1996) investigaram as propriedades de distribuição eletrônica nos anéis mesoiônicos, os efeitos dos substituintes aromáticos ligados aos anéis mesoiônicos e os efeitos de grupos doadores ( $R_D = R_1$ ) e aceitadores ( $R_A = R_2$ ) de elétrons nos anéis aromáticos.



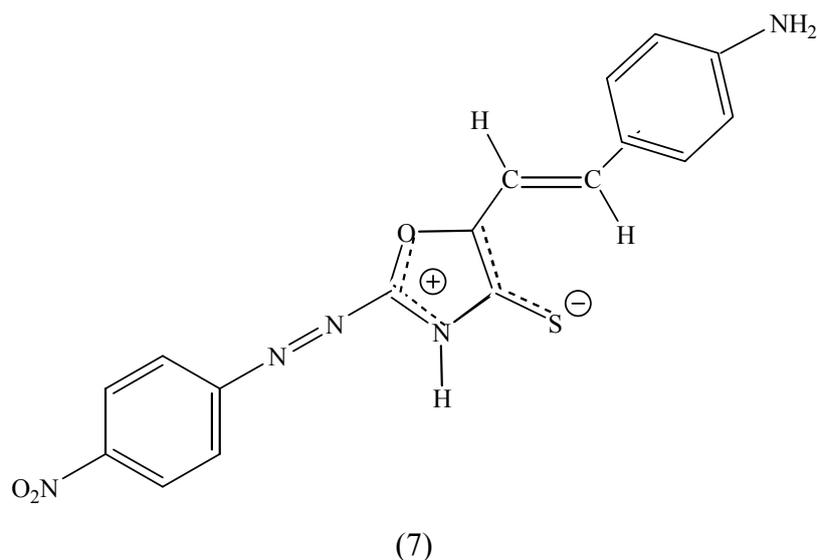
Para se determinar uma estrutura mesoiônica “ótima”, Moura et al. (1996) investigaram: a) as hiperpolarizabilidades em vários anéis mesoiônicos; b) o efeito do grupo aromático ligado ao anel mesoiônico; c) a influência gerada por grupos doadores e aceitadores de elétrons nos anéis aromáticos e d) o efeito causado pela presença de pontes espaçadoras.

Considerando que as tendências experimentais são bem representadas pelos resultados AM1–TDHF, os estudos das diversas possibilidades de substituição de elementos nas diversas estruturas de compostos mesoiônicos representadas por 6, revelam os seguintes resultados:

1. A substituição de hidrogênio por grupamentos fenilas nas posições  $R_A$  e  $R_D$  contribui para o aumento de  $|\beta(0)|$ , sendo que a substituição na posição  $R_A$  é a que mais contribui. Isto está associado ao aumento da conjugação dos compostos, ou seja, a deslocalização de carga pode se estender para além dos limites do anel até o grupamento fenila e de uma visão qualitativa é como se aumentasse o comprimento da “caixa” onde os elétrons  $p$  podem se deslocar;
2. Presença de grupamentos ligados ao nitrogênio nas posições A e B provoca redução nos valores de  $|\beta(0)|$  quando comparados aos obtidos pelas substituições nas posições  $R_A$  e  $R_D$  ;
3. Há um forte antagonismo entre a substituição de  $R_A$  e a presença de grupamentos fenila ligados ao nitrogênio nas posições A e B. Isto está associado a um impedimento estérico entre grupamentos fenilas vizinhos fazendo com que os anéis aromáticos não fiquem no mesmo plano do anel mesoiônico, implicando numa quebra de conjugação do composto resultante, o que reduz a hiperpolarizabilidade;
4. A presença de grupos doadores de elétrons, por exemplo, p-aminofenil ( $R_D = p\text{-NH}_2\text{-Ph}$ ) e aceptores de elétrons, por exemplo, p-nitrofenil ( $R_A = p\text{-NO}_2\text{-Ph}$ ), produz um aumento em  $|\beta(0)|$ . De fato, a parte direita do anel forma uma região doadora de elétrons e a presença de um grupo doador ai ligado reforça este caráter. De forma análoga, a parte esquerda do anel tem um caráter aceitador de elétrons que é intensificado se a ele estiver ligado um grupo retirador de elétrons;
5. A presença isolada de um grupamento aceitador na posição  $R_A$  contribui mais, para o aumento da hiperpolarizabilidade,  $\beta$ , que a substituição de um grupo aceitador isolado na posição  $R_D$  . É possível entender este feito considerando que o grupo aceitador, presente na parte esquerda do anel, “direciona” o caráter aceitador desta região antes distribuído pelos três átomos do anel que a constituem. No caso do lado direito, a substituição do grupo doador  $R_D$  pode ser encarada como a substituição de um grupo doador fraco, entendido como o átomo S (que faz parte da estrutura do anel mesoiônico – cadeia lateral), por outro muito mais forte ( $p\text{-NH}_2\text{-Ph}$ ), o que causaria um “redirecionamento” do caráter doador desta região;

6. Fixados os grupos  $R_A$  e  $R_D$  (estrutura 6), o estudo da variação do heteroátomo A indica que  $|\beta(0)|$  é maior quando  $A = O$  (oxigênio), seguido de NH e S, para os quais a hiperpolarizabilidade deve diminuir. No caso da variação de B, o maior  $|\beta(0)|$  é obtido para  $B = NH$ , seguido de O e depois S. A substituição de S (cadeia lateral), pertencente à região direita do anel, por O, NH ou  $CH_2$  não provoca alterações significativas na primeira hiperpolarizabilidade;

7. De uma maneira geral, a introdução de grupos espaçadores (estrutura 7) entre cada radical doador/aceitador e o anel mesoiônico, reduz os possíveis efeitos de interação estérica entre estes grupos e o eventual substituinte diretamente ligado ao nitrogênio do anel mesoiônico. O impedimento estérico tende a reduzir  $|\beta(0)|$  (ver item 3). Então a presença de grupos espaçadores deve provocar uma elevação de valor na primeira hiperpolarizabilidade, também porque sua presença aumenta o comprimento de conjugação do composto.



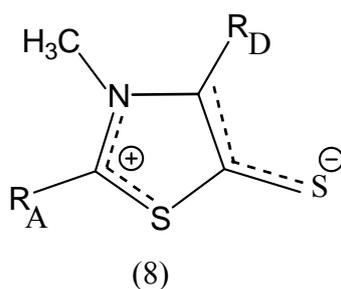
A Tabela 2.1 resume os valores de hiperpolarizabilidade  $\beta(0)$ , para diversos sistemas mesoiônicos e a estrutura 7 representa o composto mesoiônico com o maior valor de  $\beta(0)$  calculado, conforme o estudo de Moura et al. (1996).

Os primeiros estudos ópticos não-lineares experimentais foram realizados por Athayde-Filho (1999) e Lira (2004) com mesoiônicos do sistema 1,3-tiazólio-5-tiolato. As pesquisas baseadas nos cálculos computacionais mostram resultados coerentes e comprovaram que os grupos substituintes podem modificar as densidades eletrônicas nas moléculas alterando assim os valores dos parâmetros da hiperpolarizabilidade.

**Tabela 2.1** - Valores de medidas das hiperpolarizabilidades,  $\beta(0)$  (em unidade de  $10^{-30}$  esu), baseadas em estudos computacionais, para compostos mesoiônicos, onde A, B, Z,  $R_A$  e  $R_D$  estão localizados no anel mesoiônico conforme a estrutura (6).

A, B, Z	$R_A$	$R_D$	$\beta(0)$
O, NH, CH <sub>2</sub>	Ph	Ph	74
O, O, CH <sub>2</sub>	Ph	Ph	67
O, NH, NH	Ph	Ph	62
O, O, NH	Ph	Ph	59
O, NH, S	Ph	Ph	48
NH, O, CH <sub>2</sub>	Ph	Ph	47
S, NH, CH <sub>2</sub>	Ph	Ph	45
O, NH, O	Ph	Ph	44
NH, NH, CH <sub>2</sub>	Ph	Ph	43
NH, O, O	Ph	Ph	34
NH, O, NH	Ph	Ph	43
O, NH, CH <sub>2</sub>	p-NO <sub>2</sub> -Ph	p-NH <sub>2</sub> -Ph	221
O, NH, NH	p-NO <sub>2</sub> -Ph	p-NH <sub>2</sub> -Ph	214
O, O, CH <sub>2</sub>	p-NO <sub>2</sub> -Ph	p-NH <sub>2</sub> -Ph	206
O, O, NH	p-NO <sub>2</sub> -Ph	p-NH <sub>2</sub> -Ph	203
O, NH, S	p-NO <sub>2</sub> -Ph	p-NH <sub>2</sub> -Ph	177
O, NH, O	p-NO <sub>2</sub> -Ph	p-NH <sub>2</sub> -Ph	165
O, O, S	p-NO <sub>2</sub> -Ph	p-NH <sub>2</sub> -Ph	161
OH, O, CH <sub>2</sub>	p-NO <sub>2</sub> -Ph	p-NH <sub>2</sub> -Ph	153
O, O, O	p-NO <sub>2</sub> -Ph	p-NH <sub>2</sub> -Ph	146
NH, O, O	p-NO <sub>2</sub> -Ph	p-NH <sub>2</sub> -Ph	131
NH, O, NH	p-NO <sub>2</sub> -Ph	p-NH <sub>2</sub> -Ph	144
O, O, NH	p-NO <sub>2</sub> -Ph-azo	p-NH <sub>2</sub> -Ph-vinil	405
O, NH, S	p-NO <sub>2</sub> -Ph-azo	p-NH <sub>2</sub> -Ph-vinil	405
O, NH, NH	p-NO <sub>2</sub> -Ph-azo	p-NH <sub>2</sub> -Ph-vinil	401
O, O, S	p-NO <sub>2</sub> -Ph-azo	p-NH <sub>2</sub> -Ph-vinil	383
O, O, CH <sub>2</sub>	p-NO <sub>2</sub> -Ph-azo	p-NH <sub>2</sub> -Ph-vinil	373
O, NH, CH <sub>2</sub>	p-NO <sub>2</sub> -Ph-azo	p-NH <sub>2</sub> -Ph-vinil	357
O, O, O	p-NO <sub>2</sub> -Ph-azo	p-NH <sub>2</sub> -Ph-vinil	340

Na Tabela 2.2 encontram-se os valores  $\beta(0)$  para compostos mesoiônicos do sistema 1,3-tiazólio-5-tiolato (estrutura 8), considerados os mais promissores para serem utilizados como ponte assimétrica, ligados a grupos doadores ( $R_D$ ) e aceitadores de elétrons ( $R_A$ ) (ATHAYDE-FILHO, 1999; LIRA, 2004).



**Tabela 2.2** – Valores teóricos de  $\beta(0)$  para os compostos mesoiônicos do sistema 1,3-tiazólio-5-tiolato estudados.

Composto	R <sub>A</sub>	R <sub>D</sub>	$\beta(0)$ ( $10^{-30}$ esu)
MI-1	Ph	Ph	23,16
MI-2	<i>p</i> -Cl-Ph	Ph	24,81
MI-3	<i>p</i> -Cl-Ph	<i>p-i</i> -pr-Ph	28,08
MI-4	<i>p</i> -Cl-Ph	<i>p</i> -OCH <sub>3</sub> -Ph	30,82
MI-5	<i>p</i> -CF <sub>3</sub> -Ph	<i>p</i> -OCH <sub>3</sub> -Ph	41,69

### 2.3 Análise térmica

A análise térmica é composta por um grupo de técnicas, na qual as propriedades física e química de uma substância ou de um produto são medidas como uma função do tempo ou da temperatura, enquanto a mesma é submetida a um programa controlado de temperatura e atmosfera definida (GIOLITO e IANASHIRO, 1988).

Neste grupo de técnicas destacam-se principalmente:

**1. Termogravimetria (TG)**, na qual obtêm-se ganho ou perda de massa em função do tempo (com a temperatura constante) ou em função da temperatura;

**2. Análise térmica diferencial (DTA)**, que fornece a diferença de temperatura de uma amostra (T<sub>a</sub>) comparada à de um material de referência (T<sub>r</sub>), termicamente inerte, quando se submete a amostra a um aquecimento ou resfriamento a uma razão constante (as variações de temperatura da amostra ( $\Delta T = T_a - T_r$ ) são causadas pelas transições entálpicas endotérmicas ou exotérmicas);

**3. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)**, esta monitora a diferença de energia fornecida ou liberada entre a amostra (sistema reagente) e a referência (sistema inerte), em função da temperatura, quando ambos os sistemas são submetidos a um programa controlado de temperatura. Variações de temperatura na amostra são devidas às reações causadas por mudanças de fase como: fusão, sublimação e vaporização, reação de desidratação, reações de dissociação ou decomposição, inversão da estrutura

crystalina, reação de oxidação ou redução, destruição da estrutura da rede cristalina e outras reações químicas;

**4. Análise Termomecânica (TMA)**, na qual a deformação de uma substância é medida sob carga não oscilatória em função da temperatura, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura.

Algumas dessas técnicas, quando acopladas a outros sistemas, propiciam um melhoramento na caracterização dos produtos gasosos liberados ( DOLIMORE et al. 1984; SZEKELY et al., 1996). Podemos citar entre eles: Termogravimetria-Cromatografia à Gás (TG-CG); Termogravimetria-Espectrometria de Massa (TG-MS); Termogravimetria-Cromatografia à Gás-Espectrometria de Massa (TG-CG-MS).

Dentre as técnicas de análise térmica, as mais utilizadas são TG e DTA, seguidas por DSC e TMA. Como é de se esperar, os fatores podem interferir nos resultados das análises, assim como em qualquer outra técnica instrumental; neste caso os fatores que afetam a natureza, precisão e exatidão dos resultados, podem ser devido a: fatores instrumentais (razão de aquecimento, atmosfera do forno, composição do porta amostra (platina, alumina, alumínio, etc.) e geometria do porta-amostra); e característica da amostra (natureza e quantidade da amostra, empacotamento, condutividade térmica, granulometria, etc.) (WENDLAND, 1986).

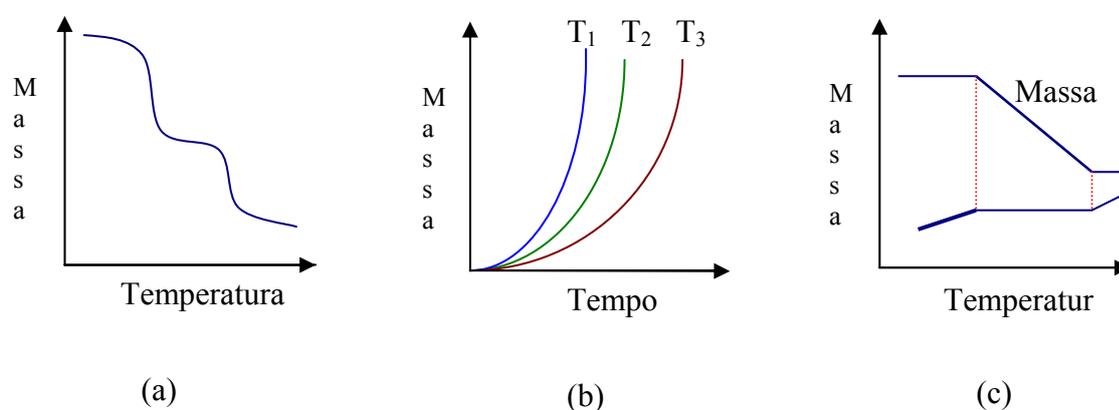
### 2.3.1 Aplicações da análise térmica

A termogravimetria tem sido utilizada em quase todas as áreas, para solucionar problemas químicos e em outros setores como: metalurgia, cerâmica, mineralogia, bioquímica, tecnologia de alimentos, etc. Quando é possível se trabalhar com equipamentos modernos e bem projetados, pode-se obter dados reprodutivos e suficientemente exatos para a maioria das aplicações propostas, além do mais, quando associada a outras técnicas como métodos químicos, FTIR, difração de raio-X, etc.; suas aplicações tornam-se quase que ilimitadas.

Os principais métodos termogravimétricos são:

- ◆ *Dinâmico ou não-isotérmico* - a perda de massa é registrada continuamente à medida que a temperatura aumenta a uma razão constante ou linear, sendo o mais utilizado (Figura 2.1.a);

- ◆ *Isotérmico* - a variação de massa da amostra é registrada em função do tempo mantendo-se a temperatura constante (Figura 2.1.b);
- ◆ *Quase-Isotérmico* - no momento em que a amostra começa a perder massa ( $\Delta m \neq 0$ ), a temperatura é mantida constante até que a massa se estabilize ( $\Delta m = 0$ ), quando isto ocorre o aquecimento é retomado, este procedimento pode se repetir em cada etapa da decomposição térmica (Figura 2.1.c).



**Figura 2.1** - Métodos termogravimétricos (a) TG não-isotérmico; (b) TG isotérmico e (c) TG quase-isotérmico.

Muitas são as aplicações da termogravimetria, a seguir citaremos as principais, como: verificação da estabilidade térmica da substância; definição da estequiometria; auxiliar na determinação da composição e estabilidade térmica dos compostos intermediários; composição do resíduo; decomposição térmica em atmosferas e temperaturas variadas; determinação de parâmetros cinéticos e umidade de amostra (detecta até 0,5% de umidade) (SHUGAR, 1990).

A forma, a posição e o número de picos endotérmicos e exotérmicos, observados nas curvas DTA e DSC, podem identificar substâncias como: compostos orgânicos e inorgânicos; metais; minerais; madeira; etc. Estas técnicas também são usadas na área farmacêutica na determinação da estabilidade térmica, e, na indústria, largamente usadas na área de polímeros, metalurgia, cerâmicas, etc.

## 2.4 Decomposição térmica nos sólidos

Uma substância sólida quando submetida a tratamento térmico pode sofrer transformações físicas e químicas tais como: fusão, recristalização espontânea e a decomposição térmica. Em todos os processos é evidente a alteração da concentração de defeitos na rede cristalina.

As reações de decomposição térmica nos sólidos são geralmente muito complexas, pois os constituintes da rede cristalina, ao serem aquecidos, se desfazem dando origem a novas espécies. Estas transformações podem ocorrer abaixo do ponto de fusão normal do sólido. No entanto, mesmo que as equações estequiométricas que descrevem as reações de decomposição térmica sejam simples, devemos ter cuidado nas análises cinéticas, freqüentemente, ocorrem diversos estágios intermediários (YOSHIDA, 1993).

As principais etapas do estudo da decomposição térmica são:

- a) Isolamento e identificação dos intermediários e produtos finais;
- b) Determinação das constantes de velocidade;
- c) Determinação dos parâmetros cinéticos que caracterizam as reações de decomposição térmica.

O desenvolvimento da reação de decomposição térmica de sólidos depende de vários fatores internos e externos (YOSHIDA, 1993; BRAGA, 1989).

Fatores internos: defeitos na rede cristalina; semelhanças entre os reagentes e os produtos da reação; energia de ativação aparente; conteúdos energéticos dos reagentes e dos produtos da reação; estado de oxidação dos reagentes que influenciam a energia superficial e a mobilidade dos elementos na rede cristalina.

Fatores externos: razão de aquecimento; granulometria da amostra; compactação da amostra dentro do porta amostra; temperatura que determina a mobilidade dos constituintes da rede; e a presença de aditivos e de catalisadores que, às vezes, podem ser o próprio produto da reação.

Fatores como a granulometria da amostra (fator determinante nos resultados experimentais), tempo de reação, pressão e composição do produto gasoso podem ser controlados. A velocidade da reação é função dos parâmetros que descrevem as

condições do processo estudado e o objetivo principal do estudo da cinética é encontrar a expressão analítica correspondente.

O mecanismo de uma reação no estado sólido apresenta três estágios consecutivos, os quais são definidos a seguir. Porém, nem sempre todos eles são observados experimentalmente (YOSHIDA, 1993).

**1. Nucleação** - consiste no surgimento de novas áreas nas interfaces reagente-reagente e reagente-produto em locais onde as reações ainda não tenham se estabelecido previamente. A nucleação ocorre quando as variações energéticas do cristal são suficientes para fornecer a energia livre de ativação para formação dos núcleos;

**2. Crescimento nuclear** - os núcleos formados crescem até atingirem uma interface de reação contínua. O crescimento nuclear surge como consequência de mudanças que ocorrem na geometria da interface durante o desenvolvimento da reação;

**3. Etapa desaceleratória** - a formação da interface de reação contínua, normalmente é acompanhada de uma fase de retardamento à medida que a reação avança em direção ao interior das partículas sólidas, o que é observado experimentalmente em intervalos de  $\alpha$  entre 0,1 a 0,9. Durante esta fase final da reação pode ocorrer a difusão do produto gasoso através do sólido decomposto e que pode ser eventualmente, a etapa determinante da velocidade de reação.

Na prática, a interface não se descola uniformemente, mas o avanço é mais rápido onde o cristal apresenta imperfeições, pois estas são mais reativas.

Para os sólidos, a tentativa de se desenvolver uma expressão matemática geral relacionando a formação do produto com o crescimento nuclear, em função do tempo, tem resultado em equações complicadas. Entretanto, para muitos sistemas particulares, simplificações podem ser introduzidas no tratamento de dados experimentais e na interpretação da cinética da reação.

Em meio às reações que envolvem sólidos, provavelmente as mais exploradas são as do tipo:



Relativamente estas curvas são simples de serem estudadas experimentalmente, uma vez que a fração decomposta,  $\alpha$ , pode ser determinada em função da perda de massa do reagente e por expressões matemáticas mais simples.

A curva típica de decomposição térmica para estas reações é sigmoideal, conforme mostra a Figura 2.2(a), e apresenta três estágios de reação: um período de indução inicial (I) durante o qual a variação de  $\alpha$  com o  $t$  é pequena, seguido de um período de aceleração (A) pronunciado ( $d\alpha/dt$  crescendo com  $t$ ) e finalmente, um período de decaimento (D), onde  $d\alpha/dt$  decresce com o  $t$ .

No início da reação o número de núcleos é reduzido e a reação é lenta. O período de indução corresponde ao intervalo de tempo necessário para que seja formada uma quantidade mensurável do produto. Nem sempre o período de indução é observado; ele pode ser mais longo ou mais curto, e até mesmo ausente, principalmente se a amostra estiver finamente dividida e submetida a temperaturas mais elevadas. Portanto, não é necessário que ocorram esses três estágios durante a reação de decomposição térmica (DOLIMORE et al. 1984; SHUGAR, 1990; SESTAK et al., 1973).

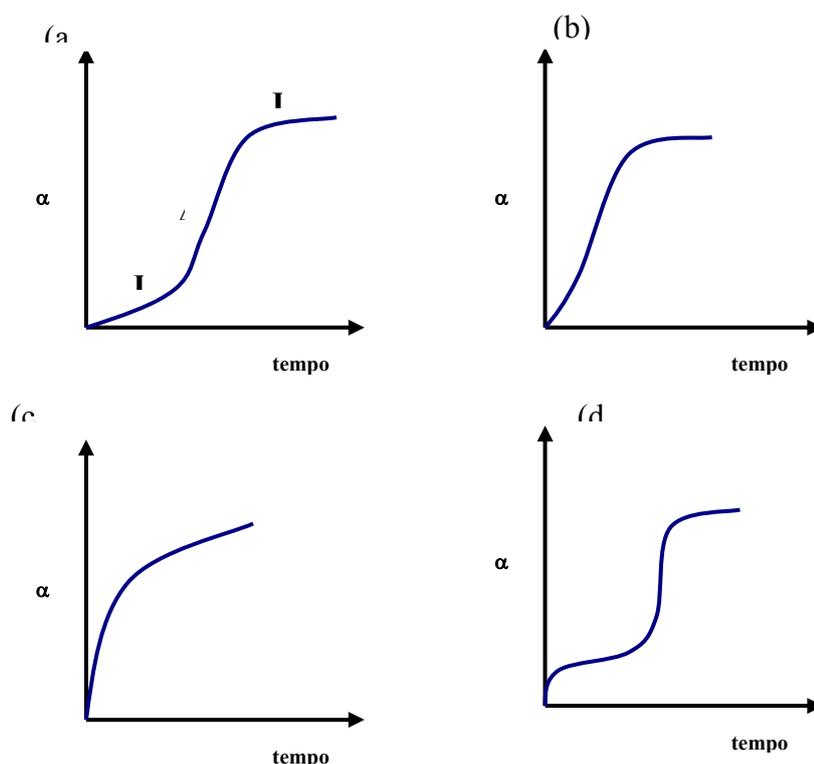
A Figura 2.2(b), inicialmente apresenta um curto período de aceleração devido a formação de um grande número de pequenos núcleos. Em seguida, ocorre um período de desaceleração pronunciada, o que torna a curva assimétrica.

Na Figura 2.2(c), no início da reação,  $\alpha$  varia linearmente com o tempo e em seguida, ocorre o estágio desaceleratório, ou seja, a velocidade da reação decresce progressivamente à medida que o reagente é consumido. Não apresenta período de indução. A nucleação é extremamente rápida e a cinética da reação é determinada pela velocidade do progresso da interface para o interior do cristal. Conseqüentemente, o período aceleratório está ausente e  $d\alpha/dt$  é máximo em  $\alpha=0$ .

A Figura 2.2(d) apresenta uma reação complexa constituída de dois estágios: um período inicial desaceleratório (período de indução) originando uma pequena quantidade de produto e se saturando rapidamente, antes mesmo que uma quantidade significativa de reagente tenha se decomposto ( $\alpha < 0,10$ ). A segunda etapa da reação apresenta o comportamento sigmóide semelhante à curva (a).

A forma das curvas  $\alpha$  versus  $t$  pode ser explicada pelas energias de ativação envolvidas no processo de nucleação: se a energia de ativação para o crescimento dos

núcleos através da superfície dos reagentes for menor que a energia de ativação para a formação dos núcleos, a reação é aceleratória. À medida que ocorre o crescimento nuclear, surge a superposição dos núcleos levando à etapa de desaceleração da reação de decomposição (SILVA, 2000; MORAIS, 2002).



**Figura 2.2** - Curvas típicas de decomposição térmica de sólidos.

#### 2.4.1 Equações cinéticas de decomposição térmica dos sólidos

A primeira aproximação que se faz no estudo da cinética de decomposição térmica de sólidos é com relação à velocidade do processo; esta é função dos parâmetros que descrevem as condições do processo estudado; o objetivo principal do estudo da cinética é encontrar a expressão analítica correspondente.

O desenvolvimento de uma expressão matemática geral que relacione a formação do produto com o crescimento nuclear, em função do tempo ou da temperatura, tem gerado equações bastante complexas no caso de sólidos. Entretanto,

tem-se introduzido simplificações no tratamento de dados experimentais e na interpretação da cinética da reação (SILVA, 2005).

A escolha de equações cinéticas que descrevam adequadamente o curso de uma reação de decomposição térmica tem despertado atenções de vários pesquisadores da química do estado sólido. O modelo de uma reação de decomposição deve obedecer a duas condições básicas:

- a) descrever a velocidade de reação da maneira menos complexa possível;
- b) descrever, a melhor maneira possível, o processo total dentro do intervalo de valores da fração decomposta ( $\alpha$ ) entre 0 e 1.

Em geral a velocidade de uma reação homogênea do tipo:



é medida pela diminuição da concentração do reagente A ou pelo aumento da concentração de um dos produtos à temperatura constante.

E a Equação de velocidade é dada por:

$$V = k f(C) \quad (1)$$

a velocidade específica (k) é função da temperatura e é dada pela Equação de Arrhenius:

$$k = Ae^{\left(\frac{-E}{RT}\right)} \quad (2)$$

Onde:

E = Energia de ativação;

A = Fator pré-exponencial;

R = Constante universal dos gases.

A maioria das reações no estado sólido podem ser representadas por equações do tipo:

$$g(\alpha) = k(T) t \quad (3)$$

onde:

$\alpha$  é a fração decomposta no tempo t;

$g(\alpha)$  é a forma matemática integrada, que representa o modelo cinético da reação;

$k(T)$  é a constante de velocidade.

De maneira geral, as equações cinéticas que descrevem a decomposição térmica de sólidos podem ser classificadas em diferentes tipos de processos, que incluem

aspectos geométricos e físico-químicos, dependendo da etapa determinante da velocidade de reação (YOSHIDA, 1993):

1. processos controlados por nucleação;
2. processos controlados por mecanismos de difusão;
3. processos controlados por reações na fase limítrofe.

#### *1. Processos controlados por nucleação*

São os casos em que a nucleação é seguida pela taxa de nucleação, com ou sem superposição de núcleos, e na descrição cinética da decomposição são consideradas as velocidades das duas etapas (SESTAK et al. 1973). Pertencem a este grupo as seguintes equações:

- a. Lei de Potência;
- b. Equação de Avrami-Erofeyev;
- c. Equação de Prout-Tompkins;
- d. Equações de primeira ordem.

#### *2. Processos controlados por mecanismos de difusão*

Ocorrem nos processos em que a nucleação é instantânea e o prosseguimento da reação ocorre por interpenetração das partículas reagentes, provavelmente é a etapa determinante da velocidade do processo (MACHADO, 1996). Têm-se os seguintes mecanismos de difusão:

- a. D1 (difusão unidimensional);
- b. D2 (difusão bidimensional);
- c. D3 (difusão tridimensional, Equação de Jander);
- d. D4 (difusão tridimensional, Equação de Gistling-Brounshtein).

#### *3. Processos controlados por reações na fase limítrofe*

Se o processo de nucleação ocorre de acordo com o modelo da nucleação instantânea e se a difusão for extremamente rápida, impedindo que os reagentes se combinem tão rapidamente na interface da reação a fim de estabelecer o estado de equilíbrio, o processo será controlado pela fase limítrofe (SESTAK e BERGREN, 1971). A velocidade da transformação é governada pelo movimento da interface e as relações entre  $\alpha$  e  $t$  podem ser encontradas a partir de considerações geométricas. Estes

modelos são conhecidos também por geometria em contração (TANAKA et al., 1982), e são denominados de:

- a. R1 (Crescimento Nuclear Unidimensional);
- b. R2 (Crescimento Nuclear Bidimensional);
- c. R3 (Crescimento Nuclear Tridimensional).

A expressão cinética apropriada para a decomposição térmica de um sólido é geralmente determinada analisando-se os dados experimentais e utilizando a Equação que proporcione um melhor ajuste da curva experimental. As equações cinéticas mais utilizadas para a decomposição térmica de sólidos estão apresentadas no Quadro 2.3 (NORRIS et al., 1980; CRIADO et al., 1984).

Diversas reações envolvendo sólidos podem ser caracterizadas pela constante de velocidade,  $k$ , e pela ordem de reação aparente,  $n$ . Alguns valores de  $n$  são coerentes com modelos físicos simples que representam o mecanismo da reação, entretanto pelo fato do valor particular de  $n$  ser obtido através de dados experimentais não se pode provar que o modelo escolhido descreve corretamente a reação. Alguns valores de  $n$  usualmente considerados e que apresentam significados particulares são:

$n = 0$ , corresponde à reação ocorrendo uniformemente em toda a superfície de um plano infinito, sem nenhuma contração da área da interface da reação. Neste caso, considera-se, que a velocidade de reação não é inibida pela difusão da interface através do produto;

$n = 1/2$ , não é considerada a reação na superfície plana, que representa a maior parte da área superficial exposta e sim, uma contração interior em forma de circunferência de um disco;

$n = 2/3$ , é o modelo cúbico ou esférico, onde a interface da reação avança a uma velocidade constante ao longo de todos os planos do cristal. Ocorre também em sólidos amorfos ou microcristalinos onde a interface da reação avança em todas as dimensões;

$n = 1$ , é característico de reações que ocorrem na fase homogênea líquida e pode-se observar dois casos: a decomposição do sólido se processa acima do seu ponto de fusão, ou é formado um baixo ponto eutético resultante da reação interfacial entre o reagente e o produto. Este último ocorre, freqüentemente, e tem sido objeto de vários estudos (DOYLE, 1961).

**Quadro 2.3** - Equações cinéticas para a decomposição térmica de sólidos.

<i>Símbolo da função</i>	<i>Mecanismo</i>	<i>g(α)</i>
<b>1. Curvas α versus t aceleratórias</b>		
<b>Pn</b>	Lei da potência → crescimento uni, bi, ou tridimensional à velocidade constante, sem superposição de núcleos	$\alpha^{1/n}$
<b>E1</b>	Lei exponencial	$\ln \alpha$
<b>2. Curvas α versus t sigmoidais</b>		
<b>Am</b>	Avrami-Erofeyev → nucleação caótica seguido do crescimento nuclear à velocidade constante, sem superposição de núcleos (n = 2, 3, 4).	$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/n}$
<b>An</b>	Prout-Tompkins → nucleação em cadeias ramificadas independentes do tempo	$\ln[\alpha/(1 - \alpha)] + C$
<b>Ax</b>	Prout-Tompkins modificado → nucleação em cadeias ramificadas com superposição de núcleos e velocidade de ramificação inversamente proporcional a t	$\ln[\alpha/(1 - \alpha)] + C$
<b>3. Curvas α versus t desaceleratória</b>		
<i>3.1 - Baseadas nos modelos geométricos:</i>		
<b>R1</b>	Ordem 0 → reação na fase limítrofe, crescimento nuclear unidimensional, simetria plana	$1 - (1 - \alpha)$
<b>R2</b>	Ordem 1/2 → reação na fase limítrofe, crescimento nuclear bidimensional, simetria cilíndrica	$1 - (1 - \alpha)^{1/2}$
<b>R3</b>	Ordem 2/3 → reação na fase limítrofe, crescimento nuclear tridimensional, simetria esférica	$1 - (1 - \alpha)^{2/3}$
<i>3.2 - Baseados nos mecanismos de difusão:</i>		
<b>D1</b>	Difusão unidimensional → Simetria plana, lei parabólica	$\alpha^2$
<b>D2</b>	Difusão bidimensional → Simetria cilíndrica	$(1 - \alpha) \ln(1 - \alpha) + \alpha$
<b>D3</b>	Difusão tridimensional → Simetria esférica, Equação de Jander	$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2$
<b>D4</b>	Difusão tridimensional → Simetria esférica, Equação de Gistling-Brounshtein	$(1 - 2\alpha/3) - (1 - \alpha)^{2/3}$
<i>3.3 - Baseados na “ordem de reação”:</i>		
<b>F1</b>	1ª Ordem → nucleação caótica, único núcleo por partícula - Lei de decaimento unimolecular (Mampel)	$-\ln(1 - \alpha)$
<b>F2</b>	2ª Ordem	$1/(1 - \alpha)$
<b>F3</b>	3ª Ordem	$[1/(1 - \alpha)]^2$

### 2.4.2 Determinação do modelo cinético

A análise cinética consiste na utilização de relações que fornecem informações precisas do mecanismo do processo. Entretanto, a identificação do mecanismo de decomposição térmica, requer cuidados especiais, pois, a aproximação formal não elimina a possibilidade de se dar interpretações incorretas das relações cinéticas observadas.

Simons e Wendlandt (1972), afirmam que o bom ajuste não depende da função  $g(\alpha)$  e sim das condições experimentais e do método de análise de dados. Contudo, a lei cinética, mesmo sendo insuficiente, é condição essencial que deve ser satisfeita pelo provável mecanismo do processo.

Os estudos cinéticos geralmente têm sido realizados de uma maneira a satisfazer os pontos de vista matemático e físico-químico do processo (YOSHIDA, 1993; BRAGA, 1989). No entanto, dificuldades resultam na ausência de uma teoria correta e praticável de energia de ativação e fator pré-exponencial na Equação de Arrhenius com relação às reações do estado sólido, embora muitos esforços tenham sido realizados visando solucionar esta finalidade.

Na prática, os ajustes de dados experimentais são realizados utilizando-se equações com o auxílio de computadores. As curvas obtidas experimentalmente são utilizadas na determinação dos parâmetros cinéticos do modelo aplicado na decomposição térmica do composto. O critério de seleção do melhor modelo normalmente é o valor do desvio padrão entre os valores experimentais e calculados de  $g(\alpha)$ .

Outro método de ajuste que fornece resultados satisfatórios é o dos mínimos quadrados, que consiste na determinação da função  $g(\alpha) = kt+k_0$ , que apresente maior correspondência com os dados experimentais. A melhor curva de ajuste de dados da função  $g(\alpha)$  é escolhida obedecendo-se certos critérios, como o coeficiente de correlação linear ( $r$ ) que deve ser o mais próximo de 1, possível.

### 2.4.3 Cinética da reação de decomposição térmica de sólidos através da termogravimetria

A velocidade de reação é função dos parâmetros que descrevem as condições do processo estudado; o objetivo principal do estudo da cinética é encontrar a expressão analítica correspondente.

Em análise térmica, as reações estudadas são consideradas reações heterogêneas. A classificação dos processos heterogêneos é geralmente complicada e fornece pouca informação em relação à natureza física. Uma classificação mais adequada pode ser dada do ponto de vista do mecanismo do processo. É usual descrever o processo heterogêneo fazendo analogia ao homogêneo: pode-se fazer uma aproximação macroscópica no caso em que o sistema original se comporta semelhantemente a um sistema homogêneo (SESTAK, 1971; DOYLE, 1961; SATAVA, 1973).

Na maioria das reações homogêneas, toda a faixa de decomposição ajusta-se a uma única lei cinética, mas em reações heterogêneas, a decomposição térmica pode possuir uma expressão para o início da reação, seguida por uma segunda no estágio aceleratório e uma terceira ou ainda uma quarta expressão pode ser encontrada para descrever a reação no estágio desaceleratório da decomposição.

Diversos autores, nos últimos anos, propuseram vários métodos de determinação de parâmetros cinéticos através de dados termogravimétricos, e a diferença verificada entre os parâmetros calculados por diferentes métodos, tem levado ao questionamento a precisão destes.

A quantidade de amostra utilizada na termogravimétrica é um fator importante, já que varia de poucos miligramas até quantidades em torno de 20 mg, dependendo do material em análise e do equipamento utilizado. A preferência por pequenas quantidades de amostra é devido a função da condutividade térmica, mas quantidades muito pequenas podem não representar os resultados reais em função da grande sensibilidade do equipamento. Esses fatores tornam a decomposição térmica de sólidos um processo bastante complicado, de tal forma que sua descrição não pode ser feita através de uma única Equação (SILVA, 2000).

Geralmente, a velocidade da reação é definida em função da fração decomposta,  $\alpha$ , que nas medidas termogravimétricas corresponde à relação da perda de massa no tempo  $t$ , ou temperatura,  $T$ , e a perda de massa total para um dado estágio da reação (CAVALEIRO et al., 1985).

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_\infty} \quad (4)$$

onde:  $m_0$  = massa inicial da amostra;

$m_\infty$  = massa da amostra no final do estágio em estudo;

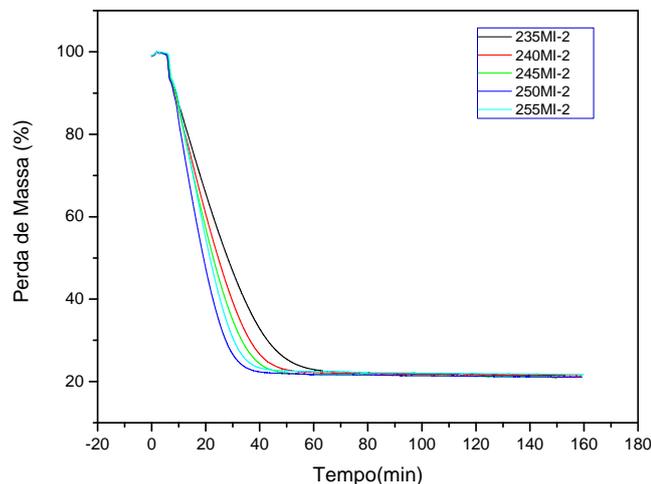
$m_t$  = massa da amostra no tempo, t, ou temperatura, T.

Neste tratamento, assume-se que  $\alpha$  representa uma única etapa de decomposição.

Como a decomposição térmica de sólidos é um processo bastante complicado, não há, portanto, uma única Equação que descreva todos os casos. Em função disso, segue-se duas linhas de tratamentos teóricos da decomposição: isotérmico e não-isotérmico.

#### 2.4.3.1 Método isotérmico

Quando utilizamos no estudo da decomposição térmica de sólidos o método isotérmico, temos como resultado curvas cinéticas que ilustram a relação entre a fração decomposta ( $\alpha$ ) e o tempo, t (Figura 2.3).



**Figura 2.3** - Curvas TG isotérmicas características da decomposição do composto mesoiônico MI-2.

A fundamentação para o estudo da cinética isotérmica é dada pela seguinte expressão:

$$V = \frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (5)$$

onde:  $\alpha$  = fração decomposta;

$t$  = tempo de reação;

$T$  = temperatura da amostra.

A função  $f(\alpha)$  é determinada experimentalmente, sua forma indica o mecanismo através do qual a decomposição se processa. A constante de velocidade,  $k(T)$ , é dada pela lei de Arrhenius.

Da Equação (5) temos:

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = k(T)dt \quad (6)$$

integrando a Equação acima:

$$\int_0^{\alpha'} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = k(T) \int_0^t dt \quad (7)$$

fazendo:  $g(\alpha) = \int_0^{\alpha'} \frac{d\alpha}{f(\alpha)}$ , obtemos com:

$$g(\alpha) = kt \quad (8)$$

A função  $g(\alpha)$  é escolhida a partir do Quadro 2.1(pág. 30) e  $k(T)$  pela Equação de Arrhenius:

$$k = Ae^{-\frac{E}{RT}} \quad (9)$$

onde:  $R$  = constante dos gases;

$A$  = fator pré-exponencial;

$E$  = energia de ativação.

A Equação de Arrhenius é aceita para reações homogêneas e estendida a heterogêneas, apesar do questionamento dos parâmetros neste caso.

Determinando o modelo cinético, que descreva a reação em estudo, (Equação 5) a repetição da experiência em diversas temperaturas nos permite calcular  $E$  e  $A$  através da Equação (9) na forma linearizada:

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{RT} \quad (10)$$

onde, plotando  $\ln k$  versus  $1/T$  teremos um fator pré-exponencial dado pelo coeficiente linear ( $\ln A$ ) e a energia de ativação aparente é obtida pelo coeficiente angular ( $-E/R$ ).

O uso deste método dificulta a observação da etapa inicial da reação devido à brusca variação da temperatura causada sobre a amostra.

O tratamento matemático de cada curva cinética consiste na determinação dos coeficientes de regressão linear de todas as equações testadas. A escolha do melhor modelo cinético baseia-se no valor do desvio padrão entre os experimentais e calculados de  $g(\alpha)$ . Os parâmetros cinéticos  $E$  e  $A$  determinados através da Equação escolhida são muito úteis na identificação do mecanismo do processo (YOSHIDA, 1993).

#### 2.4.3.2 Método não-isotérmico

Na década de 60, pesquisadores como: Borchardt e Daniels (1957), Freeman e Carrol (1958), Doyle (1961), Horowitz e Metzger (1963), Coats e Redfern (1964), Ozawa (1965 e 1970), entre outros, publicaram e apresentam resultados de parâmetros cinéticos: energia de ativação,  $E$ , e fator pré-exponencial,  $A$ , para reações de decomposição térmica de sólidos determinados por técnicas dinâmicas TG, DTA e DSC. Embora, estas técnicas tenham sofrido críticas e questionamentos, um grande número de trabalhos continua sendo publicado, inclusive com propostas de novos métodos (VYAZOVKIN e WIGHT, 1999; LI e TANG, 1999).

A determinação dos parâmetros cinéticos pelo método não-isotérmico apresenta uma série de vantagens quando comparada ao método isotérmico:

- a) uma única curva TG é suficiente para determinar parâmetros cinéticos;
- b) a cinética pode ser calculada de forma contínua sobre uma faixa de temperatura;
- c) a temperatura de início da decomposição ( $T_0$ ) é determinada com bastante precisão;
- d) uma quantidade limitada de dados é suficiente para o estudo.

Uma grande desvantagem do método não-isotérmico é o fato do mecanismo da reação não poder ser determinado usualmente e, como consequência, requerer um tratamento matemático mais complexo dos dados experimentais.

Da mesma forma que no método isotérmico, os cálculos cinéticos são baseados na Equação 5:

$$\frac{d(\alpha)}{dt} = kf(\alpha)$$

onde:

$\frac{d(\alpha)}{dt}$  = velocidade da reação;

$f(\alpha)$  = função da fração decomposta;

$k$  = constante de velocidade específica.

A dependência da constante de velocidade,  $k$ , com a temperatura é expressa pela Equação de Arrhenius, Equação 9, que é geralmente aplicada a intervalos limitados de temperatura (SESTÁK, 1966; ZSAKÓ, 1968).

Substituindo o valor de  $k(t)$  de acordo com a Equação 9, e incluindo a taxa de aquecimento  $\beta\phi = dT/dt$ , obtemos a expressão:

$$\frac{d(\alpha)}{f(\alpha)} = \frac{A}{\phi} e^{-\frac{E}{RT}} dT \quad (11)$$

integrando a expressão (11) temos:

$$\int_{\alpha=0}^{\alpha=1} \frac{d(\alpha)}{f(\alpha)} = g(\alpha) = \frac{A}{\phi} \int_0^T e^{-\frac{E}{RT}} dT \quad (12)$$

O primeiro termo da Equação é fácil de resolver e depende da função  $f(\alpha)$ , entretanto, a integral da exponencial não apresenta solução exata, necessitando de aproximações matemáticas para a sua resolução, dando origem a diferentes métodos para o cálculo de parâmetros cinéticos (TANAKA et al., 1982; HORAWITZ e METZGER, 1963; OZAWA, 1965; OZAWA, 1970; ZSAKÓ, 1968).

A Equação 12 é freqüentemente escrita como:

$$g(\alpha) = \frac{AE}{R\phi} p(x) \quad (13)$$

onde  $p(x)$  representa a integral conhecida como *integral de temperatura*,

$$\int_0^T e^{-\frac{E}{RT}} dT = \left(\frac{E}{R}\right) \int_x^\infty \frac{e^{-x}}{x^2} dx = \left(\frac{E}{R}\right) p(x) \quad (14)$$

Uma aproximação freqüentemente usada para a integral  $p(x)$  é devida a Doyle (1961).

$$\log p(x) = -2,315 - 0,4567 \cdot \frac{E}{RT} \quad (15)$$

Doyle (1961) e Zsakó (1968), publicaram tabelas de  $p(x)$  em função de  $E_a$  e  $T$ , de grande utilidade na aplicação dos métodos matemáticos propostos.

O tratamento matemático das equações não-isotérmicas é realizado de acordo com os três métodos propostos na literatura (WENDLAND, 1986): Diferencial; Aproximação e Integral.

### *Métodos Diferenciais*

O método diferencial mais conhecido é o de Freeman-Carroll (1958), que utiliza apenas uma curva para determinar os parâmetros cinéticos. De acordo com Freeman-Carroll, a Equação que descreve a reação de decomposição térmica é a seguinte:

$$\frac{\Delta \log dw/dt}{\Delta \log w_r} = n - \frac{E}{2.3R} \Delta \frac{1}{T} \quad (16)$$

onde:  $w_r$  = diferença entre a perda de massa no final do estágio e a perda de massa em uma dada temperatura.

### *Método de Aproximação*

Este método parte da Equação 12, sendo que na integral do segundo termo é incluída a temperatura do pico máximo da curva DTG. Existem poucas equações voltadas para este método. Destaque para as equações de Van Krevelen e Van Heerden (1951) e Horowitz-Metzger (1963).

Usando a solução proposta por Horowitz-Metzger, Equação 17, para a função  $p(x)$ , Equação 14.

$$p(x) = \frac{1}{T} = \frac{1}{T_s + \theta} = \frac{1}{T_s \left(1 + \frac{\theta}{T_s}\right)} \cong \frac{1 - \frac{\theta}{T_s}}{T_s} \Leftrightarrow \frac{\theta}{T_s} \ll 1 \quad (17)$$

e substituindo-se adequadamente, obtêm-se a seguinte Equação:

$$\int_{\alpha=0}^{\alpha=1} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = -\frac{A}{\phi} \frac{RT_s}{E} e^{-\left[\frac{E}{RT_s} \left(1 - \frac{\theta}{T_s}\right)\right]} \quad (18)$$

onde  $T_s$  é a temperatura do pico máximo na curva termogravimétrica derivada, DTG.

*Métodos Integrais*

Dos métodos utilizados, estes são os mais empregados para a formulação de equações cinéticas de decomposição térmica no estado sólido, pois não apresentam a desvantagem da dispersão de dados que freqüentemente dificulta ou impossibilita a utilização dos métodos diferenciais (TANAKA et al. 1982; SESTÁK, 1966; SESTÁK, 1979; ZSAKÓ, 1973). No entanto, para sistemas, nos quais os parâmetros cinéticos mudam durante o progresso da reação, os métodos derivados apresentam vantagem decisiva (CARROL e MANCHE, 1970).

Os métodos integrais se originam nas diferentes aproximações propostas para resolver a integral de  $p(x)$  representada na expressão (14). Dentre estes métodos, o mais largamente aplicado e o mais simples é o de Coats-Redfern (1964), onde a velocidade de consumo de A na reação:



é expressa pela Equação (12):

$$\int_{\alpha=0}^{\alpha=1} \frac{d(\alpha)}{f(\alpha)} = g(\alpha) = \frac{-A}{\phi} \int_0^T e^{-\frac{E}{RT}} dT$$

onde a função  $f(\alpha)$  utilizada pelo autor é a que representa o modelo de ordem de reação ou seja:

$$f(\alpha) = (1 - \alpha) \text{ quando a ordem de reação for igual a 1;}$$

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \text{ quando a ordem de reação for diferente de 1.}$$

O membro direito da Equação (14) não possui uma solução exata, mas usando-se a solução para  $p(x)$  proposta por Coats-Redfern, teremos:

$$p(x) = \left(1 - \frac{2}{x}\right) e^{\frac{-x}{x^2}} \quad (19)$$

chegando-se às expressões:

$$\log \left[ \frac{-\ln(1 - \alpha)}{T^2} \right] = \log \frac{AR}{\theta E} - \frac{E}{2.303RT} \quad \text{para } n = 1 \quad (20)$$

$$\log \left[ \frac{1 - (1 - \alpha)^{1-n}}{T^2(1-n)} \right] = \log \frac{AR}{\theta E} - \frac{E}{2.303RT} \quad \text{para } n \neq 1 \quad (21)$$

Outro método como o de Flynn e Wall (1966), tem sido proposto, e este se baseia na perda de massa estimada a diferentes razões de aquecimento.

A maioria dos métodos matemáticos foi desenvolvida para dados termogravimétricos, no entanto, métodos mais generalizados podem ser aplicados não apenas aos dados TG, mas também a dados de outras técnicas térmicas como DTA e DSC.

Estes métodos matemáticos (derivados ou integrais) estão mais ou menos sujeitos a alguma inexatidão que influencia a precisão dos resultados (FLYNN e WALL, 1966). Devem-se empregar estes métodos com cautela, pois quase sempre, se encontra um conjunto de parâmetros cinéticos ( $E$ ,  $A$  e  $n$ ) adequado aos dados experimentais, independentemente destes parâmetros terem ou não significado físico ou contribuírem para o entendimento do mecanismo da reação em estudo. Portanto, deve-se observar o processo a diferentes razões de aquecimento e utilizar pelo menos três métodos matemáticos distintos. Se os parâmetros cinéticos estimados apresentarem precisão entre si serão considerados válidos.

#### **2.4.3.3 Comparação entre os métodos isotérmicos e não-isotérmicos**

Várias críticas têm sido levantadas na literatura a respeito do método não isotérmico no tratamento de dados cinéticos, devido ao tratamento simultâneo do método, de três variáveis:  $\alpha$ ,  $t$  (tempo) e  $T$  (temperatura), os quais poderiam aumentar os erros na ordem de reação e nos parâmetros de Arrhenius, onde no isotérmico é minimizado por envolver apenas a variável  $t$  (tempo). A comparação entre os dois métodos tem sido estudada exaustivamente por diversos autores:

House Jr. e Beck (1989) descreveram os efeitos dos erros nos dados termogravimétricos, afirmando que estes podem ocorrer sob diversas formas: em alguns casos, os valores de  $\alpha$  podem estar ligeiramente abaixo ou acima do valor correto, e podem estar concentrados em maior proporção para alguns valores, ou seja, são caóticos. Após vários ajustes, os autores concluíram que erros em valores de  $\alpha$ , tão pequenos como os de  $\pm 0,010$  podem resultar em diferentes leis de velocidade e que estas podem ser mais sensíveis a certos tipos de erros.

Reich e Stivala (1983), ao analisarem resultados obtidos em estudos não-isotérmicos, concluíram que não existe grande diferença com relação à sensibilidade de erros em  $\alpha$  entre os dois métodos.

Benoit et al. (1985), estudaram a decomposição térmica de vários compostos, com intenção de mostrar que o método não-isotérmico deve ser precedido de estudos isotérmicos e chegaram as seguintes conclusões: os processos reversíveis, paralelos e auto-catalíticos que ficam ocultos no método não-isotérmico são reveladas apenas no isotérmico; em reações simples, tais como às que seguem de ordem zero, existe uma excelente correlação entre os dois métodos.

Ferrillo e Granzow (1980) estudaram a cinética de decomposição de diversos fosfonatos por termogravimetria e concluíram que, para a elucidação da cinética de decomposição térmica de complexos, o método isotérmico é preferido em relação ao dinâmico.

Hurst (1991) verificou que amostras de granulometrias mais finas permitem uma melhor concordância entre os parâmetros cinéticos calculados através de ambos os métodos.

O erro na determinação da ordem de reação é crítico, pois, as reações de decomposição térmica podem apresentar ordens fracionárias. Além disto, não é possível realizar a análise cinética de dados não-isotérmicos se a cinética da reação varia dentro do intervalo de temperatura considerado.

O método não-isotérmico também não é aplicável no caso de reações paralelas, ou mecanismos mais complexos, e, na maioria dos casos a ocorrência de períodos de indução não são observados.

Bleic et al. (1983), concluíram que, embora os métodos isotérmicos sejam mais eficientes na elucidação dos mecanismos de reação e os não-isotérmicos na determinação dos parâmetros cinéticos, para a análise completa da cinética de reações químicas seria recomendável a utilização de dois métodos. Outra técnica utilizada é o uso de dois ou mais métodos e se os parâmetros cinéticos de um coincidirem com o outro, os parâmetros não são falsos.

## 2.5 Referências

- ATHAYDE-FILHO, P.F, Tese de Doutorado – DQF, UFPE, (1999).
- BAKER, W.M.A., OLLIS, W.D. and POOLE, V.D., *Journal Chemical Society*, 1542 (1951).
- BAKER, W.M.A., OLLIS, W.D. and POOLE, V.D., *Journal Chemical Society*, 289 (1951).
- BAKER, W.M.A., OLLIS, W.D. and POOLE, V.D., *Journal Chemical Society*, 307 (1949).
- BAKER, W.M.A. and OLLIS, W.D., *Quart. Rev.*, **11**, 15 (1957)
- BENOIT, P. M. D., FERRILLO, R. G. and GRANZOW, A. H., *Journal Thermal Analysis*, 30 (4) (1985) 869-877.
- BLEIC, D., ZIVROVIK, Z. D. and MARTINOVIK, M., *Thermochimica Acta*, 60 (1983) 61.
- BORCHARDT, H.J. and DANIELS, F., *Journal Am. Chem. Soc.*, 79 (1957) 41.
- BOSCO, A.C.C., ATHAYDE-FILHO, P.F., SIMAS, A.M., MACIEL, G.S., RAKOV, N., ARAÚJO, CID B. de, ACIOLI, L.H., MILLER, J., *Chemical Physics Letters*, 449, 101-106 (2007).
- BRAGA, M. M., Estudo do comportamento térmico no estado sólido de alguns complexos de Cr(II), Fe(II) e Co(II) - Teste de modelos cinéticos, Tese de Doutorado, ICEx-UFMG, Belo Horizonte, 1989.
- CARROLL, B., MANCHE, E.P., *Thermochimica Acta*, 3 ( 1970) 449.
- CAVALEIRO, E.T.G., IONASHIRO, M., BREVIGLIERI, S.T., MARINO, G. and CHIERICE, G.O., *Química Nova*, 18 (3) (1985) 305.
- COATS, A.W. and REDFERN, J.P., *Nature*, 201 (1964) 68.
- CRIADO, J. M. GONZALEZ, M., ORTEGA, A. and REAL, C., *Journal Thermal Analysis*, 29 (2) (1984) 243.
- DOLIMORE, D., GAMLEM, G. A. and TAYLOR, T.J., *Thermochimica Acta*, 75 (1984) 59.
- DOYLE, C. D., *Journal Appl. Polym. Sci.*, 5 (1961) 285.
- EADE, R.A. and EARL, J. C.; *Journal Chem. Soc.*, 591 (1946).
- EARL, J. and MACKNEY, A.W.; *J Journal Chem. Soc.*, 899 (1935)
- FERRILLO, R. G. and GRANZOW, A., *Thermochimica Acta*, 38 (1980) 27.
- FLYNN, J. H. and WALL, L. A., *Journal Res. Nat. Bur. Stand.*, 70a (6) (1966) 487.

- FREEMAN, E.S. and CARROLL, B., *Journal Phys. Chem.*, 62, (1958) 394.
- FRIDMAN, A.L., YUFAREVA, E.G. and KOLOBOV, N.A., *Chem. Abstr.*91, 123648(1979).
- GIOLITO, I. e IANASHIRO, M., *Cerâmica*, 34 (225) (1988) 163.
- HILL, J.O., *Journal Thermal Analysis, Rev.*, 20 (1991) 1.
- HOROWITZ, H.H. and METZGER, R., *Anal. Chem.*, 35 (1963) 1964.
- HOUSE JR., J. E. and BECK, D. G., *Thermochimica Acta*, 156 (1989) 101.
- HURST, H. J., *Thermochimica Acta*, 189 (1991) 91.
- JEEWANDARA, A.M. and Silva, K.M.N., *Journal of Molecular Structure (Theochem)* 686(2004) 131-136.
- KANIS, D.R., RATNER, M.A. and MARKS, T.J., *Journal Chem. Rev.* 94, 195(1994).
- LI, R.C. and TANG, T.B., *Thermochimica Acta*, 325 (1999) 43-46.
- LIRA, B. F.; ATHAYDE-FILHO; P.F.; MILLER, J.; SIMAS, A .M.; DIAS, A. de F. and VIEIRA, M. *Journal Molecules*, 2002, 7, 791.
- LIRA, B.F., Tese de Doutorado – DQF, UFPE, (2004).
- MACHADO, M.C.N., Estudo cinético da termodecomposição de complexos bis(dialquilditiocarbamato) Cd (II) por termogravimetria dinâmica e isotérmica, Dissertação de Mestrado, UFPB, João Pessoa, 1996.
- MADER, S.R, SOHN, J.E. and STUCKS, G.D., Eds., *Materials for Nonlinear Optics: Chemical Perspective*. ACS Symposium Series No 455, Washington, DC, (1991).
- MILLER, J.; MOURA G. L. C.; OLIVEIRA, M. B.; PEREIRA, A. B.; GALEMBECK, S. E.; SIMAS, A. M. *Phosphorus, Sulfur, Silicon and the Related Elements*, 108,75 (1996).
- MORAIS, C.R.S., Tese de Doutorado – DQ, UFPE (2002).
- MOURA G. L. C.; SIMAS, A. M.; MILLER, *Journal Chemical Physics Letters*, 257, 639 (1996).
- NEWTON, C.G.; and RAMSDEN, C.A.; *Tetrahedron*, **38** (20), 2965 (1982).
- NORRIS, A. C., POPPE, M. I. and SELWOOD, M., *Thermochimica Acta*, 41 (1980) 357.
- OLLIS, W.D. and RAMSDEN, C.A., *Journal Chem. Soc. Perkin Trans 1*, 633 (1974).
- OLLIS, W.D., CAWKILL, E., RAMSDEN, C.A. and ROWSON, G.P., *Journal Soc. Perkin Trans I*, 724 (1979)
- OLLIS, W.D.; and RAMSDEN, C.A.; *Adv. Heterocyclic Chem.*, **19**, 1 (1976).
- OZAWA, T., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 38 ( 1965) 1881.

- OZAWA, T., J. Thermal Anal., 2 (1970) 301.
- PILA, V.; ARAÚJO, C. B.; SIMAS, A. M.; MILLER, J.; ATHAYDE-FILHO, P.F.; LIRA, B.F., Optics Communications, USA, 264, 225-228 (2006).
- POTTS, K.T and YOU, S., Journal Org. Chem. **44**, 977-979 (1977).
- POTTS, K.T. and CHEN, S.J., Journal Org. Chem. **42**, 14 (1977).
- POTTS, K.T. HUSAIN, S.; Journal Org. Chem. **42**, 2525 (1977).
- PRASAD, P.N. e WILLIAMS, D.J., Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers (Wiley- Interscience, New York, 1991).
- RAMSDEN, C.A.; Comp. Org. Chem., 4 (1979).
- REICH, L. and STIVALA, S. S., Thermochemica Acta, 62 (1983) 129.
- REITZ, J. MILFORD, F. J. and CHRISTY, R.W., Fundamentos da Teoria Eletromagnética (EDITORa Campos, Rio de Janeiro, 1982).
- SATAVA, V., Journal Thermal Analysis, 5 (2) (1973) 217-226.
- SERRIN, B., and ERLICKSON, R.T., Journal Chem. Phys., 9 (1941) 742-747.
- SESTAK, J. and BERGGREN, G., Thermochemica Acta, 3 (1971) 1.
- SESTÁK, J., J. Therm. Anal., 16 (2) (1979) 503.
- SESTAK, J., SATAVA, V. and Wendlant, W. W., Thermochemica Acta, 7 (1973) 332.
- SESTÁK, J., Talanta, 13 (1966) 567.
- SHARP, J. H., BRINDLEY, G. W. and ACHAR, B. N. N., Journal Am. Ceram. Soc., 49 (7) (1966) 379.
- SHUGAR, G. J., The Chemist's Ready Reference Handbook, Magraw-hill Inc., USA, 1990.
- SILVA, F.G., Síntese, caracterização e análise dos parâmetros das intensidades das transições 4f-4f nos complexos do íon európio trivalente com ligantes derivados da piridina, Dissertação de Mestrado, UFPE.
- SILVA, M.C.D., Estudo termoanalítico e cinético dos complexos bis(dialquilditiocarbamato)Zn(II), Dissertação de Mestrado, UFPB, João Pessoa, 2000.
- SILVA, M.C.D., Tese de Doutorado – DQ, UFPB (2005).
- SIMAS, A.M., MILLER, J. and MOURA, G.L.C., Chemical Physics Letters, **257**, 639 (1996).
- SIMMONS, E. L. and WENDLANDT, W. W., Thermochemic Acta, 3 (1972) 498-500.
- SZEKELY, G., NEBULONI, M. and IONASHIRO, M., Introdução à Análise Térmica, apostila, São Paulo, ABQ, 1996.

- TANAKA, H., OHSHIMA, S.C. and NEGITA, H., *Thermochimica Acta*, 53 (1982) 387.
- TAVARES, M.L.A., Estudo cinético no estado sólido da termod decomposição de quelatos de 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodiona com elementos lantanídicos, em condições isotérmicas e não-isotérmicas, Dissertação de Mestrado, UFPB, João Pessoa, 1998.
- UCHIDA, T., TSUBOKAWA, S., HARIHARA, K. and MATSUMOTO, K., *Journal Heterocyclic Chem.* 15, 1303(1978)
- VAN KREVELEN, W. and VAN HEERDEN, C., *Hutjens, Fuel*, 30 (1951) 253.
- VYAZOVKIN, S. and WIGHT, A.C., *Thermochimica Acta*, 340-341 (1999) 53-68.
- WENDLAND, W.W., *Thermal Analyses, Third Edition*. New York, John Wiley and Sons, 1986.
- WILLIAMS, D.J., *Nonlinear Optical Properties of Organic and Polymeric Materials*. ACS Symposium Series No. 233, Washington, (1983).
- YARIV, A., *Quantum Electronics* (John Wiley & Sons, New York, 1989).
- YASHUSKII, V.G. and Kholodov, L.B.; *Russian Chem.*
- YOSHIDA, M. I., Cinética e mecanismo de reação de decomposição térmica no estado sólido: Influências e variações estruturais no ligante sobre os parâmetros cinéticos, Tese de Doutorado, ICEX-UFMG, Belo Horizonte, 1993.
- YU, J., LESSARD, R.B., BOWMAN, L.E. and NOCERA, D.G., *Chemical Physics Letters*, 187 (1991) 263-268.
- ZSAKÓ, J., *Journal Physical Chem.*, 72 (7) (1968) 2406.
- ZSAKÓ, J., *Journal Thermal Analysis*, 5 (7) (1973) 239.

# **Capítulo 3**

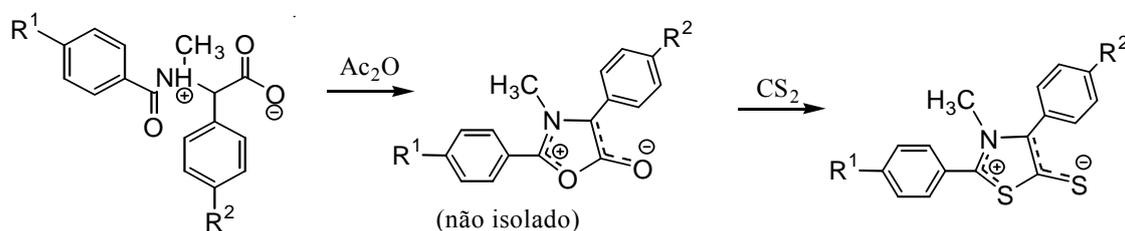
## **Parte Experimental**

### **3 Parte Experimental**

Neste capítulo se descreve as metodologias utilizadas para as sínteses dos compostos mesoiônicos bem como as caracterizações químicas e físicas, através de técnicas tais como: Análise Elementar, Ressonância Magnética Nuclear, Espectroscopia na Região Média do Infravermelho, Espectrometria de Massas, Termogravimetria e Calorimetria Exploratória Diferencial. Os solventes e reagentes utilizados, inclusive os aminoácidos derivados da glicina foram fornecidos pelo Laboratório de Síntese Orgânica e Organometálicos – LSOM e continham grau PA ou espectrométrico, os que não apresentavam qualidades adequadas, quando necessário dependendo da finalidade do uso foram purificados e secos.

### 3.1 Síntese dos Compostos Mesoiônicos

Os compostos mesoiônicos foram sintetizados a partir de aminoácidos derivados da glicina via reação cicloadição/cicloversão 1,3-dipolar (Esquema 1). O mesoiônico 1,3-oxazólio-5-olato é um intermediário que não foi isolado do meio de reação.

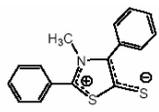
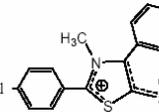
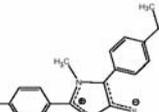
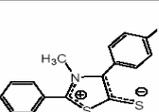
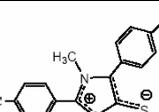


Esquema 1

Foram sintetizados cinco compostos mesoiônicos do sistema 1,3-tiazólio-5-tiolato. O Quadro 3.1 apresenta a terminologia, a nomenclatura e a fórmula estrutural.

**Quadro 3.1** - Simbologia, nomenclatura e estrutura dos compostos mesoiônicos.

SIMBOLOGIA	NOMENCLATURA	ESTRUTURA
------------	--------------	-----------

MI-1	Mesoiônico 2,4-difenil-3-metil-1,3-tiazólio-5-tiolato	
MI-2	Mesoiônico 2-(4-clorofenil)-3-metil-4-fenil-1,3-tiazólio-5-tiolato	
MI-3	Mesoiônico 2-(4-clorofenil)-3-metil-4-(4-isopropilfenil)-1,3-tiazólio-5-tiolato	
MI-4	Mesoiônico 2-(4-clorofenil)-3-metil-4-(metóxilfenil)-1,3-tiazólio-5-tiolato	
MI-5	Mesoiônico 2-(4-trifluorometilfenil)-3-metil-4-(4-metóxilfenil)-1,3-tiazólio-5-tiolato	

### 3.1.1 Mesoiônico 2,4-difenil-3-metil-1,3-tiazólio-5-tiolato (MI-1)

Foram dissolvidos 5,00 g de *N*-metil-*N*-benzoil-*C*-fenilglicina (19,40 mmols) em 20 mL de anidrido acético e a solução obtida foi aquecida a 55 °C por 15 minutos. Adicionou-se 20 mL de dissulfeto de carbono e a solução ficou em repouso por 48 horas. Uma solução de metanol/água destilada 1:1 foi adicionada até a mistura tornar-se turva. Após 24 horas de repouso ocorreu a precipitação de cristais alaranjados. O produto foi filtrado e seco ao ar. O material obtido foi recristalizado em metanol a quente, fornecendo 2,46 g (rendimento de 51%) de cristais alaranjados em forma de agulhas (ATHAYDE-FILHO, 1999).

### 3.1.2 Mesoiônico 2-(4-clorofenil)-3-metil-4-fenil-1,3-tiazólio-5-tiolato (MI-2)

Foram dissolvidos 5,00 g de *N*-(4-clorobenzoil)-*N*-metil-*C*-fenilglicina (17,10 mmols) em 20 mL de anidrido acético e a solução obtida foi aquecida a 55° C por 15 minutos. Adicionou-se 20 mL de dissulfeto de carbono e a solução ficou em repouso por 48 horas. Uma solução de metanol/água destilada 1:1 foi adicionada até a mistura tornar-se turva. Após 24 horas de repouso obtiveram-se cristais alaranjados com forma de agulhas. O produto foi filtrado e seco ao ar. O material obtido foi recristalizado em

metanol a quente, fornecendo 3,03g (rendimento de 56%) (ATHAYDE-FILHO et al., 2003).

### **3.1.3 Mesoiônico 2-(4-clorofenil)-3-metil-4-(4-isopropilfenil)-1,3-tiazólio-5-tiolato (MI-3)**

Foram dissolvidos 5,00 g de *N*-metil-*N*-4-clorobenzoil-*C*-isopropilfenilglicina (16,00 mmols) em 20 mL de anidrido acético e a solução obtida foi aquecida a 55 °C por 15 minutos. O anidrido foi evaporado a pressão reduzida em um rotaevaporador e cristais amarelados se formaram no fundo do balão. Adicionou-se 20 mL de dissulfeto de carbono e uma solução de cor vermelha foi formada quase que imediatamente, a qual ficou em repouso por 48 horas. O dissulfeto de carbono foi submetido a uma evaporação lenta (capela), ocorrendo à formação de cristais avermelhados. O produto foi filtrado, lavado a frio com metanol e seco ao ar. O material obtido foi recristalizado em metanol a quente, fornecendo 2,39 g (rendimento de 46%) de cristais vermelhos com formato de agulhas e ponto de fusão 177°C (ATHAYDE-FILHO et al., 2003).

### **3.1.4 Mesoiônico 2-(4-clorofenil)-3-metil-4-(4-metóxfenil)-1,3-tiazólio-5-tiolato (MI-4)**

A mistura reacional de 0,50 g (1,5 mmols) de *N*-(4-clorobenzoil)-*N*-metil-*C*-4-metoxifenilglicina e 0,35 g (1,7 mmols) de *N,N'*-díciclohexilcarbodiimida foi refluxada em 2 mL de clorofórmio por uma hora. Em seguida, adicionou-se 5 mL de dissulfeto de carbono e uma solução de cor vermelha foi formada. A mistura obtida ficou sob refluxo por mais uma hora. A mistura da reação foi lavada várias vezes com etanol a quente para remover o *N,N'*-díciclohexilureia. O produto obtido foi rotoevaporado e recristalizado em etanol/água 1:1. Foram obtidos 0,36 g (rend. 69,30 ) (LIRA et al., 2002).

### **3.1.5 Mesoiônico 2-(4-trifluormetilfenil)-3-metil-4-(4-metoxifenil)-1,3-tiazólio-5-tiolato (MI-5)**

Conforme metodologia descrita no item 3.1.4, utilizando-se 0,50 g (1,7 mmoles) de *N*-(4-trifluormetilbenzoil)-*N*-metil-*C*-4-metilfenilglicina, *N,N'*-díciclohexilcarbodiimida 0,35 g (1,7 mmols) e 5 mL de dissulfeto de carbono, foram obtidos 0,38 g de cristais vermelho-escuro com rendimento de 73,1% e ponto de fusão 212 - 214 °C (LIRA et al., 2002).

## 3.2 Caracterização dos Compostos Meso-iônicos

### 3.2.1 Ponto de Fusão

As determinações dos pontos de fusão foram feitas em placa de aquecimento de platina Kofler acoplada a microscópio Carl-Zeiss e não sofreram correções (LTF/UFPB).

### 3.2.2 Análise Elementar (EA)

As determinações de análise elementar foram efetuadas nos aparelho Elemental Microanalyser (Perkin Elmer) mod. 240 (IQ-USP) e Analisador elementar (Carlos Erba) Mod. EA1110(DQF-UFPE).

### 3.2.3 Espectrometria de Massa (MS)

Os espectros de massa de baixa resolução foram obtidos no espectrômetro de massa modelo Finigan GCQ Mat tipo quadrupolo-íon trap (DQF-UFPE).

### 3.2.4 Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região Média do Infravermelho (FTIR)

Os espectros no infravermelho foram obtidos no aparelho BOMEM-MICHELSON SERIES (CCEN-UFPB) e Bruker IFS66 (DQF-UFPE), empregando-se pastilhas de KBr e registrados em números de ondas entre 400 a 4.000  $\text{cm}^{-1}$ .

### 3.2.5 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Os espectros de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  foram obtidos em aparelhos VARIAN UNITY PLUS de 300 MHz para  $^1\text{H}$  e 75MHz para  $^{13}\text{C}$ , equipada com sonda de 5 mm com canal de gradiente de campo magnético (DQF-UFPE) e VARIAN MERCURY de 200 MHz para  $^1\text{H}$  e 50MHz para  $^{13}\text{C}$  TMS (LTF/UFPB), como referência interna e DMSO- $d_6$ ,  $D_2O$  ou  $CDCl_3$  como solventes.

Os deslocamentos químicos ( $\delta$ ) foram expressos em partes por milhão (ppm) e foram referenciados por RMN  $^1\text{H}$  pelo sinal do TMS ou do hidrogênio pertencente à fração não deuterada do clorofórmio em ( $\delta_H$  7,24) e para o carbono-13 em ( $\delta_C$  77,0).

As multiplicidades das bandas em RMN  $^1\text{H}$  foram indicadas segundo as convenções: s (singleto), sl (singleto largo), d (dublete), dd (duplo dublete), dl (dublete largo), t (tripleto), dt (duplo tripleto), q (quarteto), sept (septeto) e m (multiplete).

O padrão de hidrogenação dos carbonos em RMN  $^{13}\text{C}$  foi determinado através da utilização da técnica DEPT (distortionless enhancement by polarization transfer), com ângulos de rotação de  $135^\circ$  (CH e  $\text{CH}_3$  com amplitude em oposição aos  $\text{CH}_2$ ). Os carbonos não hidrogenados pela subtração do espectro DEPT  $135^\circ$ , pelo espectro BB (broad band).

### 3.2.6 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As curvas DSC para os compostos mesoiônicos foram obtidas em um calorímetro exploratório diferencial da marca SHIMADZU, MODELO DSC-50. As análises foram realizadas em cadinhos de alumínio com atmosfera de nitrogênio e fluxo de  $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , numa faixa de temperatura da ambiente até  $500^\circ\text{C}$  com razão de aquecimento  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . As amostras pesaram em torno de  $2,5\pm 0,5 \text{ mg}$ . Estas análises foram realizadas no Laboratório de Combustíveis e Materiais do Departamento de Química da Universidade Federal da Paraíba.

### 3.2.7 Termogravimetria (TG)

As curvas termogravimétricas foram obtidas em uma termobalança, marca SHIMADZU, modelo TGA-50. As análises foram realizadas no Laboratório de Combustíveis e Materiais – LACOM do Departamento de Química da Universidade Federal da Paraíba.

Foram usadas massas de aproximadamente  $2,5\pm 0,5 \text{ mg}$  em cadinhos de alumina. Utilizou-se o método isotérmico e não-isotérmico de análise, com o intuito de determinar a estabilidade térmica e estudar a cinética de decomposição dos compostos mesoiônicos.

As curvas TG referentes à reação de decomposição térmica isotérmica foram obtidas com base no intervalo de decomposição térmica mostrada pela curva TG não-isotérmica dos compostos. A quantidade de amostra foi aproximadamente a mesma dos experimentos não-isotérmicos. A amostra foi introduzida à temperatura ambiente e em seguida aquecida a uma razão de aquecimento elevada até atingir a temperatura desejada, permanecendo nesta até o término de toda reação.

### 3.3. Estudo Cinético por Termogravimetria

#### 3.3.1 Determinação dos parâmetros cinéticos isotérmicos

A determinação dos parâmetros cinéticos isotérmicos foi feita pelo programa de regressão linear por mínimos quadrados. Para isso, utilizou-se as constantes de velocidade ( $k$ ) referentes ao mecanismo de reação que melhor se adequou ao modelo de decomposição térmica de cada composto (MORAIS, 2002).

#### 3.3.2 Determinação dos parâmetros cinéticos não-isotérmicos

Para a determinação dos parâmetros cinéticos não-isotérmicos dos compostos mesoiônicos utilizou-se as equações de Coats-Redfern (1964), Van Krevelen (1951), Madhusudanan et al (1993) e Horowitz-Metzger (1963), fazendo uso de programas computacionais.

Para os métodos de Coats-Redfern baseados na "ordem de reação" e Coats-Redfern baseados no "mecanismo dinâmico", empregando-se  $g(\alpha)$ , usou-se os programas desenvolvidos por Machado et al. (1999).

#### 3.3.3 Determinação do mecanismo de reação

A determinação dos mecanismos de reação dos compostos foram realizadas através de regressão linear por mínimos quadrados utilizando um programa computacional desenvolvido na Linguagem Visual Basic (MACHADO et al., 1999). Os dados da conversão ( $\alpha$ ) versus o tempo ( $t$ ) foram obtidos de curvas termogravimétricas não-isotérmicas e ajustadas com referência aos diferentes modelos de reações no estado sólido, pelo método de Coats-Redfern (1964) (ver Quadro 2.3, pág. 28).

### 3.4 Referências

- ATHAYDE-FILHO, P.F, MILLER, J., SIMAS, A.M., LIRA, B.F., LUIS, J.A.S., ZUCKERMAN-SCHPECTOR, j. Synthesis. Journal of Synthetic organic Chemistry, 5, 685-690, 2003.
- COATS, A.W. and REDFERN, J.P., Nature, 201, 68, 1964.
- HOROWITZ, H.H. and METZGER, R., Anal. Chem., 35 (1963) 1964.

- LIRA, B.F., ATHAYDE-FILHO, P.F., MILLER, J., SIMAS, A.M., DIAS, A.F. V.M.J. *Molecules* 7, 791-800, 2002.
- MACHADO, M. C. N., SOUZA, A. G., NUNES, L. M., PINHEIRO, C. D. *Thermochimica Acta*, (1999).
- MACHADO, M.C.N., Estudo cinético da termodecomposição de complexos bis(dialquilditiocarbamato) Cd (II) por termogravimetria dinâmica e isotérmica, Dissertação de Mestrado, UFPB, João Pessoa, 1996.
- MADHUSUDANAN, P.M., KRISHNAN, K. and NINAN, K. N., *Thermochimica Acta*, 221 (1993) 13.
- MORAIS, C.R.S., LOPES, W.S.; SOUZA, A.G. and SANTA-CRUZ, P.A., *Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials*. 20-21 (2004) 462-467.
- POTTS, K.T and YOU, S., *Journal Org. Chem.*44, 977-979 (1977).
- POTTS, K.T. and CHEN, S.J., *Journal Org. Chem.*42, 14 (1977).

# **Capítulo 4**

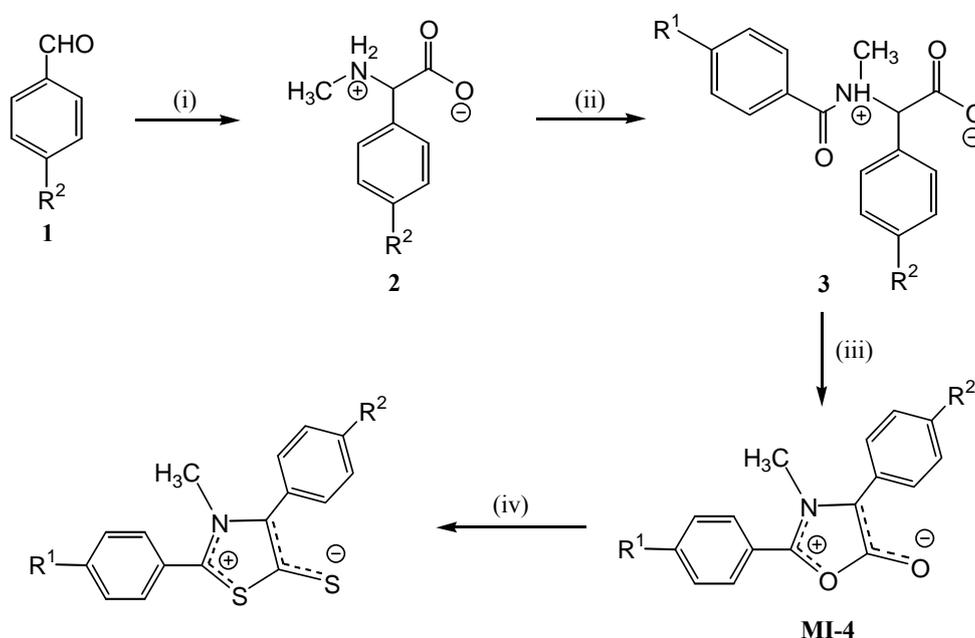
## **Resultados e Discussão**

## 4 Resultados e Discussão

Este capítulo apresenta os resultados experimentais da síntese, caracterização química, física e estudos termoanalíticos dos compostos mesoiônicos do sistema 1,3-tiazólio-5-tiolato, os quais são estruturas orgânicas com aplicações em pesquisas no campo da Óptica Não-Linear.

### 4.1 Síntese dos compostos mesoiônicos

Os compostos mesoiônicos foram obtidos a partir de amidoácidos derivados da glicina. Uma visão geral da seqüência sintética pode ser vista na Figura 4.1. A etapa (i) corresponde a reação de Strecker com aril-aldeído **1**, cianeto de sódio e cloreto de metilamônio fornecendo o *N*-metil-*C*-arilglicina **2** com bons rendimentos. Em (ii) foi realizado uma aroilação de **2** com cloretos de ácidos, obtendo-se *N*-metil-*N*-aroil-*C*-arilglicina **3** (aminoácido) e (iii) compreende a uma reação de ciclodesidratação de **3** pelo anidrido acético, seguida das (iv) reações de cicloadição e cicloneversão 1,3-dipolar com dissulfeto de carbono, obtendo-se, assim, os mesoiônicos do sistema 1,3-tiazólio-5-tiolato (ATHAYDE-FILHO, 1999 e LIRA, 2004).



**Figura 4.1** - Seqüência sintética para obtenção dos compostos mesoiônicos do sistema 1,3-tiazólio-5-tiolato.

Os compostos mesoiônicos obtidos foram denominados de: **MI-1** (Mesoiônico 2,4-difenil-3-metil-1,3-tiazólio-5-tiolato); **MI-2** (Mesoiônico 2-(4-clorofenil)-3-metil-4-fenil-1,3-tiazólio-5-tiolato); **MI-3** (Mesoiônico 2-(4-clorofenil)-3-metil-4-(4-isopropilfenil)-1,3-tiazólio-5-tiolato); **MI-4** (Mesoiônico 2-(4-clorofenil)-3-metil-4-(metóxifenil)-1,3-tiazólio-5-tiolato) e **MI-5** (Mesoiônico 2-(4-trifluorometilfenil)-3-metil-4-(4-metóxifenil)-1,3-tiazólio-5-tiolato).

## 4.2 Caracterização dos Compostos Mesoiônicos

### 4.2.1 Ponto de Fusão

Os pontos de fusão dos compostos mesoiônicos estão apresentados na Tabela 4.1. Os resultados das análises físico-químicas apresentadas para os compostos mesoiônicos sintetizados estão de acordo com as obtidas por Athayde-Filho (1999) e Lira (2004).

**Tabela 4.1** – Características físico-químicas dos compostos mesoiônicos estudados.

Simbologia	Fórmula Molecular	Peso Molecular (g/mol)	Ponto Fusão	Cor
MI-1	C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> NS <sub>2</sub>	283,42	183 - 184° C	Alaranjado
MI-2	C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> ClNS <sub>2</sub>	317,85	158 - 159° C	Alaranjado
MI-3	C <sub>19</sub> H <sub>18</sub> ClNS <sub>2</sub>	359,93	177° C	Alaranjado
MI-4	C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> ClNOS <sub>2</sub>	347,88	207 - 209° C	Vermelho
MI-5	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> F <sub>3</sub> NOS <sub>2</sub>	381,05	212 - 214° C	Vermelho escuro

### 4.2.2 Análise Elementar (AE)

Os resultados das análises de C, H e N se encontram na Tabela 4.2, estando de acordo com a estequiometria esperada.

Este ensaio é importante na indicativa da estequiometria dos compostos obtidos.

**Tabela 4.2** – Resultado da análise elementar dos compostos mesoiônicos estudados.

Mesoiônico	% Teórica			% Experimental		
	C	H	N	C	H	N
MI-1	53,13	5,82	6,21	53,20	5,70	6,21
MI-2	60,46	3,81	4,41	60,82	4,73	4,22
MI-3	63,40	5,04	3,89	62,97	4,87	4,02
MI-4	58,69	4,06	4,03	58,39	3,82	4,20
MI-5	56,68	3,70	3,67	56,67	3,66	3,63

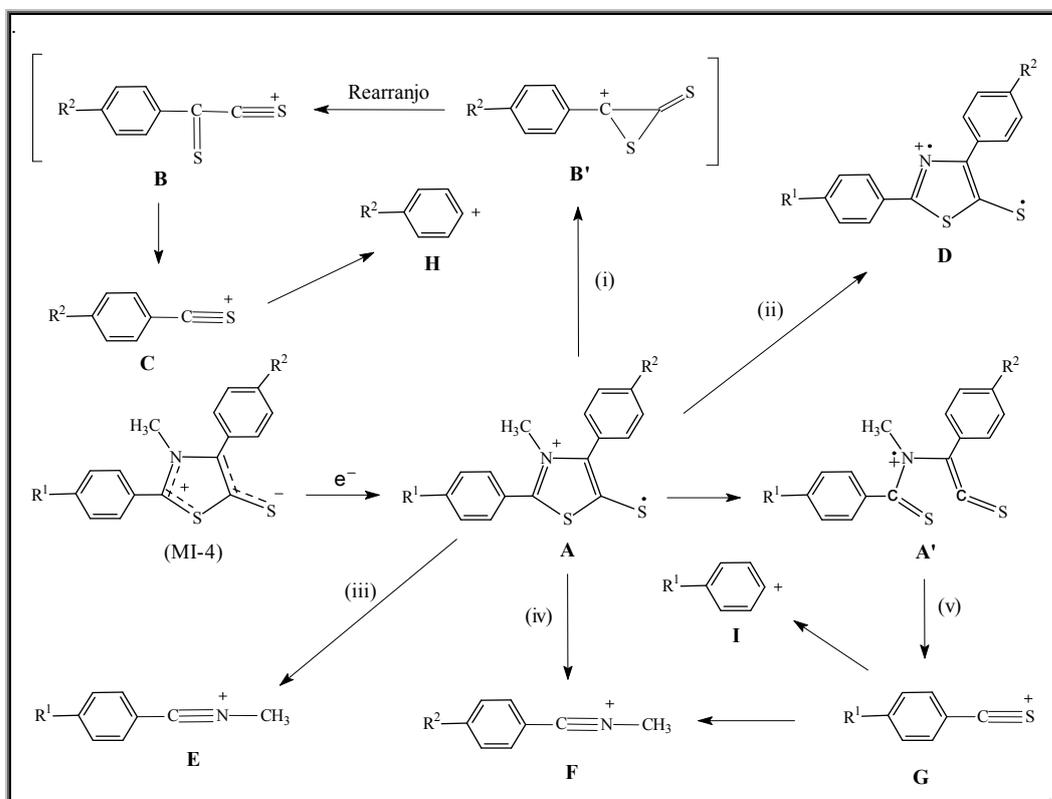
### 4.2.3 Espectrometria de Massa (MS)

Os compostos mesoiônicos apresentaram um esquema de fragmentação de massa bastante similar. Para maior clareza e facilidade na interpretação dos espectros dos compostos obtidos (ver Apêndice A), é proposto um modelo de fragmentação (Figura 4.2).

No modelo de fragmentação proposto se observa quatro importantes caminhos, a saber:

- O caminho (i) forneceu o íon tiona-tioacílio **B**, que é obtido a partir do rearranjo do fragmento **B'** que por subsequente fragmentação origina o íon tioacílio **C**, fragmentos estes de fundamental importância na caracterização desses compostos.
- O caminho (ii) forneceu o fragmento iônico **D**, que é obtido pela perda do radical metil ligado ao nitrogênio do anel mesoiônico ainda fechado.

Como esperado nos caminhos (iii) e (iv) foi verificado que os compostos sofrem habitual fragmentação dando os respectivos íons arilnitrílio **E** e **F** respectivamente.



**Figura 4.2** - Modelo para os principais fragmentos obtidos para os espectros de massa dos compostos mesoiônicos do sistema 1,3-tiazólio-5 tiolato.

As principais fragmentações dos compostos mesoiônicos sintetizados encontram-se na Tabela 4.3.

**Tabela 4.3** – Dados dos principais fragmentos iônicos obtidos a partir dos espectros de massa dos mesoiônicos.

Mesoiônicos (m/Z)	A	M+1	B	C	D	E	F	G
MI-1	[283] (100)	[284] (20,5)	[165] (89,7)	[121] (33,3)	[268] (7,7)	[118] (1,5)	[118] (1,5)	[121] (33,3)
MI-2	[317 e 319] (38,7 e 13,3)	[318] (8,8)	[165] (100,0)	[121] (39,7)	-----	-----	-----	-----
MI-3	[359 e 361] (100 e 21,7)	[360] (25,9)	[207] (5,0)	[163] (8,0)	[344 e 346] (50,7 e 19,9)	[162] (10,3)	[152] (5,1)	[155] (5,8)
MI-4	[347 e 349] (80,5 e 32,8)	[348] (19,1)	[195] (100)	[151] (12,2)	[332 e 334] (5,8 e 2,4)	[148] (2,2)	[153] (5,6)	[155] (2,4)
MI-5	[381] (43,8)	[382] (9,1)	[195] (100)	[151] (23,6)	-----	[148] (5,9)	-----	[189] (8,8)

#### 4.2.4 Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho Médio (FTIR)

A espectroscopia na região do infravermelho é utilizada com objetivo de identificar a presença de determinados grupos funcionais característicos dos compostos mesoiônicos do sistema 1,3-tiazólio-5-tiolato. A Tabela 4.4 mostra as principais atribuições das bandas de absorção observadas nos espectros de infravermelho na faixa de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ . Em todos os espectros de infravermelho (ver Apêndice B) se observa às bandas características dos grupos funcionais, como por exemplo, a banda de absorção do grupo tiolato exocíclico ( $\nu\text{C-S}^-$ ) entre 1280 a 1291  $\text{cm}^{-1}$  que certifica a existência da cadeia lateral e consequentemente a formação do composto mesoiônico. Estes dados corroboram com os valores encontrados por Athayde-Filho (1999) e Lira (2004).

**Tabela 4.4** - Principais bandas de absorção no infravermelho dos compostos mesoiônicos.

Meso-iônico	Atribuições $\nu(\text{cm}^{-1})$							
	$\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$	$\text{C-H(as)}$	$\text{C-H(s)}$	$\text{N-CH}_3$	$\text{C-S}^-$	$=\text{C-Cl}$	$\text{C-O-C}$	$\text{C-F}$
MI-1	3025	2948		1425 1482	1291	----	----	----
MI-2	3049	2981	2853	1434	1282	1087	----	----
MI-3	3025	2948	----	1424 1482	1291	----	----	----
MI-4	3043 3007	2989	2831	1433	1280	1098	1251	----
MI-5	3033 3013	2981	2898 2839	1451	1287	----	1033	1331 1136

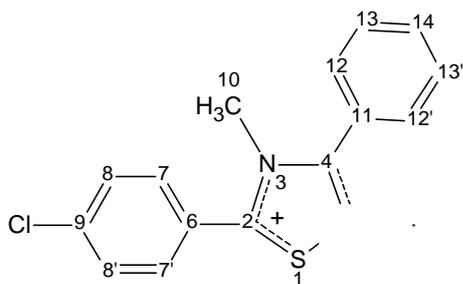
#### 4.2.5 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

##### 4.2.5.1 Interpretação dos espectros de RMN $^1\text{H}$ e $^{13}\text{C}$ do composto MI-1

As atribuições de hidrogênio e carbono feitas para o composto MI-1 basearam-se nos dados obtidos dos experimentos de RMN  $^{13}\text{C}$  (APT) e RMN  $^1\text{H}$  e se encontram resumidos na Tabela 4.5.

O espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (BB) MHz de MI-1 (ver Apêndice D), indicou a presença de 11 sinais, dos quais, num total de treze sinais esperados, dois não foram observados. O espectro permitiu caracterizar seis sinais para baixo referente a carbonos hidrogenados, dois foram atribuídos a carbonos trihidrogenados de alifáticos e quatro a carbonos monohidrogenados de aromáticos. Os cinco sinais restantes, todos para cima, corresponderam a carbonos não hidrogenados do tipo  $\text{sp}^2$ .

O espectro de RMN  $^1\text{H}$  a 300 MHz (ver Apêndice C) revelou um singlete intenso com integral para 3H, dos hidrogênios (H-10) do grupo  $\text{N-CH}_3$  em  $\delta$  3,62 ppm e expansão do espectro na região de aromáticos na faixa de 7,6 – 7,4 ppm revelou um multiplete com integral para 9H referente aos hidrogênios H-7,7'; H-8,8'; H-12,12'; H-13,13' e H-14 dos anéis benzênicos. As atribuições feitas para os hidrogênios e carbonos obedecem à numeração apresentada na estrutura abaixo:



**Tabela 4.5** - Dados dos espectros de RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz) e  $^{13}\text{C}$  (75 MHz) em  $\text{CDCl}_3$  de MI-1.

Carbono	$\delta$ ( $^{13}\text{C}$ ) (ppm)	$\delta$ ( $^1\text{H}$ ) (ppm)
2	154,31	--
4	140,74	--
5	159,84	--
6	--	--
7,7'	--	7,52 (s)
8,8'	--	7,52 (s)
9	--	--
10	40,33	3,62 s (3H)
11	--	--
12,12'	--	--
13,13'	--	--
14	--	--

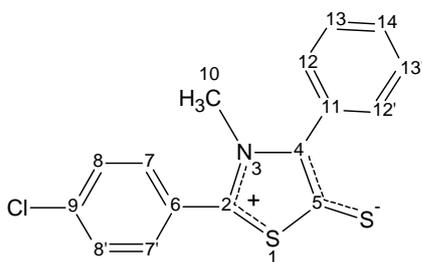
#### 4.2.5.2 Interpretação dos espectros de RMN $^1\text{H}$ e $^{13}\text{C}$ do composto MI-2

As atribuições de hidrogênio e carbono feitas para o composto MI-2 basearam-se nos dados obtidos dos experimentos de RMN  $^{13}\text{C}$  (APT) e RMN  $^1\text{H}$ . Na Tabela 4.6 encontram-se resumidos os deslocamentos obtidos.

No espectro de RMN  $^{13}\text{C}$ , a 75 MHz (ver Apêndice D), de MI-2 observou-se a presença de 12 sinais. Seis sinais foram associados a carbonos hidrogenados, dos quais cinco foram atribuídos a carbonos monohidrogenados de aromáticos do tipo  $\text{sp}^2$  e um a carbonos trihidrogenados de alifáticos do tipo  $\text{sp}^3$ . Os seis sinais restantes corresponderam a carbonos não hidrogenados do tipo  $\text{sp}^2$ .

O espectro de RMN  $^1\text{H}$  a 300 MHz (ver Apêndice C) revelou um singlete intenso com integral para 3H, dos hidrogênios (H-10) do grupo N- $\text{CH}_3$  em 3,62 ppm e expansão do espectro na região de aromáticos na faixa de 7,6 – 7,4 ppm revelou um multipletto com integral para 9H referente aos hidrogênios H-7,7'; H-8,8'; H-12,12'; H-

13,13' e H-14 dos anéis benzênicos. As atribuições feitas para os hidrogênios e carbonos obedecem à numeração apresentada na estrutura abaixo:

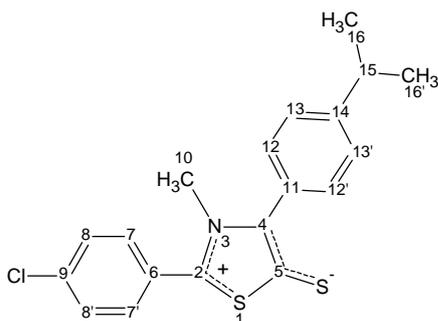


**Tabela 4.6** - Dados dos espectros de RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz) e  $^{13}\text{C}$  (75 MHz) em  $\text{CDCl}_3$  de MI-2.

Carbono	$\delta(^{13}\text{C})^a$ (ppm)	$\delta(^1\text{H})^{b,d}$ (ppm)
2	152,35	-
4	141,21	-
5	161,25	-
6	125,23	-
7,7'	130,72	7,52 (s)
8,8'	129,90	7,52 (s)
9	138,00	-
10	40,47	3,62 s (3H)
11	129,82	-
12,12'	131,16	7,57dd (2H), (7,8 e 1,5Hz)
13,13'	128,85	7,46 t (2H), (7,8 e 1,5Hz)
14	129,29	7,44 t (1H), (7,8 e 1,5Hz)

#### 4.2.5.3 Interpretação dos espectros de RMN $^1\text{H}$ e $^{13}\text{C}$ do composto MI-3

As atribuições de hidrogênio e carbono feitas para o composto MI-3 basearam-se nos dados obtidos dos experimentos de RMN  $^{13}\text{C}$  (APT) e RMN  $^1\text{H}$ . As atribuições feitas para cada hidrogênio e carbono, estão resumidas na Tabela 4.7. As atribuições feitas para os hidrogênios e carbonos obedecem à numeração apresentada na estrutura abaixo:



O espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  – APT a 50 MHz de MI-3 mostrou a presença de 14 sinais de carbono que de acordo com os assinalamentos dos espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  APT e DEPT permitiram distinguir sete sinais correspondentes a três carbonos alifáticos sendo dois carbonos trihidrogenados e um monohidrogenados do tipo  $\text{sp}^3$  e quatro monohidrogenados do tipo  $\text{sp}^2$  de aromáticos. Os sete sinais restantes corresponderam a carbonos não hidrogenados todos do tipo  $\text{sp}^2$ .

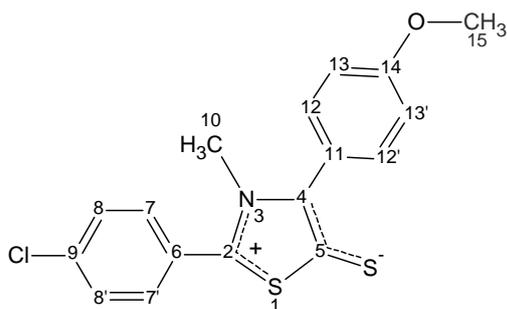
**Tabela 4.7** - Dados dos espectros de RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz) e  $^{13}\text{C}$  (75 MHz) em ( $\text{CDCl}_3$ ) de MI-3.

Carbono	$\delta(^{13}\text{C})^{\text{a}}$ (ppm)	$\delta(^1\text{H})^{\text{b,d}}$ (ppm)
2	152,18	-
4	141,29	-
5	160,30	-
6	125,14	-
7, 7'	130,72	7,55 d(2H); (8,6Hz)
8, 8'	129,66	7,45 d(2H); (8,6Hz)
9	137,63	-
10	40,52	3,60s(3H)
11	126,98	-
12, 12'	130,93	7,48 d(2H); (8,3Hz)
13, 13'	126,74	7,26 d(2H); (8,3Hz)
14	149,65	-
15	33,78	2,89 sept (1H)
16, 16'	23,60	1,22 d(6H); 7,2Hz

#### 4.2.5.4 Interpretação dos espectros de RMN $^1\text{H}$ e $^{13}\text{C}$ do composto MI-4

As atribuições de hidrogênio e carbono feitas para o composto MI-4 basearam-se nos dados obtidos dos experimentos de RMN  $^{13}\text{C}$  (APT) e RMN  $^1\text{H}$ . Na Tabela 4.8 encontram-se resumidos os dados obtidos.

O espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (APT) a 50 MHz de MI-4 (ver Apêndice D), mostrou a presença de 11 sinais, dos quais, num total de treze dois não foram observados. O espectro permitiu caracterizar seis sinais para baixo referente a carbonos hidrogenados, dois foram atribuídos a carbonos trihidrogenados de alifáticos e quatro a carbonos monohidrogenados de aromáticos. Os cinco sinais restantes, todos para cima, corresponderam a carbonos (quaternários) não hidrogenados do tipo  $\text{sp}^2$ . As atribuições feitas para os hidrogênios e carbonos obedecem à numeração apresentada na estrutura abaixo:



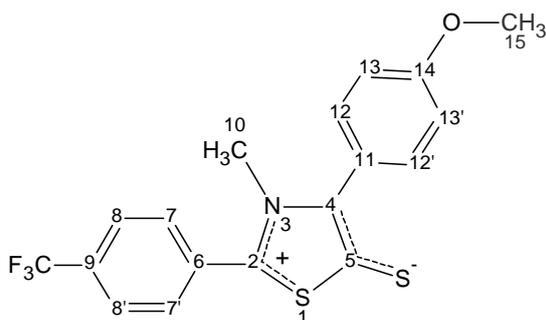
**Tabela 4.8** - Dados dos espectros de RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz) e  $^{13}\text{C}$  (75 MHz) em  $(\text{CDCl}_3)$  de MI-4.

Carbono	$\delta(^{13}\text{C})$ (ppm)	$\delta(^1\text{H})$ (ppm)
2	151,08	-
4	-	-
5	-	-
6	125,55	-
7,7'	131,41	7,76 (d; 8,4 Hz)
8,8'	129,49	7,52 (d; 8,4 Hz)
9	136,21	-
10	40,33	3,66 (s, 3H)
11	122,55	-
12,12'	132,60	7,68 (d; 8,4Hz)
13,13'	113,48	7,07 (d; 8,4 Hz)
14	159,83	-
15	55,26	3,82 (s, 3H)

O espectro de RMN  $^1\text{H}$  a 200 MHz revelou a presença de seis sinais de hidrogênios, sendo dois intensos singletos na região de alifáticos. A expansão do espectro permitiu a distinção de quatro dubletos na região de aromáticos na faixa de 8,6-7,5 ppm, atribuídos de acordo com a Tabela 4.8.

#### 4.2.5.5 Interpretação dos espectros de RMN $^1\text{H}$ e $^{13}\text{C}$ do composto MI-5

As atribuições de hidrogênio e carbono feitas para o composto MI-5 basearam se nos dados obtidos por técnicas de RMN, a saber: RMN  $^1\text{H}$ , RMN  $^{13}\text{C}$ , BB. Os resultados dos espectros estão resumidos na Tabela 4.9. As atribuições feitas para os hidrogênios e carbonos obedecem à numeração apresentada na estrutura abaixo:



No espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  a 75 MHz (ver Apêndice D) de MI-5, observou-se a presença de 14 sinais, sendo 11 singletos e 3 quartetos característicos do esqueleto mesoiônico. A expansão do espectro permitiu reconhecer os sinais de quartetos correspondentes aos acoplamentos de  $^{13}\text{C} - ^{19}\text{F}$ . Seis sinais foram associados a carbonos monohidrogenados, dos quais dois foram atribuídos a carbonos trihidrogenados de alifáticos do tipo  $\text{sp}^3$  e quatro a carbonos monohidrogenados de aromáticos do tipo  $\text{sp}^2$ . Os oito sinais restantes corresponderam a carbonos não hidrogenados, sendo sete do tipo  $\text{sp}^2$  e um do tipo  $\text{sp}^3$ .

**Tabela 4.9** - Dados dos espectros de RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz) e  $^{13}\text{C}$  (75MHz) em  $\text{CDCl}_3$  de MI-5.

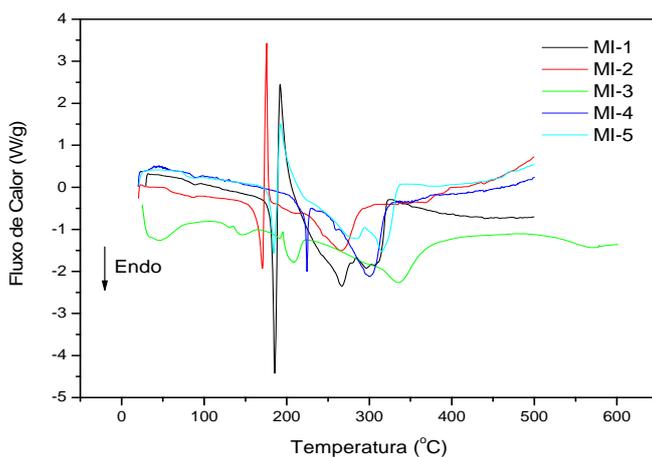
Carbono	$\delta(^{13}\text{C})^{\text{a}}$ (ppm)	$\delta(^1\text{H})^{\text{b,d}}$ (ppm)
2	151,21	-
4	141,88	-
5	160,40	-
6	130,40	-
7,7'	130,08	7,81 d(2H); 8,4Hz
8,8'	126,38	7,74 d(2H); 8,4Hz
9	132,78	-
10	40,74	3,66s (3H)
11	121,36	-
12,12'	132,67	7,57d(2H); 9,0 Hz
13,13'	114,10	6,88 d(2H); 9,0 Hz
14	160,09	-
15	55,14	3,78s(3H)
$\text{CF}_3$	123,23q $^1J_{\text{CF}} = 272,94 \text{ Hz}$	-

#### 4.2.6 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As curvas DSC forneceram informações com relação às transições entálpicas dos compostos mesoiônicos sintetizados, quando submetidas às seguintes condições de

análise: fluxo de 50 mL.min<sup>-1</sup> de Nitrogênio, com razão de aquecimento 10°C.min<sup>-1</sup> da temperatura ambiente até 500°C.

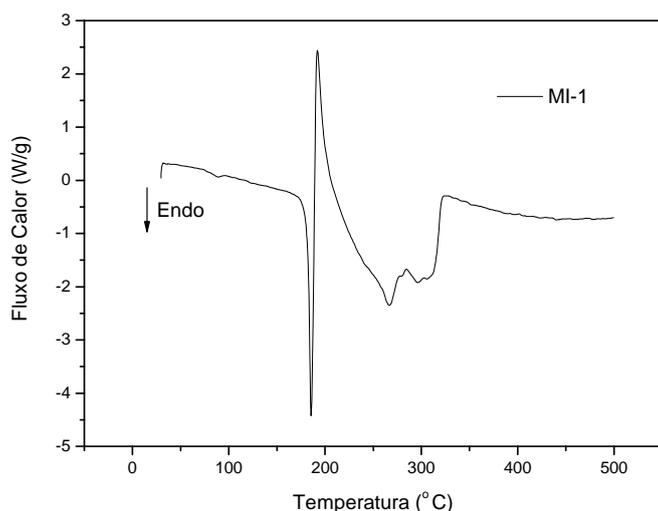
A Figura 4.3 apresenta a sobreposição das curvas DSC para todos os compostos, na qual pode-se observar uma semelhança entre os perfis dos compostos MI-1, MI-2 e MI-5, isto pode ser explicado em função do efeito dos grupos substituintes presentes nos compostos MI-2 e MI-5.



**Figura 4.3** - Sobreposição das curvas DSC dos compostos mesoiônicos, a razão de aquecimento de 10° C.min<sup>-1</sup>.

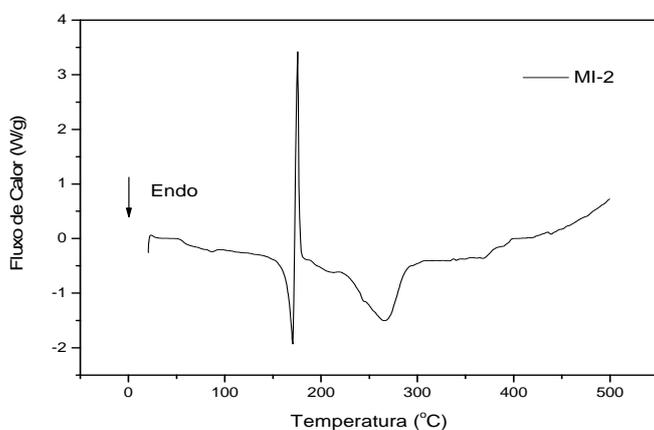
As Figuras 4.4 a 4.8 apresentam os perfis calorimétricos dos compostos mesoiônicos MI-1, MI-2, MI-3, MI-4 e MI-5, respectivamente.

A curva DSC do mesoiônico MI-1 (Figura 4.4) apresenta um pico endotérmico a 185,5°C, seguido imediatamente de um pico exotérmico a 192,1°C, característicos da fusão seguida de decomposição do composto. Em seguida, observa-se duas bandas endotérmicas com máximo em 266,8°C e 296,1°C, características também da decomposição térmica.



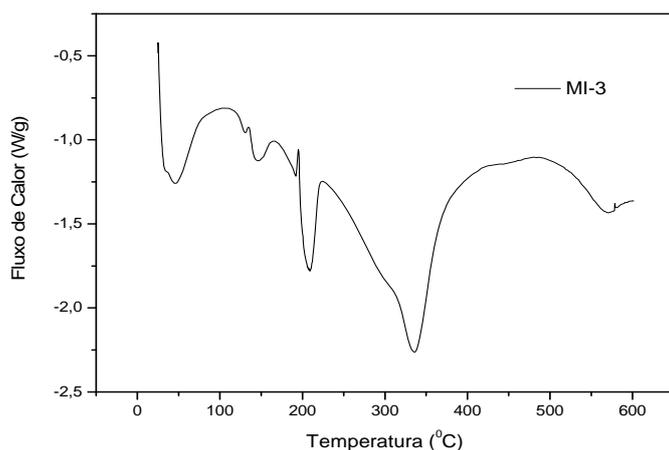
**Figura 4.4** - Curva DSC do Meso-iônico 2,4-difenil-3-metil-1,3-tiazólio-5-tiolato (MI-1) a razão de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

A curva DSC do meso-iônico MI-2 (Figura 4.5) apresenta um pico endotérmico a  $170,7^{\circ}\text{C}$  seguido imediatamente de um pico exotérmico a  $175,7^{\circ}\text{C}$ , característicos da fusão seguida de decomposição do composto. Em seguida, observa-se uma banda endotérmica com máximo em  $265,9^{\circ}\text{C}$ , característica também da decomposição térmica.



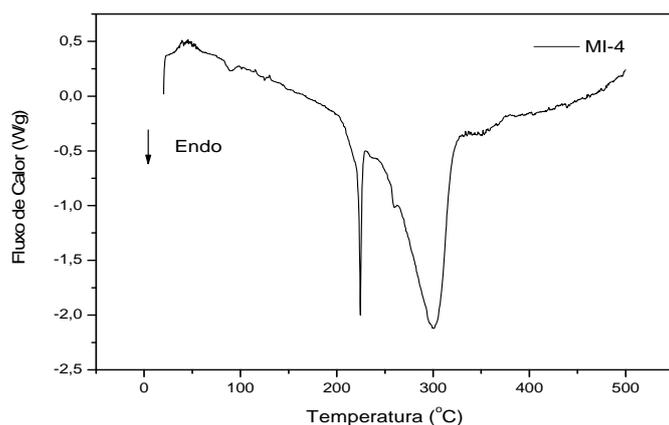
**Figura 4.5** - Curva DSC do Meso-iônico 2-(4-clorofenil)-3-metil-4-fenil-1,3-tiazólio-5-tiolato (MI-2) a razão de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

A curva DSC do meso-iônico MI-3 (Figura 4.6) apresenta cinco bandas endotérmicas com máximos em  $43,6^{\circ}\text{C}$ ,  $146,6^{\circ}\text{C}$ ,  $191,6^{\circ}\text{C}$ ,  $207,4^{\circ}\text{C}$  e  $335,2^{\circ}\text{C}$ , a primeira banda refere-se à perda de umidade do composto, que pode ser confirmada através do espectro de infravermelho (ver Apêndice B), as demais são referentes à decomposição do mesmo.



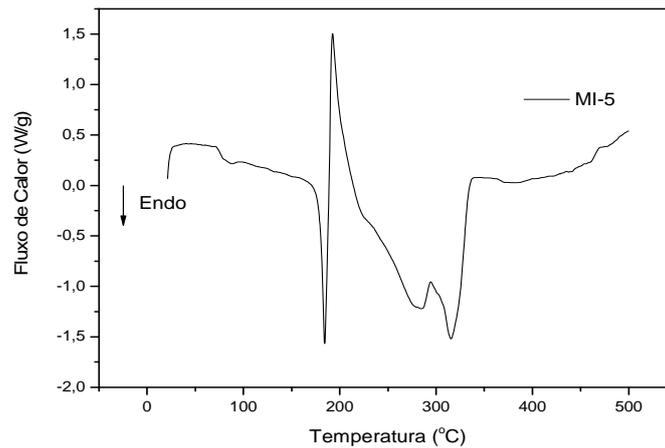
**Figura 4.6** - Curva DSC do Mesoioônico 2-(4-clorofenil)-3-metil-4-(4-isopropilfenil)-1,3-tiazólio-5-tiolato (MI-3) a razão de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

A curva DSC do mesoioônico MI-4 (Figura 4.7) apresenta um pico endotérmico em  $224,6^{\circ}\text{C}$  referente à fusão e uma banda endotérmica com máximo em  $300,8^{\circ}\text{C}$  referente à decomposição térmica.



**Figura 4.7** - Curva DSC do Mesoioônico 2-(4-clorofenil)-3-metil-4-(metóxilfenil)-1,3-tiazólio-5-tiolato (MI-4) a razão de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

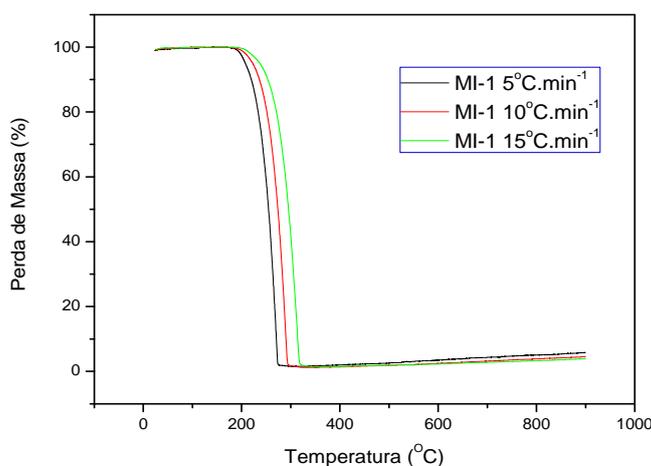
A curva DSC do mesoioônico MI-5 (Figura 4.8) apresenta um pico endotérmico em  $184,3^{\circ}\text{C}$  seguido imediatamente de um pico exotérmico a  $192,3^{\circ}\text{C}$ , característicos da fusão seguida de decomposição do composto. Em seguida, observa-se duas bandas endotérmicas com máximos em  $284,8^{\circ}\text{C}$  e  $315,3^{\circ}\text{C}$ , características também da decomposição térmica.



**Figura 4.8** - Curva DSC do Mesoiônico 2-(4-trifluorometilfenil)-3-metil-4-(4-metóxiifenil)-1,3-tiazólio-5-tiolato (MI-5) a razão de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

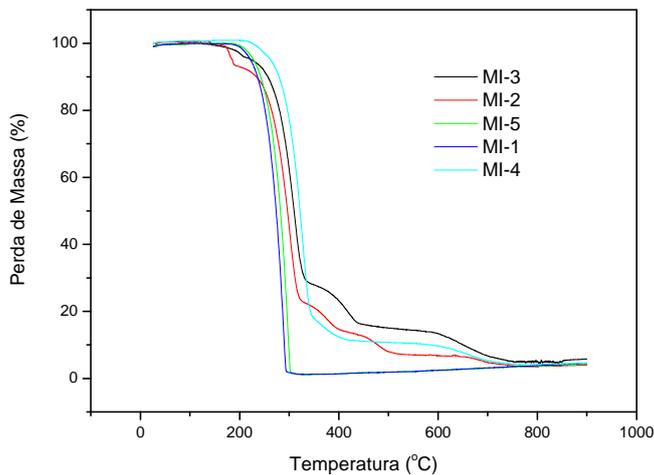
#### 4.2.7 Termogravimetria (TG)

O estudo termogravimétrico dos compostos mesoiônicos foi realizado através do método dinâmico nas razões de aquecimento de 5, 10 e  $15^{\circ}\text{C}$ . De acordo com a Figura 4.9 do mesoiônico MI-1 observa-se que a variação na razão de aquecimento não influenciou no perfil termogravimétrico, entretanto, ocorreu um pequeno deslocamento nas temperaturas de decomposição (as curvas termogravimétricas a diferentes razões de aquecimento para os demais compostos mesoiônicos encontram no Apêndice E). Logo, serão apenas apresentados os resultados referentes à decomposição térmica dos compostos mesoiônicos na razão de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .



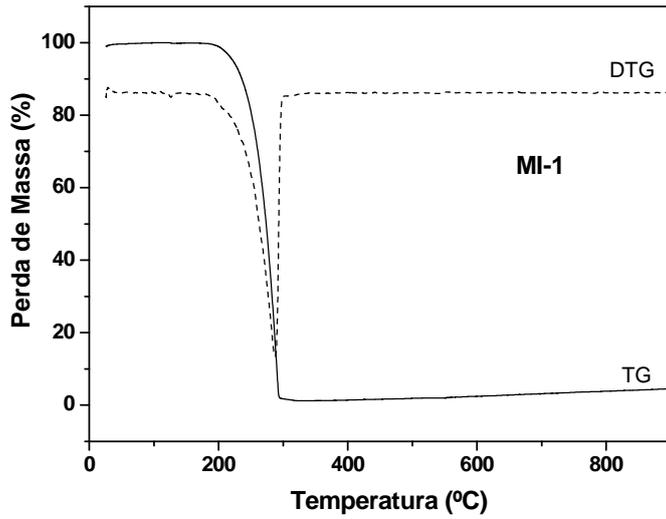
**Figura 4.9** – Perfil termogravimétrico do composto mesoiônico MI-1 em diferentes razões de aquecimento.

A Figura 4.10 apresenta a sobreposição das curvas termogravimétricas para os compostos mesoiônicos na razão de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , na qual se pode observar que as curvas do composto MI-1 e MI-5 são bastante semelhantes.

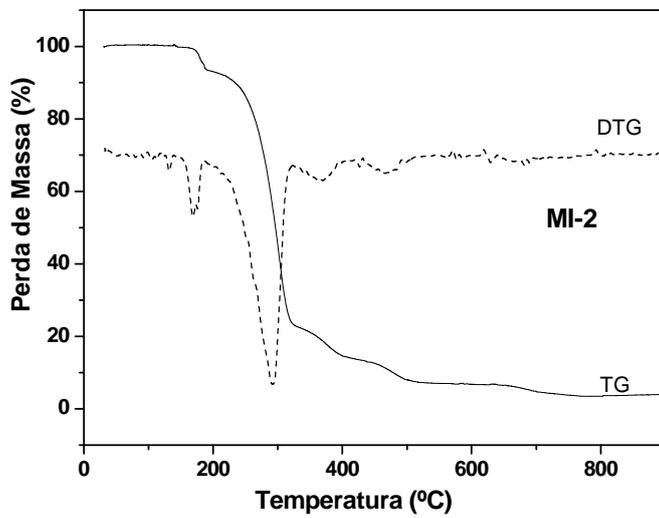


**Figura 4.10** - Sobreposição das curvas TG da decomposição térmica dos compostos mesoiônicos na razão de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

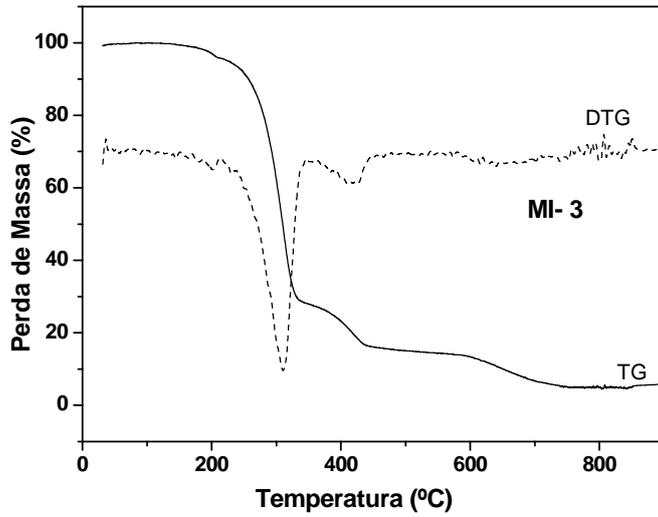
As Figuras 4.11 a 4.15 apresentam as curvas TG/DTG dos compostos mesoiônicos na razão de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Pode-se observar que os compostos mesoiônicos MI-1 e MI-5 apresentaram apenas uma etapa de decomposição, já os mesoiônicos MI-2, MI-3 e MI-4 apresentaram 5, 4 e 2 etapas de decomposição, respectivamente.



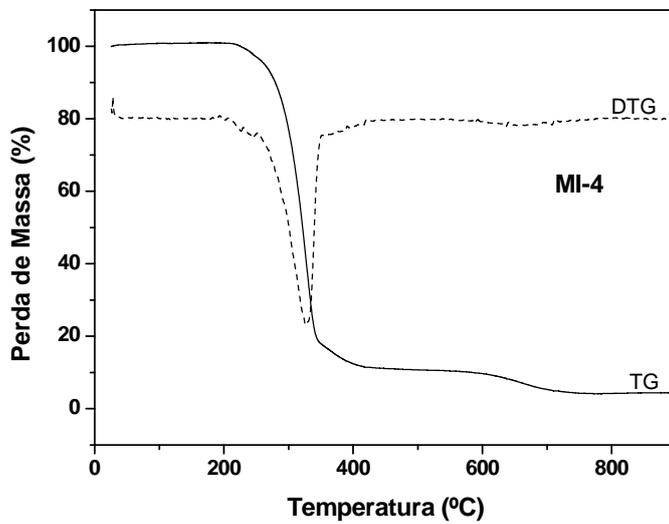
**Figura 4.11** - Curvas TG/DTG do Mesoiônico MI-1 a razão de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .



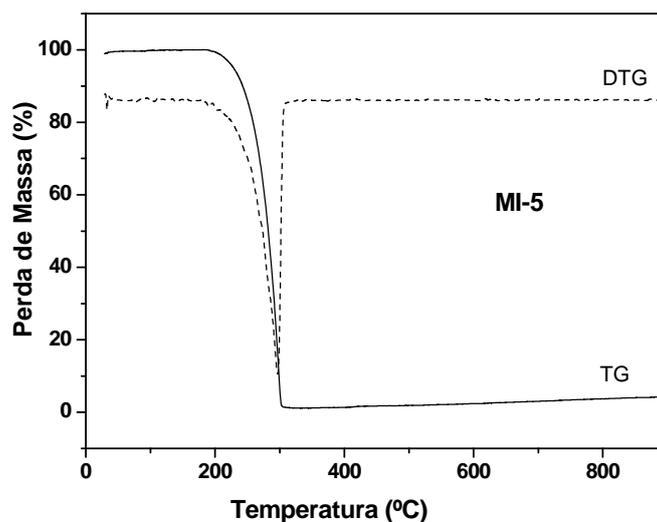
**Figura 4.12** - Curvas TG/DTG do Mesoiônico MI-2 a razão de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .



**Figura 4.13** - Curvas TG/DTG do Mesoiônico MI-3 a razão de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .



**Figura 4.14** - Curvas TG/DTG do Mesoiônico MI-4 a razão de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .



**Figura 4.15** - Curvas TG/DTG do Mesoiônico MI-5 a razão de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Os dados da Tabela 4.10 referem-se aos resultados obtidos nas curvas TG/DTG (Figuras de 4.11 a 4.15) dos compostos estudados. A mesma apresenta as perdas de massa experimental (%), as faixas de temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) e as atribuições referentes a cada etapa de decomposição dos compostos mesoiônicos.

Para o composto MI-1 observa-se apenas uma etapa de decomposição com perda de massa de 99,1% numa faixa de temperatura entre  $191^{\circ}\text{C}$  e  $347^{\circ}\text{C}$ .

O composto MI-2 apresentou cinco etapas de decomposição com perda de massa de 6,6%; 71,9%; 8,1%; 6,5% e 3,1% para as faixas de temperatura entre  $152^{\circ}\text{C}$  –  $210^{\circ}\text{C}$ ;  $210^{\circ}\text{C}$  –  $354^{\circ}\text{C}$ ;  $354^{\circ}\text{C}$  -  $435^{\circ}\text{C}$ ;  $435^{\circ}\text{C}$  –  $577^{\circ}\text{C}$  e  $634^{\circ}\text{C}$  –  $787^{\circ}\text{C}$ , respectivamente. Pode-se observar que a maior perda de massa ocorreu na segunda etapa de decomposição.

Para o composto MI-3 observa-se quatro etapas de decomposição com perda de massa de 3,7%; 70,1%; 13,6% e 6,8% para as faixas de temperatura entre  $138^{\circ}\text{C}$  -  $227^{\circ}\text{C}$ ;  $227^{\circ}\text{C}$  -  $379^{\circ}\text{C}$ ;  $380^{\circ}\text{C}$  -  $425^{\circ}\text{C}$  e  $495^{\circ}\text{C}$  -  $871^{\circ}\text{C}$ , respectivamente. Pode-se observar que a maior perda de massa também ocorreu na segunda etapa de decomposição.

O composto MI-4 apresentou duas etapas de decomposição com perda de massa de 89,6% e 7,1% para as faixas de temperatura entre  $193^{\circ}\text{C}$  -  $435^{\circ}\text{C}$  e  $436^{\circ}\text{C}$  -  $777^{\circ}\text{C}$ ,

respectivamente. Pode-se observar que a maior perda de massa ocorreu na primeira etapa de decomposição.

Para o composto MI-5 observa-se apenas uma etapa de decomposição com perda de massa de 98,9% numa faixa de temperatura entre 189°C - 359°C.

Logo, pode-se observar que os compostos mesoiônicos MI-1, MI-4 e MI-5 apresentaram maior perda de massa na primeira etapa e para os compostos MI-2 e MI-3, a maior perda ocorreu na segunda etapa de decomposição, sendo estas as etapas mais significativas.

Com base nas temperaturas de decomposição dos compostos mesoiônicos, propõe-se a seguinte ordem crescente de estabilidade térmica:



**Tabela 4.10** - Dados da decomposição térmica dos compostos mesoiônicos a razão de aquecimento de 10°C.min<sup>-1</sup>.

Composto	Eventos	Faixa de Temperatura (°C)	Perda de Massa (%)	Atribuições
MI-1	1	191 - 347	99,1	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> N + C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> S <sub>2</sub>
	Resíduo	>347	0,9	-----
MI-2	1	152 - 210	6,6	CH <sub>3</sub>
	2	210 - 354	71,9	C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> CIN + CS <sub>2</sub>
	3	354 - 435	8,1	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
	4	435 - 577	6,5	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
	5	634 - 787	3,1	C
	Resíduo	>787	3,8	-----
MI-3	1	138 - 227	3,7	CH <sub>3</sub>
	2	227 - 379	70,1	C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> CIN + C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> + CS <sub>2</sub>
	3	380 - 425	13,6	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub>
	4	495 - 871	6,8	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
	Resíduo	>871	5,8	-----
MI-4	1	193 - 435	89,6	C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> CIN + CH <sub>3</sub> OH + CS <sub>2</sub> + C <sub>4</sub> H <sub>4</sub>
	2	436 - 777	7,1	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
	Resíduo	>777	3,3	-----
MI-5	1	189 - 359	98,9	C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> F <sub>3</sub> N + CH <sub>3</sub> OH + CS <sub>2</sub> + C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>
	Resíduo	>359	1,1	-----

### 4.3 Estudo Cinético por Termogravimetria

#### 4.3.1 Determinação dos parâmetros cinéticos isotérmicos

A aplicação do método isotérmico no estudo das reações de decomposição térmica dos compostos visa propor os possíveis mecanismos pelos quais as reações se processam, bem como determinar os parâmetros cinéticos, tais como: energia de ativação ( $E_a$ ) e fator de frequência ( $A$ ).

Os intervalos de temperatura das curvas TG isotérmicas foram obtidas com base no intervalo de decomposição térmica mostrada pelas curvas TG não-isotérmicas dos compostos mesoiônicos MI-1, MI-2, MI-4 e MI-5, ver Tabela 4.11.

Tabela 4.11 – Intervalo de temperatura das curvas TG isotérmicas.

Compostos	Intervalo de Temperatura (°C)
MI-1	220 - 240
MI-2	235 - 255
MI-4	255 - 275
MI-5	220 - 240

A identificação dos mecanismos se deu com base nos diferentes modelos das reações heterogêneas no estado sólido (Quadro 2.3, pág. 29). Os dados experimentais foram tratados por técnicas de regressão linear utilizando-se a relação  $g(\alpha) = kt + k_0$ . Devido à experiência não apresentar características isotérmicas no seu início, os ajustes foram feitos para valores de fração decomposta,  $\alpha$ , superiores a 0,10. Os valores de  $\alpha$ , tanto para TG isotérmica como não-isotérmica, foram calculados de acordo com a Equação 4 (pág. 32).

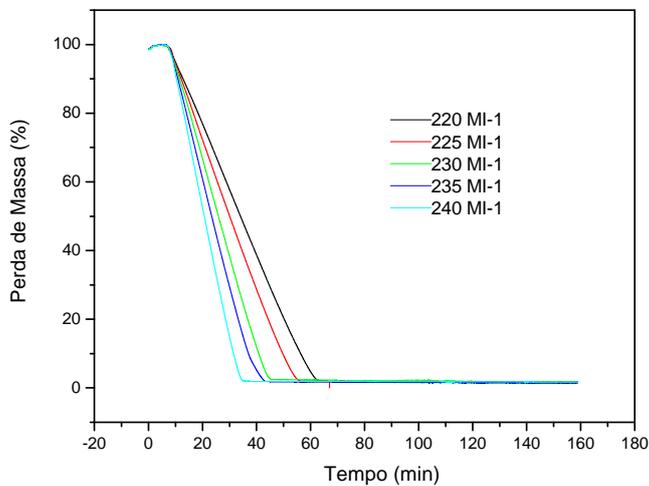
Utilizou-se um intervalo de  $\alpha$  entre  $0,15 < \alpha < 0,85$ , e com base no melhor ajuste do coeficiente de correlação linear foram sugeridos os modelos que melhor se adequaram as reações de decomposição dos compostos estudados.

A determinação dos parâmetros cinéticos isotérmicos foi realizada com auxílio do programa de regressão linear por mínimos quadrados. Para isso utilizou-se as constantes de velocidade ( $k$ ) referentes ao mecanismo de reação que melhor se ajustou

ao modelo de decomposição térmica de cada composto. Os resultados dos parâmetros cinéticos isotérmicos dos compostos mesoiônicos serão discutidos individualmente.

#### 4.3.1.1 Composto Mesoônico MI-1

A Figura 4.16 apresenta os perfis das curvas de decomposição térmica obtidas pelo método isotérmico do composto mesoiônico MI-1 nas temperaturas de 220°C, 225°C, 230°C, 235°C e 240°C.



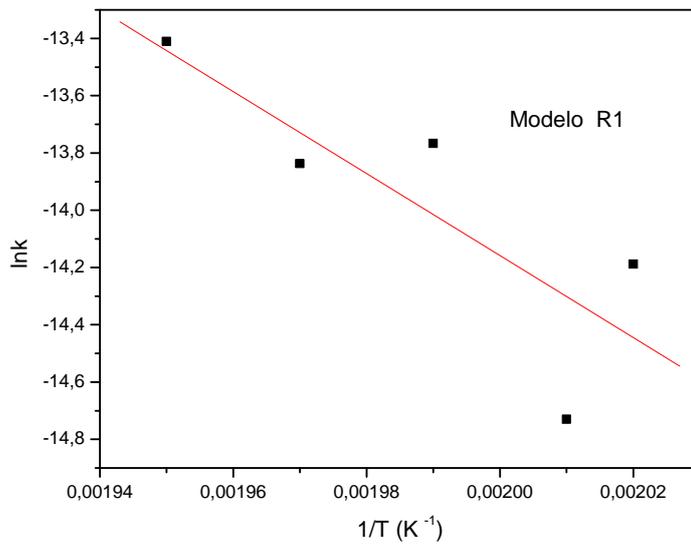
**Figura 4.16** - Curvas TG isotérmicas do composto mesoiônico MI-1.

Os modelos que melhor se adequaram aos dados experimentais foram R1, R2 e R3. Através destes modelos foi possível obter as constantes de velocidades,  $k$ , os coeficientes de correlação linear,  $r$ , e os desvios padrões,  $s$ , que se encontram na Tabela 4.12.

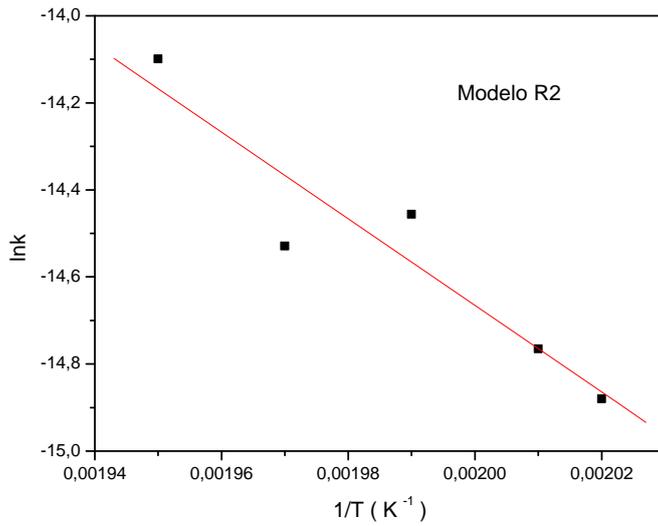
Os parâmetros cinéticos, energia de ativação ( $E_a$ ) e fator de frequência ( $A$ ), foram determinados graficamente através da equação de Arrhenius (Figuras 4.17 a 4.19). Estes valores, bem como os coeficientes de correlação linear,  $r$ , e desvio padrão,  $s$ , estão listados na Tabela 4.13.

**Tabela 4.12** - Valores da constante de velocidade ( $k$ ), coeficiente de correlação linear ( $r$ ) e do desvio padrão ( $s$ ), obtidos a partir da equação  $g(\alpha) = kt + k_0$  para o composto mesoiônico MI-1.

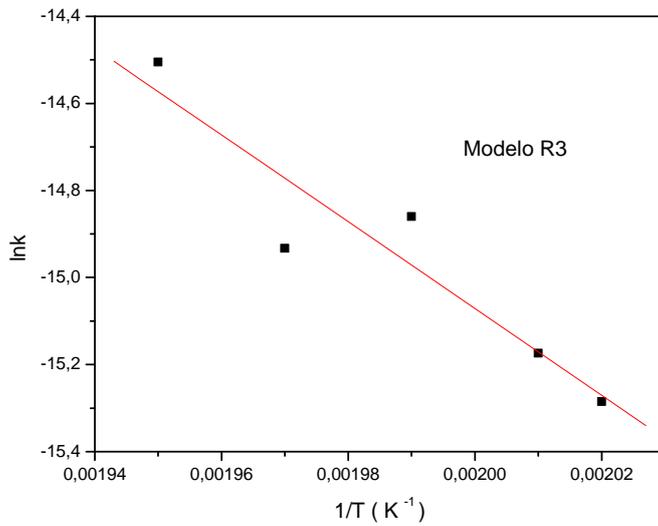
Modelo	Parâmetro	Temperatura da Isoterma (°C)				
		220	225	230	235	240
R1	k	$6,9 \times 10^{-7}$	$7,7 \times 10^{-7}$	$1,0 \times 10^{-6}$	$9,8 \times 10^{-7}$	$1,5 \times 10^{-6}$
	r	0,9998	0,9997	0,9998	0,9994	0,9997
	s	$8,8 \times 10^{-6}$	$1,0 \times 10^{-5}$	$8,4 \times 10^{-6}$	$1,1 \times 10^{-5}$	$9,0 \times 10^{-6}$
R2	k	$3,4 \times 10^{-7}$	$3,9 \times 10^{-7}$	$5,3 \times 10^{-7}$	$4,9 \times 10^{-7}$	$7,5 \times 10^{-7}$
	r	0,9998	0,9997	0,9998	0,9994	0,9997
	s	$4,4 \times 10^{-6}$	$5,2 \times 10^{-6}$	$4,2 \times 10^{-6}$	$5,7 \times 10^{-6}$	$4,5 \times 10^{-6}$
R3	k	$2,3 \times 10^{-7}$	$2,6 \times 10^{-7}$	$3,5 \times 10^{-7}$	$3,3 \times 10^{-7}$	$5,0 \times 10^{-7}$
	r	0,9998	0,9997	0,9998	0,9994	0,9997
	s	$3,0 \times 10^{-6}$	$3,5 \times 10^{-6}$	$2,8 \times 10^{-6}$	$3,7 \times 10^{-6}$	$3,0 \times 10^{-6}$



**Figura 4.17** – Gráfico de  $\ln k$  versus  $1/T$  para o modelo R1 do composto MI-1.



**Figura 4.18** – Gráfico de  $\ln k$  versus  $1/T$  para o modelo R2 do composto MI-1.



**Figura 4.19** – Gráfico de  $\ln k$  versus  $1/T$  para o modelo R3 do composto MI-1.

**Tabela 4.13** - Parâmetros cinéticos determinados por termogravimetria isotérmica, conforme a lei de Arrhenius utilizando os modelos R2 e R3.

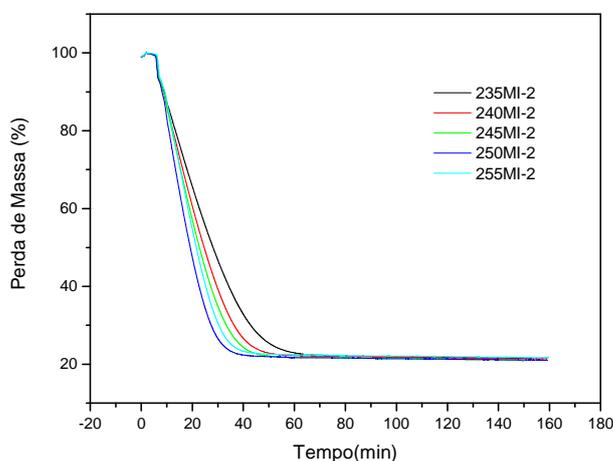
Parâmetros	Mecanismos
------------	------------

	R2	R3
A (s <sup>-1</sup> )	1,86 x 10 <sup>2</sup>	1,27 x 10 <sup>2</sup>
E <sub>a</sub> (kJ.mol <sup>-1</sup> )	82,68	82,84
r	0,9392	0,9397
s	0,1202	0,1199

Com base nas Figuras 4.17 a 4.19 pode-se observar que entre os modelos de mecanismos R1, R2 e R3 (baseados em considerações geométricas), foram os que apresentaram menor desvio padrão (s) e coeficiente de correlação linear (r) mais próximo da unidade, foram os modelos R2 (crescimento nuclear bidimensional) e R3 (crescimento nuclear tridimensional).

#### 4.3.1.2 Composto Meso-iônico MI-2

A Figura 4.20 apresenta os perfis das curvas de decomposição térmica obtidas pelo método isotérmico do composto meso-iônico MI-2 nas temperaturas de 235°C, 240°C, 245°C, 250°C e 255°C.



**Figura 4.20** - Curvas TG isotérmicas do composto meso-iônico MI-2.

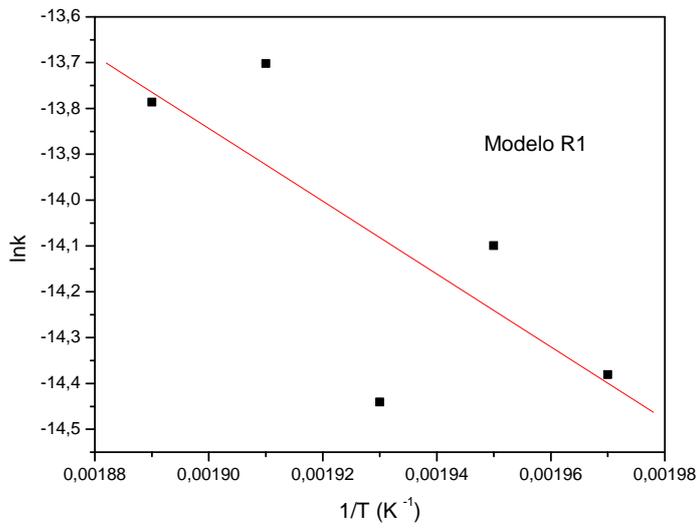
Os modelos que melhor se adequaram aos dados experimentais foram R1, R2 e R3. Através destes modelos foi possível obter as constantes de velocidades, k, os

coeficientes de correlação linear,  $r$ , e os desvios padrões,  $s$ , que se encontram na Tabela 4.14.

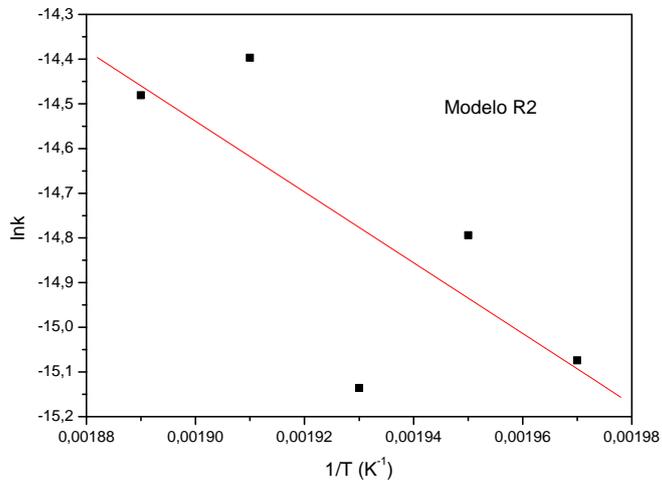
**Tabela 4.14** - Valores da constante de velocidade ( $k$ ), coeficiente de correlação linear ( $r$ ) e do desvio padrão ( $s$ ), obtidos a partir da equação  $g(\alpha) = kt + k_0$  para o composto mesoiônico MI-2.

Modelo	Parâmetro	Temperatura da Isoterma (°C)				
		235	240	245	250	255
R1	k	$5,7 \times 10^{-7}$	$7,5 \times 10^{-7}$	$5,3 \times 10^{-7}$	$1,1 \times 10^{-6}$	$1,0 \times 10^{-6}$
	r	0,9921	0,9909	0,9814	0,9891	0,9918
	s	$3,6 \times 10^{-5}$	$4,3 \times 10^{-5}$	$3,8 \times 10^{-5}$	$4,6 \times 10^{-5}$	$4,0 \times 10^{-5}$
R2	k	$2,8 \times 10^{-7}$	$3,8 \times 10^{-7}$	$2,7 \times 10^{-7}$	$5,6 \times 10^{-7}$	$5,1 \times 10^{-7}$
	r	0,9921	0,9909	0,9814	0,9891	0,9918
	s	$1,8 \times 10^{-5}$	$2,1 \times 10^{-5}$	$1,9 \times 10^{-5}$	$2,3 \times 10^{-5}$	$2,0 \times 10^{-5}$
R3	k	$1,9 \times 10^{-7}$	$2,5 \times 10^{-7}$	$1,8 \times 10^{-7}$	$3,7 \times 10^{-7}$	$3,4 \times 10^{-7}$
	r	0,9921	0,9909	0,9814	0,9891	0,9918
	s	$1,2 \times 10^{-5}$	$1,4 \times 10^{-5}$	$1,3 \times 10^{-5}$	$1,5 \times 10^{-5}$	$1,3 \times 10^{-5}$

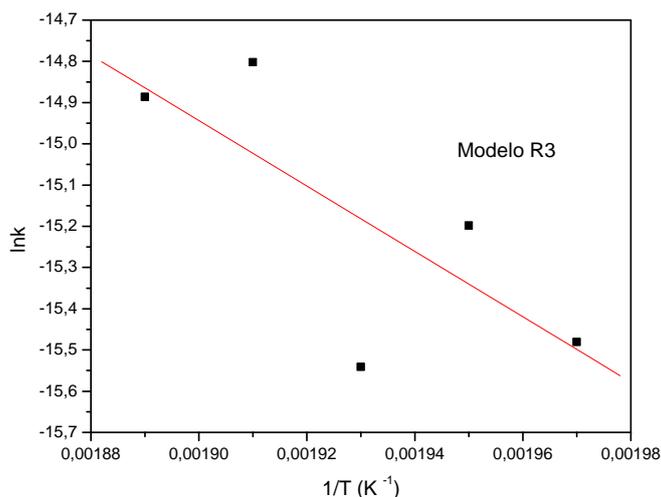
Os parâmetros cinéticos, energia de ativação ( $E_a$ ) e fator de frequência ( $A$ ), foram determinados graficamente através da equação de Arrhenius (Figuras 4.21 a 4.23). Estes valores, bem como os coeficientes de correlação linear,  $r$ , e desvio padrão,  $s$ , estão listados na Tabela 4.15.



**Figura 4.21** – Gráfico de  $\ln k$  versus  $1/T$  para o modelo R1 do composto MI-2.



**Figura 4.22** – Gráfico de  $\ln k$  versus  $1/T$  para o modelo R2 do composto MI-2.



**Figura 4.23** - Gráfico de  $\ln k$  versus  $1/T$  para o modelo R3 do composto MI-2.

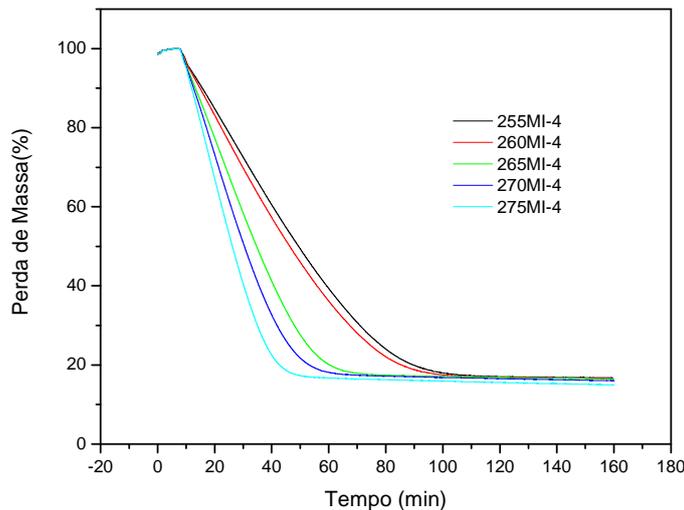
**Tabela 4.15** - Parâmetros cinéticos determinados por termogravimetria isotérmica, conforme a lei de Arrhenius utilizando os modelos R1, R2 e R3.

Parâmetros	Mecanismos		
	R1	R2	R3
A ( $s^{-1}$ )	3,43	1,65	1,13
$E_a$ ( $kJ.mol^{-1}$ )	105,44	65,80	65,93
r	0,748	0,747	0,747
s	0,257	0,257	0,258

Com base nas Figuras 4.21 a 4.23 pode-se observar que entre os modelos de mecanismos R1, R2 e R3 (baseados em considerações geométricas), foram os que apresentaram menor desvio padrão (s) e coeficiente de correlação linear (r) mais próximo da unidade, foram os modelos R1 (crescimento nuclear unidimensional) e R2 (crescimento nuclear bidimensional).

#### 4.3.1.3 Composto Meso-iônico MI-4

A Figura 4.24 apresenta os perfis das curvas de decomposição térmica obtidas pelo método isotérmico do composto mesoiônico MI-4 nas temperaturas de 255°C, 260°C, 265°C, 270°C e 275°C.



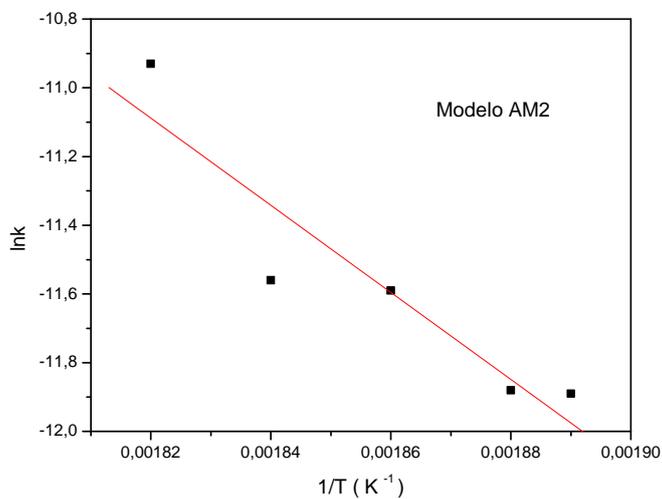
**Figura 4.24** - Curvas TG isotérmicas do composto mesoiônico MI-4.

Os modelos que melhor se adequaram aos dados experimentais foram AM2, R1, R2 e R3. Através destes modelos foi possível obter as constantes de velocidades,  $k$ , os coeficientes de correlação linear,  $r$ , e os desvios padrões,  $s$ , que se encontram na Tabela 4.16.

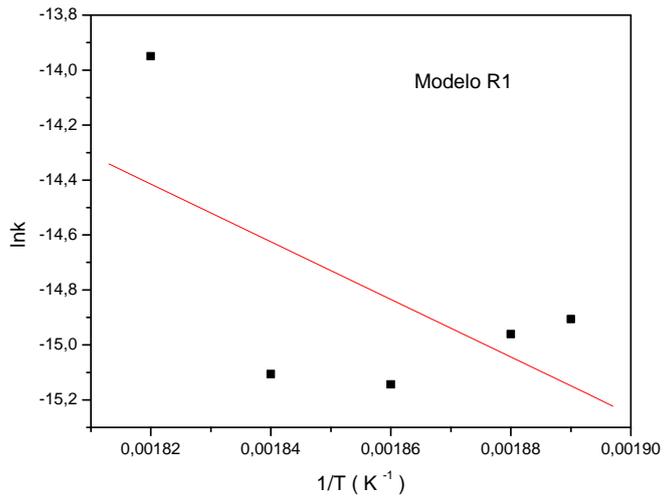
Os parâmetros cinéticos, energia de ativação ( $E_a$ ) e fator de frequência ( $A$ ), foram determinados graficamente através da equação de Arrhenius (Figuras 4.25 a 4.27). Estes valores, bem como os coeficientes de correlação linear,  $r$ , e desvio padrão,  $s$ , estão listados na Tabela 4.17.

**Tabela 4.16** - Valores da constante de velocidade ( $k$ ), coeficiente de correlação linear ( $r$ ) e do desvio padrão ( $s$ ), obtidos a partir da equação  $g(\alpha) = kt + k_0$  para o composto mesoiônico MI-4.

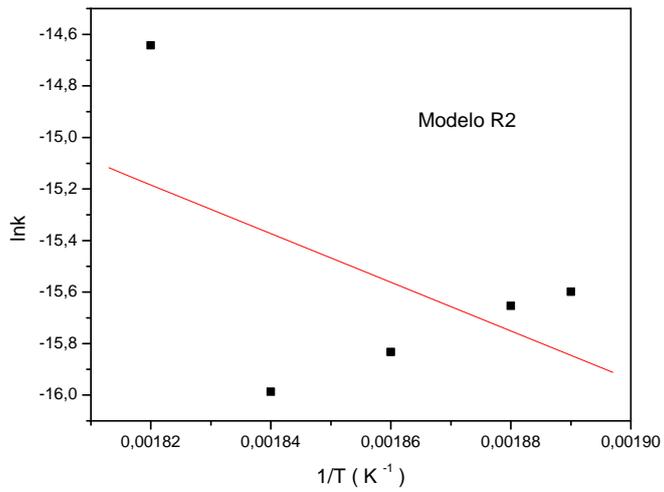
Modelo	Parâmetro	Temperatura da Isoterma (°C)				
		255	260	265	270	275
AM2	k	$6,8 \times 10^{-6}$	$6,9 \times 10^{-6}$	$9,2 \times 10^{-6}$	$9,5 \times 10^{-6}$	$1,8 \times 10^{-5}$
	r	0,9990	0,9995	0,9997	0,9976	0,9996
	s	$3,1 \times 10^{-4}$	$2,0 \times 10^{-4}$	$1,1 \times 10^{-4}$	$2,5 \times 10^{-4}$	$1,9 \times 10^{-4}$
R1	k	$3,4 \times 10^{-7}$	$3,2 \times 10^{-7}$	$2,6 \times 10^{-7}$	$2,7 \times 10^{-7}$	$8,7 \times 10^{-7}$
	r	0,9965	0,9952	0,9892	0,9812	0,9944
	s	$2,9 \times 10^{-5}$	$3,0 \times 10^{-5}$	$2,0 \times 10^{-5}$	$1,7 \times 10^{-5}$	$3,8 \times 10^{-5}$
R2	k	$1,7 \times 10^{-7}$	$1,6 \times 10^{-7}$	$1,3 \times 10^{-7}$	$1,1 \times 10^{-7}$	$4,4 \times 10^{-7}$
	r	0,9965	0,9952	0,9891	0,9812	0,9943
	s	$1,4 \times 10^{-5}$	$1,5 \times 10^{-5}$	$10,0 \times 10^{-6}$	$8,6 \times 10^{-6}$	$1,9 \times 10^{-5}$
R3	k	$1,1 \times 10^{-7}$	$1,1 \times 10^{-7}$	$8,8 \times 10^{-8}$	$7,6 \times 10^{-8}$	$2,9 \times 10^{-7}$
	r	0,9965	0,9952	0,9896	0,9813	0,9943
	s	$9,7 \times 10^{-6}$	$10,0 \times 10^{-6}$	$6,6 \times 10^{-6}$	$5,7 \times 10^{-6}$	$1,2 \times 10^{-5}$



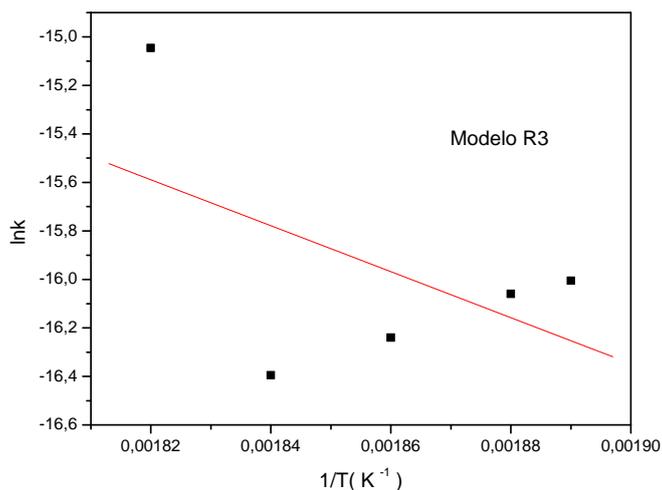
**Figura 4.25** – Gráfico de  $\ln k$  versus  $1/T$  para o modelo AM2 do composto MI-4.



**Figura 4.26** – Gráfico de  $\ln k$  versus  $1/T$  para o modelo R1 do composto MI-4.



**Figura 4.27** – Gráfico de  $\ln k$  versus  $1/T$  para o modelo R2 do composto MI-4.



**Figura 4.28** – Gráfico de  $\ln k$  versus  $1/T$  para o modelo R3 do composto MI-4.

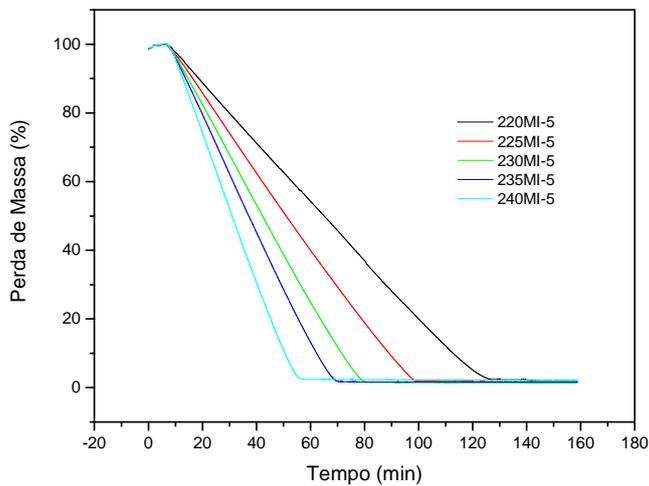
**Tabela 4.17** - Parâmetros cinéticos determinados por termogravimetria isotérmica, conforme a lei de Arrhenius utilizando os modelos AM2, R1, R2 e R3.

Parâmetros	Mecanismos			
	AM2	R1	R2	R3
A ( $s^{-1}$ )	$0,61 \times 10^5$	107,76	7,61	5,31
$E_a$ ( $kJ \cdot mol^{-1}$ )	105,44	87,23	78,63	78,83
r	0,9311	0,6101	0,5149	0,5144
S	0,1643	0,4506	0,5201	0,5223

Com base nas Figuras 4.25 a 4.28 pode-se observar que entre os modelos de mecanismos AM2, R1, R2 e R3, foram os que apresentaram menor desvio padrão (s) e coeficiente de correlação linear (r) mais próximo da unidade, foram os modelos AM2 (processos controlados pela nucleação) e R1 (crescimento nuclear unidimensional).

#### 4.3.1.4 Composto Mesoioônico MI-5

A Figura 4.29 apresenta os perfis das curvas de decomposição térmica obtidas pelo método isotérmico do composto mesoiônico MI-4 nas temperaturas de 220°C, 225°C, 230°C, 235°C e 240°C.



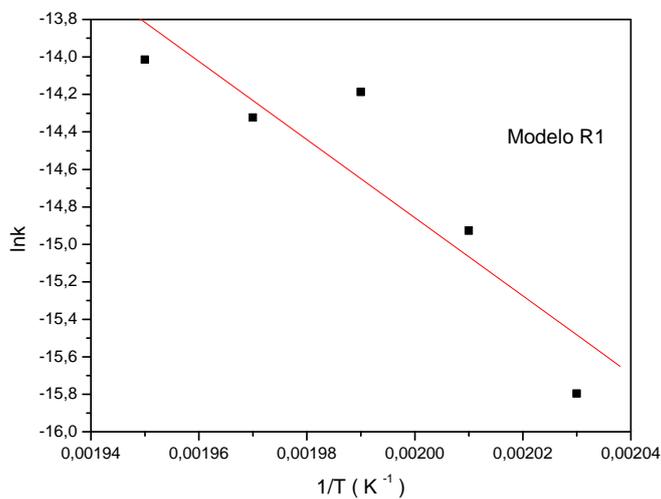
**Figura 4.29** - Curvas TG isotérmicas do composto mesoiônico MI-5.

Os modelos que melhor se adequaram aos dados experimentais foram R1, R2 e R3. Através destes modelos foi possível obter as constantes de velocidades,  $k$ , os coeficientes de correlação linear,  $r$ , e os desvios padrões,  $s$ , que se encontram na Tabela 4.18.

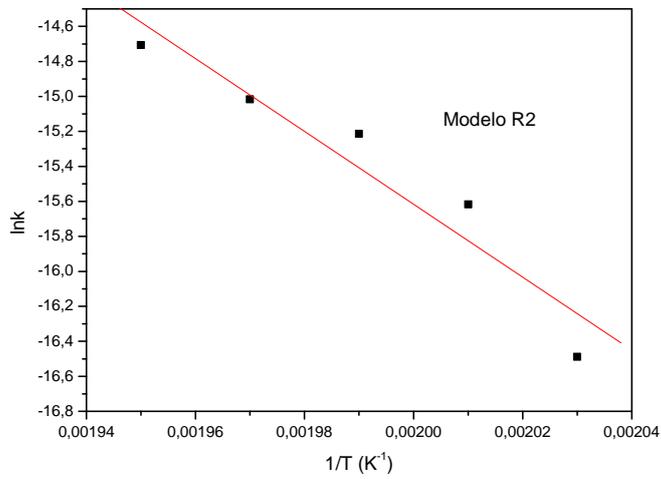
Os parâmetros cinéticos, energia de ativação ( $E_a$ ) e fator de frequência ( $A$ ), foram determinados graficamente através da equação de Arrhenius (Figuras 4.30 a 4.32). Estes valores, bem como os coeficientes de correlação linear,  $r$ , e desvio padrão,  $s$ , estão listados na Tabela 4.19.

**Tabela 4.18** - Valores da constante de velocidade (k), coeficiente de correlação linear (r) e do desvio padrão (s), obtidos a partir da equação  $g(\alpha) = kt + k_0$  para o composto mesoiônico MI-5.

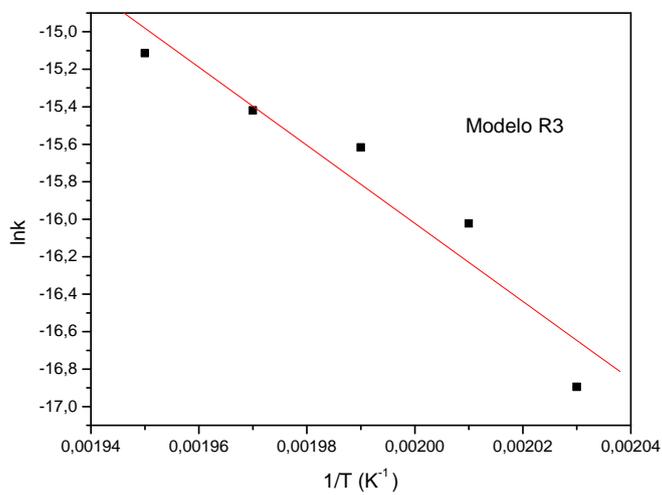
Modelo	Parâmetro	Temperatura da Isotherma (°C)				
		220	225	230	235	240
R1	k	$1,4 \times 10^{-7}$	$3,3 \times 10^{-7}$	$4,9 \times 10^{-7}$	$6,0 \times 10^{-7}$	$8,2 \times 10^{-7}$
	r	0,9955	0,9997	0,9999	0,9998	0,9997
	s	$2,6 \times 10^{-5}$	$9,7 \times 10^{-6}$	$5,5 \times 10^{-6}$	$1,0 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-5}$
R2	k	$6,9 \times 10^{-8}$	$1,6 \times 10^{-7}$	$2,5 \times 10^{-7}$	$3,0 \times 10^{-7}$	$4,1 \times 10^{-7}$
	r	0,9955	0,9997	0,9999	0,9997	0,9997
	s	$1,3 \times 10^{-5}$	$4,9 \times 10^{-6}$	$2,8 \times 10^{-6}$	$5,0 \times 10^{-6}$	$5,3 \times 10^{-6}$
R3	k	$4,6 \times 10^{-8}$	$1,1 \times 10^{-7}$	$1,6 \times 10^{-7}$	$2,0 \times 10^{-7}$	$2,7 \times 10^{-7}$
	r	0,9955	0,9997	0,9999	0,9997	0,9997
	s	$8,8 \times 10^{-6}$	$3,2 \times 10^{-6}$	$1,9 \times 10^{-6}$	$3,4 \times 10^{-6}$	$3,5 \times 10^{-6}$



**Figura 4.30** – Gráfico de  $\ln k$  versus  $1/T$  para o modelo R1 do composto MI-5.



**Figura 4.31** – Gráfico de  $\ln k$  versus  $1/T$  para o modelo R2 do composto MI-5.



**Figura 4.32** – Gráfico de  $\ln k$  versus  $1/T$  para o modelo R3 do composto MI-5.

**Tabela 4.19** - Parâmetros cinéticos determinados por termogravimetria isotérmica, conforme a lei de Arrhenius utilizando os modelos R1, R2 e R3.

Parâmetros	Mecanismos		
	R1	R2	R3
A (s <sup>-1</sup> )	4,45x10 <sup>11</sup>	2,02x10 <sup>11</sup>	1,35x10 <sup>11</sup>
E <sub>a</sub> (kJ.mol <sup>-1</sup> )	173,26	173,14	173,14
r	0,9061	0,9568	0,9564
s	0,3552	0,2311	0,2321

Com base nas Figuras 4.30 a 4.32 pode-se observar que entre os modelos de mecanismos R1, R2 e R3, foram os que apresentaram menor desvio padrão (s) e coeficiente de correlação linear (r) mais próximo da unidade, foram os modelos R2 e R3 (crescimento nuclear bidimensional e tridimensional, respectivamente).

#### 4.3.2 Determinação dos parâmetros cinéticos não-isotérmicos

Os resultados cinéticos obtidos através da termogravimetria não isotérmica serão comparados com os obtidos pelo método isotérmico, a fim de verificar a cinética de decomposição térmica dos compostos mesoiônicos.

Com a finalidade de obter uma maior confiabilidade nos resultados dos parâmetros cinéticos utilizou-se razões de aquecimento de 5, 10, 15 e 20°C.min<sup>-1</sup>.

Os parâmetros cinéticos determinados pelo método não-isotérmico foram: ordem de reação (n), energia de ativação aparente (E<sub>a</sub>) e fator pré-exponencial (A). A determinação dos parâmetros cinéticos, para as principais etapas de decomposição térmica dos compostos, foi realizada utilizando-se a fração decomposta (α) de 0,15 a 0,85 e aplicando-se os dados termogravimétricos no Programa de Determinação de Parâmetros Cinéticos desenvolvido na linguagem Turbo Basic. Este programa calcula os parâmetros cinéticos através de métodos integrais e de aproximação, utilizando modelos cinéticos propostos por Coats-Redfern (1964), Van Krevelen (1951), Madhusudanan et al. (1993), Horowitz-Metzger (1963), onde as duas primeiras são

resultantes de tratamento matemático integral e as duas últimas do tratamento de aproximações.

As Tabelas 4.20 a 4.24 apresentam os resultados dos parâmetros cinéticos obtidos por estas equações, para os eventos considerados mais significantes em cada composto.

**Tabela 4.20** – Parâmetros cinéticos obtidos para o composto MI-1, pelas equações de CR, MD, HM e VK.

$\phi$	Etapa	Parâmetro	Métodos			
			CR	MD	HM	VK
5°C/min	1	n	0,46	0,24	0,47	0,44
		E <sub>a</sub>	107,77	101,10	129,41	116,47
		A	1,04 x 10 <sup>8</sup>	2,12 x 10 <sup>7</sup>	9,93x10 <sup>9</sup>	2,27x10 <sup>14</sup>
		r	1,000	1,000	0,999	0,996
10°C/min	1	n	0,12	0,32	0,34	0,23
		E <sub>a</sub>	91,41	95,01	115,21	98,00
		A	1,74x10 <sup>6</sup>	4,51x10 <sup>6</sup>	4,20x10 <sup>6</sup>	2,46x10 <sup>12</sup>
		r	1,000	1,000	0,999	0,978
15°C/min	1	n	0,10	0,05	0,41	0,42
		E <sub>a</sub>	87,41	86,83	115,32	103,51
		A	4,57	4,32x10 <sup>5</sup>	2,06x10 <sup>8</sup>	5,92x10 <sup>12</sup>
		r	1,000	1,000	0,999	0,998

$\phi$  = razão de aquecimento (°C/min); n = ordem de reação; r = coeficiente de correlação linear; E<sub>a</sub> = energia de ativação (kJ.mol<sup>-1</sup>); A = frequência (s<sup>-1</sup>); CR = Coats-Redfern; MD = Madhusudanam et al.; HM = Horowitz-Metzger e VK = Van Krevelen.

**Tabela 4.21** – Parâmetros cinéticos obtidos para o composto MI-2, pelas equações de CR, MD, HM e VK.

$\phi$	Etapa	Parâmetro	Métodos			
			CR	MD	HM	VK
5°C/min	2	n	0,43	0,44	0,65	0,63
		E <sub>a</sub>	98,75	99,31	123,24	114,09
		A	4,82 x 10 <sup>5</sup>	5,96 x 10 <sup>6</sup>	1,33 x 10 <sup>9</sup>	5,29 x 10 <sup>13</sup>
		r	1,000	1,000	0,999	1,000
10°C/min	2	n	0,52	0,51	0,68	0,56
		E <sub>a</sub>	98,60	98,53	120,31	120,31
		A	5,07x10 <sup>6</sup>	5,37x10 <sup>6</sup>	6,47x10 <sup>8</sup>	4,79x10 <sup>12</sup>
		r	1,000	1,000	0,999	0,981
15°C/min	2	n	0,66	0,66	0,60	0,83
		E <sub>a</sub>	102,82	103,07	112,65	127,36
		A	1,12 x 10 <sup>7</sup>	1,29x10 <sup>7</sup>	3,26x10 <sup>13</sup>	2,04x10 <sup>9</sup>
		r	1,000	1,000	0,999	0,999

$\phi$  = razão de aquecimento (°C/min); n = ordem de reação; r = coeficiente de correlação linear; E<sub>a</sub> = energia de ativação (kJ.mol<sup>-1</sup>); A = frequência (s<sup>-1</sup>); CR = Coats-Redfern; MD = Madhusudanam et al.; HM = Horowitz-Metzger e VK = Van Krevelen.

**Tabela 4.22** – Parâmetros cinéticos obtidos para o composto MI-3, pelas equações de CR, MD, HM e VK.

$\phi$	Etapa	Parâmetro	Métodos			
			CR	MD	HM	VK
5°C/min	2	n	0,88	0,80	0,97	0,86
		E <sub>a</sub>	136,42	132,92	158,03	141,45
		A	6,59 x10 <sup>9</sup>	3,18 x10 <sup>9</sup>	6,07 x10 <sup>11</sup>	6,38 x10 <sup>15</sup>
		r	1,000	1,000	0,999	0,992
10°C/min	2	n	0,50	0,56	0,74	0,69
		E <sub>a</sub>	113,86	116,63	140,70	132,44
		A	4,30x10 <sup>7</sup>	8,54x10 <sup>7</sup>	1,26x10 <sup>10</sup>	8,32x10 <sup>14</sup>
		r	1,000	1,000	0,999	1,000
15°C/min	2	n	0,60	0,71	0,81	0,64
		E <sub>a</sub>	120,46	125,16	148,45	130,42
		A	1,72x10 <sup>8</sup>	5,16x10 <sup>8</sup>	5,14x10 <sup>10</sup>	5,05x10 <sup>15</sup>
		r	0,999	1,000	0,999	0,997

$\phi$  = razão de aquecimento (°C/min); n = ordem de reação; r = coeficiente de correlação linear; E<sub>a</sub> = energia de ativação (kJ.mol<sup>-1</sup>); A = frequência (s<sup>-1</sup>); CR = Coats-Redfern; MD = Madhusudanam et al.; HM = Horowitz-Metzger e VK = Van Krevelen.

**Tabela 4.23** – Parâmetros cinéticos obtidos para o composto MI-4, pelas equações de CR, MD, HM e VK.

$\phi$	Etapa	Parâmetro	Métodos			
			CR	MD	HM	VK
5°C/min	1	n	0,21	0,09	0,26	0,24
		E <sub>a</sub>	102,05	98,79	122,94	111,23
		A	1,15x10 <sup>7</sup>	5,61 x10 <sup>6</sup>	1,26 x10 <sup>9</sup>	2,88 x10 <sup>13</sup>
		r	1,000	1,000	0,999	0,9953
10°C/min	1	n	0,05	0,09	0,21	0,17
		E <sub>a</sub>	88,32	89,63	110,36	101,41
		A	5,97x10 <sup>5</sup>	9,10x10 <sup>15</sup>	9,36x10 <sup>8</sup>	3,81x10 <sup>12</sup>
		r	1,000	1,000	0,999	1,000
15°C/min	1	n	0,19	0,23	0,45	0,26
		E <sub>a</sub>	106,90	108,43	135,65	117,96
		A	2,98 x10 <sup>7</sup>	4,56x10 <sup>6</sup>	1,47x10 <sup>10</sup>	1,13x10 <sup>15</sup>
		r	1,000	1,000	0,999	0,997

$\phi$  = razão de aquecimento (°C/min); n = ordem de reação; r = coeficiente de correlação linear; E<sub>a</sub> = energia de ativação (kJ.mol<sup>-1</sup>); A = frequência (s<sup>-1</sup>); CR = Coats-Redfern; MD = Madhusudanam et al.; HM = Horowitz-Metzger e VK = Van Krevelen.

**Tabela 4.24** – Parâmetros cinéticos obtidos para o composto MI-5, pelas equações de CR, MD, HM e VK.

$\phi$	Etapa	Parâmetro	Métodos			
			CR	MD	HM	VK
5°C/min	1	n	0,53	0,52	0,68	0,64
		E <sub>a</sub>	93,86	93,81	115,48	105,46
		A	9,1 x 10 <sup>5</sup>	9,72 x 10 <sup>5</sup>	1,22 x 10 <sup>8</sup>	4,05 x 10 <sup>12</sup>
		r	0,999	0,999	0,999	0,999
10°C/min	1	n	0,30	0,40	0,65	0,76
		E <sub>a</sub>	95,29	98,87	124,98	124,98
		A	1,50x10 <sup>6</sup>	3,71x10 <sup>6</sup>	8,89x10 <sup>8</sup>	3,98x10 <sup>15</sup>
		r	1,000	1,000	0,999	1,000
15°C/min	1	n	0,58	0,51	0,80	0,73
		E <sub>a</sub>	101,70	99,64	128,07	117,39
		A	4,2x10 <sup>6</sup>	2,86 x 10 <sup>6</sup>	1,05 x 10 <sup>9</sup>	4,4 x 10 <sup>12</sup>
		r	1,000	0,999	0,999	1,000

$\phi$  = razão de aquecimento (°C/min); n = ordem de reação; r = coeficiente de correlação linear; E<sub>a</sub> = energia de ativação (kJ.mol<sup>-1</sup>); A = frequência (s<sup>-1</sup>); CR = Coats-Redfern; MD = Madhusudanam et al.; HM = Horowitz-Metzger e VK = Van Krevelen.

Sabemos que quanto maior a velocidade para a reação processar-se menos energia será gasta, inversamente ao que foi observado para alguns dos compostos estudados.

De acordo com as Tabelas 4.20 a 4.24, pode-se observar que os compostos MI-2, MI-4 e MI-5 apresentaram no geral um aumento nos valores de energia de ativação aparente ( $E_a$ ) com o aumento da razão de aquecimento. Para os compostos MI-1 e MI-3 observar-se uma diminuição na energia de ativação aparente ( $E_a$ ) com o aumento da razão de aquecimento.

Os parâmetros cinéticos obtidos pelos métodos integrais e de aproximação apresentaram uma boa correlação, sendo que os valores obtidos pelos métodos de aproximação foram superiores aos obtidos pelos métodos integrais, devido aos diferentes tratamentos matemáticos de cada método.

Considerando os valores obtidos para as energias de ativação aparentes ( $E_a$ ) dos compostos mesoiônicos em estudo, pela equação de Coats-Redfern na razão de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , é possível sugerir as seguintes ordens decrescentes de estabilidade para a etapa com maior perda de massa.

De acordo com os dados obtidos para energia de ativação, pode-se sugerir a seguinte ordem de estabilidade para os compostos mesoiônicos:

**MI-3 < MI-5 < MI-2 < MI-1 < MI-4**

#### **4.3.3 Determinação do mecanismo de reação**

Os resultados dos parâmetros cinéticos obtidos pela aplicação de funções  $g(\alpha)$  à equação de COATS e REDFERN (1964) para os compostos estudados neste trabalho estão relacionados nas Tabelas 4.25 a 4.29.

**Tabela 4.25** – Parâmetros cinéticos observados pela aplicação de funções  $g(\alpha)$ , à equação de Coats-Redfern para o composto MI-1.

$\phi$	Etapa	Parâmetros	Modelos		
			R1	D1	D2
10°C/min	1	$E_a$	87,54	184,04	203,65
		A	$6,82 \times 10^5$	$1,20 \times 10^{15}$	$6,30 \times 10^{16}$
		r	0,9997	0,9998	0,9999
		s	0,0098	0,0191	0,0153

$\phi$  = razão de aquecimento (°C/min); r = coeficiente de correlação linear;  $E_a$  = energia de ativação (kJ.mol<sup>-1</sup>); A = frequência (s<sup>-1</sup>) e s = desvio padrão.

**Tabela 4.26** – Parâmetros cinéticos observados pela aplicação de funções  $g(\alpha)$ , à equação de Coats-Redfern para o composto MI-2.

$\phi$	Etapa	Parâmetros	Modelos		
			R2	R3	D4
10°C/min	2	$E_a$	97,79	103,59	200,68
		A	$2,10 \times 10^6$	$5,46 \times 10^6$	$1,85 \times 10^{15}$
		r	0,9999	0,9998	0,9999
		s	0,0036	0,0089	0,0135

$\phi$  = razão de aquecimento (°C/min); r = coeficiente de correlação linear;  $E_a$  = energia de ativação (kJ.mol<sup>-1</sup>); A = frequência (s<sup>-1</sup>) e s = desvio padrão.

**Tabela 4.27** – Parâmetros cinéticos observados pela aplicação de funções  $g(\alpha)$ , à equação de Coats-Redfern para o composto MI-3.

$\phi$	Etapa	Parâmetros	Modelos		
			R2	R3	D4
10°C/min	2	$E_a$	102,12	108,16	209,32
		A	$3,65 \times 10^6$	$9,76 \times 10^6$	$5,40 \times 10^{15}$
		r	0,9999	0,9998	0,9999
		s	0,0051	0,0102	0,0151

$\phi$  = razão de aquecimento (°C/min); r = coeficiente de correlação linear;  $E_a$  = energia de ativação (kJ.mol<sup>-1</sup>); A = frequência (s<sup>-1</sup>) e s = desvio padrão.

**Tabela 4.28** – Parâmetros cinéticos observados pela aplicação de funções  $g(\alpha)$ , à equação de Coats-Redfern para o composto MI-4.

$\phi$	Etapa	Parâmetros	Modelos		
			R2	R3	D3
10 °C/min	1	$E_a$	113,74	120,75	251,26
		A	$2,10 \times 10^7$	$6,62 \times 10^7$	$9,59 \times 10^{18}$
		r	0,9998	0,9999	0,9999
		s	0,0084	0,0038	0,0080

$\phi$  = razão de aquecimento (°C/min); r = coeficiente de correlação linear;  $E_a$  = energia de ativação (kJ.mol<sup>-1</sup>); A = frequência (s<sup>-1</sup>) e s = desvio padrão.

**Tabela 4.29** – Parâmetros cinéticos observados pela aplicação de funções  $g(\alpha)$ , à equação de Coats-Redfern para o composto MI-5.

$\phi$	Etapa	Parâmetros	Modelos		
			R1	D1	D2
10 °C/min	1	$E_a$	86,79	182,67	201,83
		A	$4,15 \times 10^5$	$4,61 \times 10^{14}$	$2,05 \times 10^{16}$
		r	0,9999	0,9999	0,9997
		s	0,0046	0,0087	0,0259

$\phi$  = razão de aquecimento (°C/min); r = coeficiente de correlação linear;  $E_a$  = energia de ativação (kJ.mol<sup>-1</sup>); A = frequência (s<sup>-1</sup>) e s = desvio padrão.

A escolha do mecanismo que melhor descreve a reação de decomposição térmica dos compostos mesoiônicos estudados foi realizada com base nos valores do coeficiente de correlação e desvio padrão. A escolha de um determinado modelo, porém, não descarta os demais, haja vista, estes apresentarem valores para os parâmetros cinéticos bastante próximos.

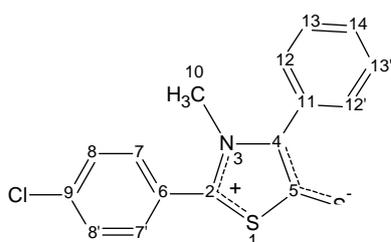
Com base nos resultados apresentados nas tabelas acima pode-se observar que para os compostos mesoiônicos MI-1 e MI-5, o modelo que melhor se ajustou foi o R1, que baseia-se em modelos geométricos com crescimento nuclear unidimensional e simetria plana. Para os compostos mesoiônicos MI-2 e MI-3 o modelo que melhor se ajustou foi o R2, que baseia-se em modelos geométricos com crescimento nuclear

bidimensional e simetria cilíndrica, e para o composto MI-4 o modelo que melhor se ajustou foi o R3, que baseia-se em modelos geométricos com crescimento nuclear tridimensional e simetria esférica.

#### 4.4 Relação entre a Termogravimetria, Estruturas e a óptica não-linear

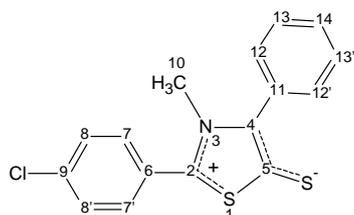
Para melhor entendimento da discussão que será apresentada neste subitem, se faz necessário a consulta da Tabela 2.2 (pág. 19), que contém os valores de  $\beta(0)$  e da Tabela 4.10 (pág. 72), que apresenta as temperaturas iniciais de decomposição dos compostos mesoiônicos estudados.

Tendo como base o composto MI-1 (ver estrutura abaixo), o qual não apresenta grupos substituintes nos anéis aromáticos e que possui hiperpolarizabilidade,  $\beta(0)$ , de 23,16 esu.



**MI-1**

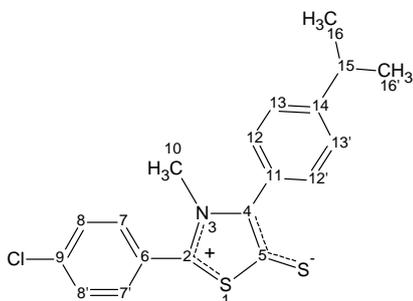
Verifica-se que a substituição do hidrogênio aromático do C-9 por um átomo de cloro (grupo desativante fraco) originando o composto MI-2 (ver estrutura abaixo), provoca um aumento no valor de  $\beta(0)$ , para 24,81 esu.



**MI-2**

Entretanto observa-se que o composto resultante (MI-2) apresenta uma menor estabilidade térmica quando comparado ao MI-1, conforme se pode observar na Tabela 4.12 (pág. 72)(valores, onde o MI-1 inicia sua decomposição em torno de 191°C e o MI-2 em torno de 152°C.

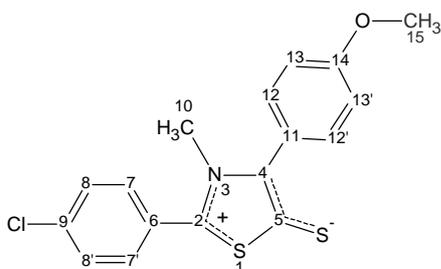
Tendo agora como base o composto MI-2, e substituindo o hidrogênio aromático do C-14 pelo grupo isopropil originando o composto MI-3 (ver estrutura abaixo), da mesma forma observa-se um aumento da hiperpolarizabilidade para 28,08 esu, e um decréscimo na a temperatura inicial de decomposição para 138°C.



**MI-3**

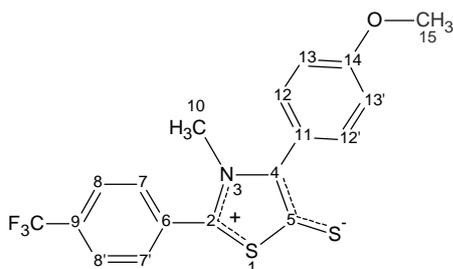
Comparando as estruturas dos compostos MI-3 e MI-4 (ver abaixo a estrutura), observa-se que quando o grupo isopropil foi substituído pelo grupo metoxila, provocou um aumento no valor de  $\beta(0)$  para 30,82 esu, como também na temperatura inicial de decomposição (193°C).

Além do átomo de cloro (retirador de elétrons) ligado ao anel aromático da região positiva do anel mesoiônico, o MI-4 possui um grupo metoxila ( $\text{OCH}_3$ , doador de elétrons forte) ligado ao anel aromático na região negativa do anel mesoiônico.



**MI-4**

No mesoiônico MI-5 o átomo de cloro foi substituído pelo grupo trifluorometila ( $\text{CF}_3$ ) (ver estrutura abaixo), verifica-se que a substituição potencializa ainda mais a hiperpolarizabilidade ( $\beta(0) = 41,69$ ), porém ocorre uma diminuição da estabilidade térmica do composto, o qual começa a se decompor em torno de 189°C.

**MI-5**

Portanto, como se pode observar, o efeito dos grupos doadores de elétrons (grupos ativantes) substituídos no anel aromático, ligado ao C-4, ou seja, na região negativa de um anel mesoiônico, se sobrepõe aos efeitos causados pelos grupos retiradores de elétrons (grupos desativantes) substituídos no anel aromático ligado ao C-2, ou seja, na região positiva do anel mesoiônico e essas interações eletrônicas alteram à estabilidade térmica dos compostos.

Assim sendo, os estudos mostram que, apesar do composto MI-5 representar a estrutura como maior valor estimado para o  $\beta(0)$  e assim exibir propriedades ópticas não-lineares mais efetivas, verificamos que o MI-4, apesar de apresentar o valor de  $\beta(0)$  menor que do MI-5, termodinamicamente MI-4 é uma estrutura mais estável. Tendo como base o fato de que nos estudos ópticos Não-Lineares as estruturas serão submetidas ao um possível aquecimento térmico pela ação do laser sobre o material. Nessa condição, os estudos visando às aplicabilidades em dispositivos fotônicos seriam mais apropriados com MI-4, por ser termodinamicamente mais estável, do que com o MI-5.

#### 4.5 Referências

- ATHAYDE-FILHO, P.F, Tese de Doutorado – DQF, UFPE, (1999).
- COATS, A.W. and REDFERN, J.P., Nature, 201 (1964) 68.
- HOROWITZ, H.H. and METZGER, R., Anal. Chem., 35 (1963) 1964.
- LIRA, B.F., Tese de Doutorado – DQF, UFPE, (2004).
- MACHADO, M. C. N., SOUZA, A. G., NUNES, L. M., PINHEIRO, C. D. Thermochemica Acta, (1999).
- MADHUSUDANAN, P.M., KRISHNAN, K. and NINAN, K. N., Thermochemica Acta, 221 (1993) 13.

# **Capítulo 5**

## **Conclusões**

## 5 Conclusões

Neste trabalho foi realizada a síntese de cinco compostos mesoiônicos do sistema 1,3-tiazólio-5-tiolato, os quais foram caracterizados através de análises físico-química, espectroscópica e térmica. Foi ainda estudada a cinética de decomposição por termogravimetria isotérmica e não-isotérmica dos compostos, além da determinação da estabilidade térmica, visando à aplicação em óptica não linear. Após os estudos realizados foi possível concluir que quanto a:

### Caracterização físico-química e espectroscópica

- ✓ Compostos mesoiônicos do sistema 1,3-tiazólio-5-tiolato foram sintetizados a partir da desidratação de aminoácidos derivados da glicina-N-benzoilada, seguida de cicloadição e cicloneversão 1,3-dipolar com dissulfeto de carbono.
- ✓ O ponto de fusão dos compostos mesoiônicos sintetizados estão em concordância com os dados da literatura.
- ✓ Os resultados da análise elementar (C, H e N) e das espectroscopias (FTIR, MS, RMN  $^1\text{H}$  e RMN  $^{13}\text{C}$ ) confirmaram a estequiometria e estrutura dos compostos mesoiônicos sintetizados.

### Caracterização térmica

- ✓ As curvas DSC dos compostos mesoiônicos MI-1, MI-2, MI-4 e MI-5 indicaram que os mesmos fundem e em seguida se decompõem, isto não foi observado para o mesoiônico MI-3, que apresentou apenas eventos de decomposição.
- ✓ A semelhança entre os perfis das curvas DSC dos compostos MI-2 e MI-5 pode ser explicado em função da pouca influência exercida pelos grupos substituintes sob o conteúdo energético dos mesmos.
- ✓ A realização do estudo termogravimétrico dos compostos mesoiônicos através do método dinâmico a diferentes razões de aquecimento não modificou o perfil das curvas ocorrendo apenas um pequeno deslocamento nas temperaturas de decomposição.
- ✓ As curvas TG/DTG indicaram que a decomposição dos compostos mesoiônicos MI-1 e MI-5 ocorreu em uma única etapa, enquanto que a decomposição dos mesoiônicos MI-2, MI-3 e MI-4 ocorreu em várias etapas.

✓ De acordo análise termogravimétrica dos compostos mesoiônicos estudados foi proposta a seguinte ordem crescente de estabilidade:



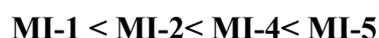
✓ As atribuições referentes às perdas de massa de cada etapa de decomposição dos compostos mesoiônicos corroboraram com os pesos moleculares dos fragmentos observados nos espectros de massa.

✓ Considerando que nos estudos ópticos não-lineares as estruturas são submetidas à ação do raio laser, podendo sofrer aquecimento, Apesar de que o MI-5 é indicado como a estrutura mais otimizada, até o presente momento para as propriedades ópticas não-lineares, segundo os estudos das hiperpolarizabilidades verifica-se que o mesoiônico MI-4, apesar de possuir menor valor da hiperpolarizabilidade, poderá ser mais apropriado para as pesquisas fotônicas devido a sua estabilidade térmica ser maior do que a do MI-5.

✓ Os estudos termoanalíticos mostram que as moléculas do sistema mesoiônico estudado, projetadas no futuro para estudos ópticos Não-Lineares devem possuir grupos ativantes fortes na região do LUMO e grupos desativantes fracos na região HOMO para se obter estruturas termicamente mais estáveis.

### **Estudo cinético por termogravimetria isotérmica**

✓ Quanto à energia de ativação dos compostos mesoiônicos obtidas pelo método isotérmico, estabeleceu-se a seguinte ordem crescente de estabilidade térmica:



✓ Os modelos cinéticos que melhor descreveram os mecanismos de decomposição térmica dos compostos mesoiônicos, obtidos pelo método isotérmico, foram AM2 (processos controlados pela nucleação), R1, R2 e R3 (baseados nos modelos geométricos).

✓ De forma geral os compostos mesoiônicos MI-2, MI-4 e MI-5 apresentaram um aumento na energia de ativação aparente ( $E_a$ ) progressivamente ao aumento na razão de

aquecimento. Os compostos MI-1 e MI-3 apresentaram uma diminuição na energia de ativação aparente ( $E_a$ ) com o aumento da razão de aquecimento, o que é esperado.

### **Estudo cinético por termogravimetria não-isotérmica**

- ✓ Os compostos mesoiônicos MI-2, MI-4 e MI-5 apresentaram no geral um aumento nos valores de energia de ativação aparente ( $E_a$ ) com o aumento da razão de aquecimento. Enquanto que para os compostos MI-1 e MI-3 ocorreu inverso.
- ✓ Os parâmetros cinéticos calculados pelos métodos integrais e de aproximação apresentaram uma boa correlação, sendo que os valores encontrados pelos métodos de aproximação foram superiores aos obtidos pelos métodos integrais, devido aos diferentes tratamentos matemáticos de cada método.
- ✓ Quanto à energia de ativação dos compostos mesoiônicos obtidas pelo método não-isotérmico, estabeleceu-se a seguinte ordem crescente de estabilidade térmica:

$$\text{MI-3} < \text{MI-5} < \text{MI-2} < \text{MI-1} < \text{MI-4}$$

### **Determinação do mecanismo de reação**

Os modelos cinéticos que melhor descreveram os mecanismos de decomposição térmica dos compostos, obtidos pelo método termogravimétrico não-isotérmico, foram:

- ✓ Para os compostos mesoiônicos MI-1 e MI-5 o modelo R1, que baseia-se em modelos geométricos com crescimento nuclear unidimensional e simetria plana;
- ✓ Para os compostos mesoiônicos MI-2 e MI-3 o modelo R2, que baseia-se em modelos geométricos com crescimento nuclear bidimensional e simetria cilíndrica;
- ✓ E para o composto mesoiônicos MI-4 o modelo R3, que baseia-se em modelos geométricos com crescimento nuclear tridimensional e simetria esférica.

### 5.1 Perspectivas futuras

- ✓ Sintetizar novas estruturas otimizadas de compostos mesoiônicos, de acordo com as perspectivas dos estudos termoanalíticos realizados.
- ✓ Caracterizar e realizar o estudo cinético das estruturas otimizadas com perspectivas de propriedades ópticas não-lineares.
- ✓ Realizar o estudo de decomposição térmica acoplado (associado) com a espectroscopia de massa.
- ✓ Sintetizar estruturas coordenadas com lantanídeos visando potencializar as hiperpolarizabilidades e avaliar a estabilidade termodinâmica das estruturas.

# APÊNDICE A

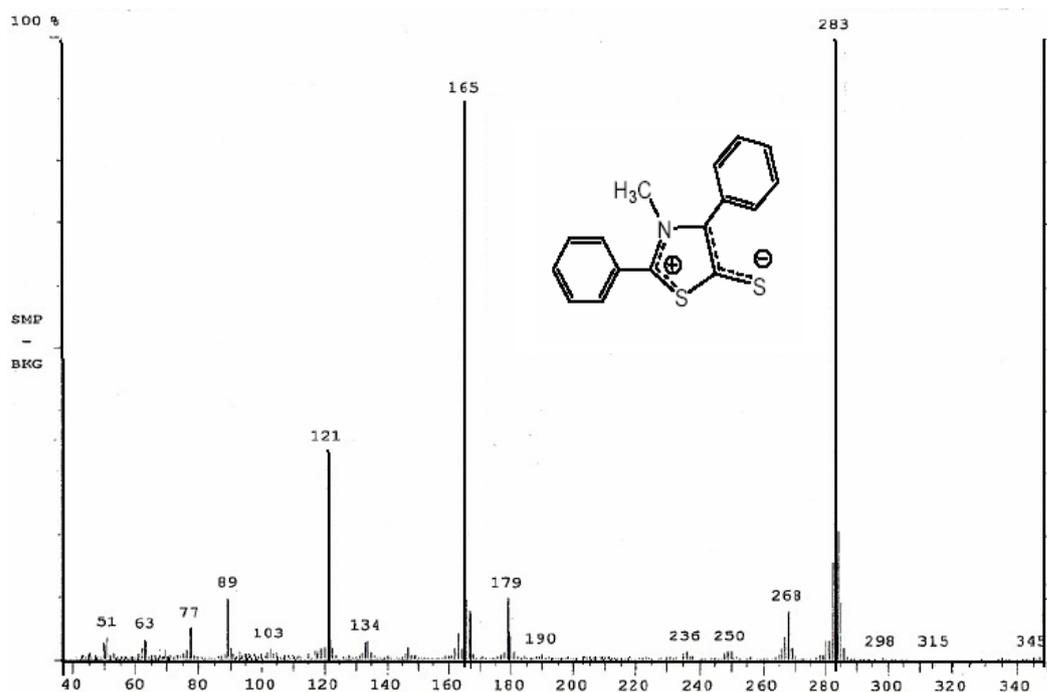


Figura A.1 - Espectro de massa do composto MI-1.

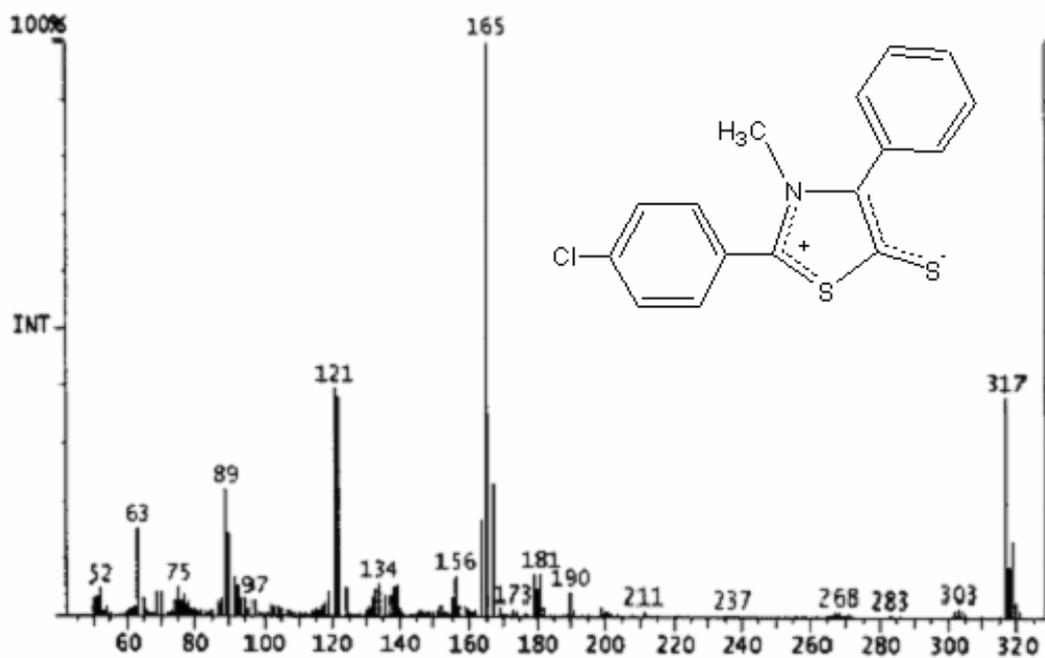


Figura A.2 - Espectro de massa do composto MI-2.

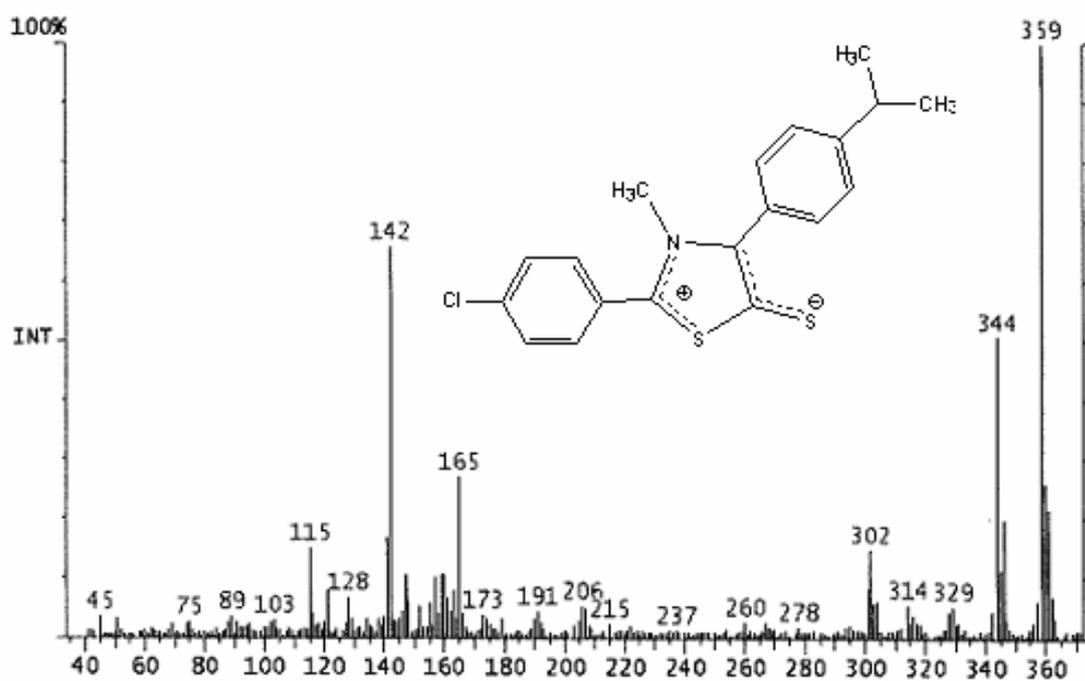


Figura A.3 - Espectro de massa do composto MI-3.

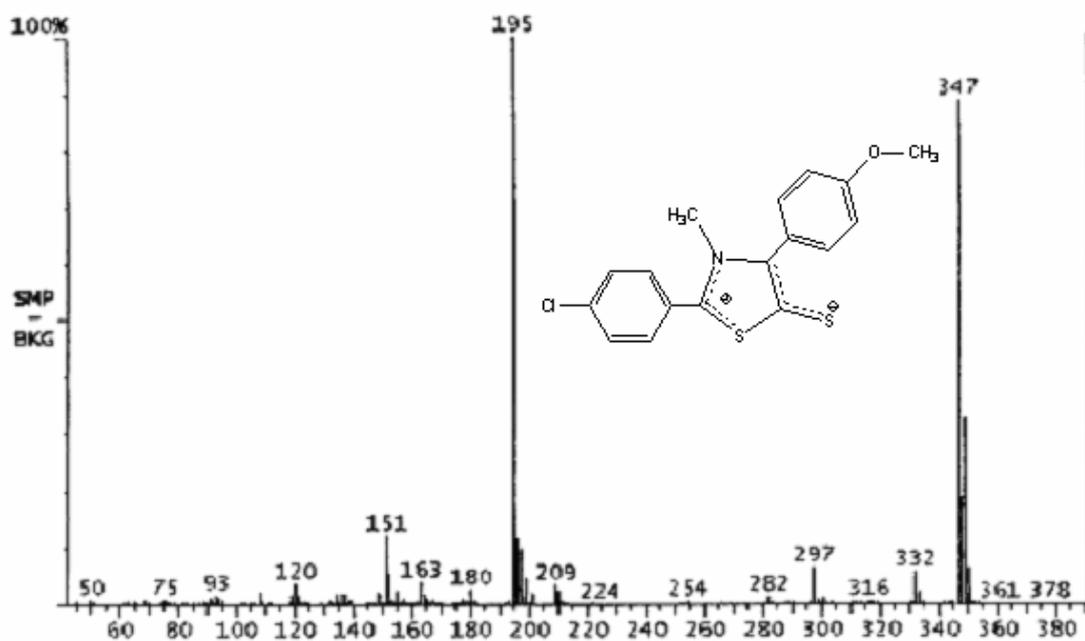


Figura A.4 - Espectro de massa do composto MI-4.

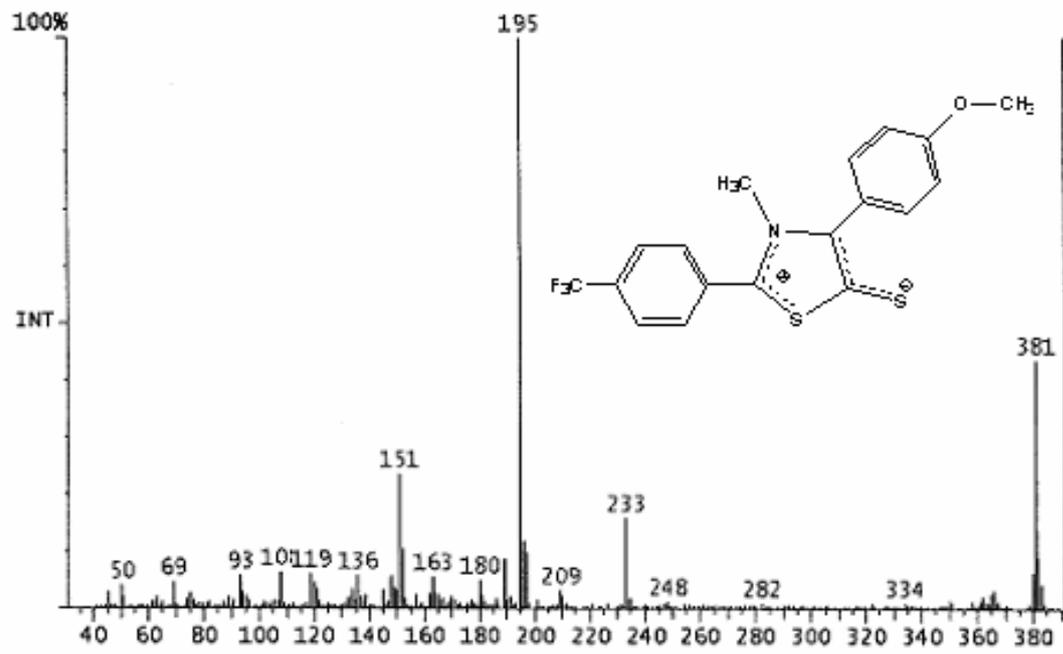
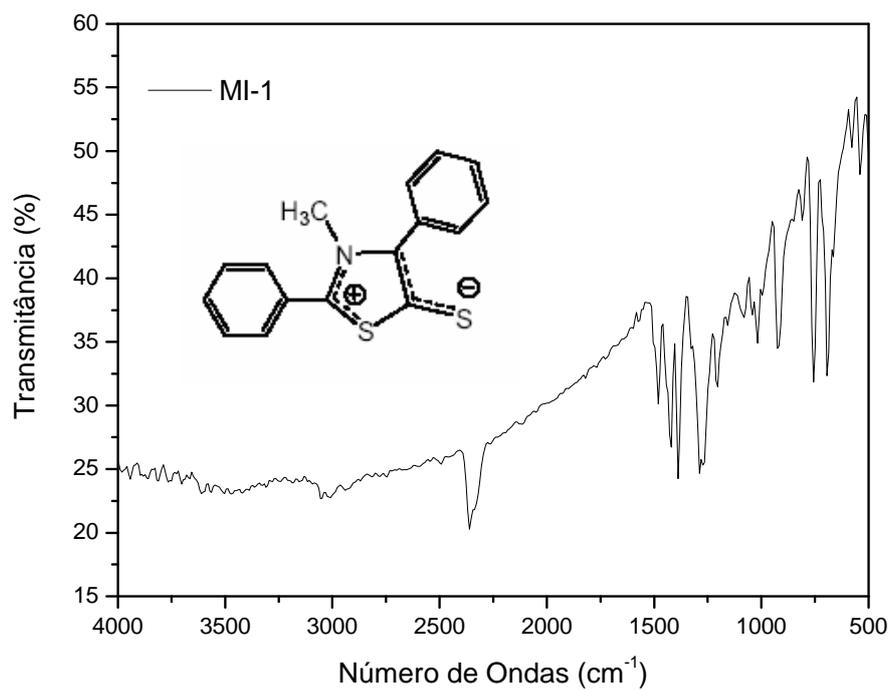
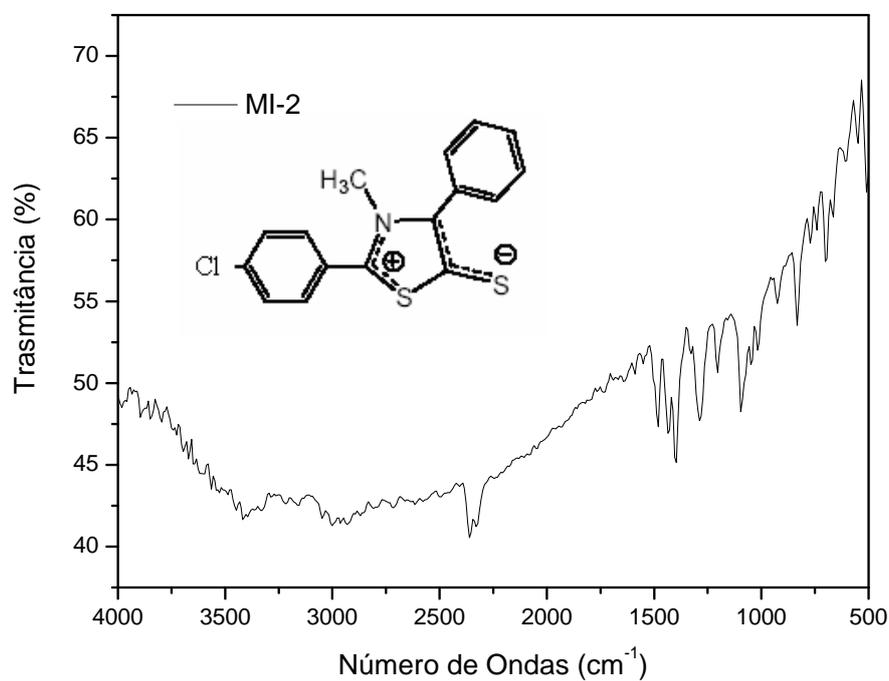


Figura A.5 - Espectro de massa do composto MI-5.

# APÊNDICE B



**Figura B.1 - Espectro de infravermelho do composto MI-1.**



**Figura B.2 - Espectro de infravermelho do composto MI-2.**

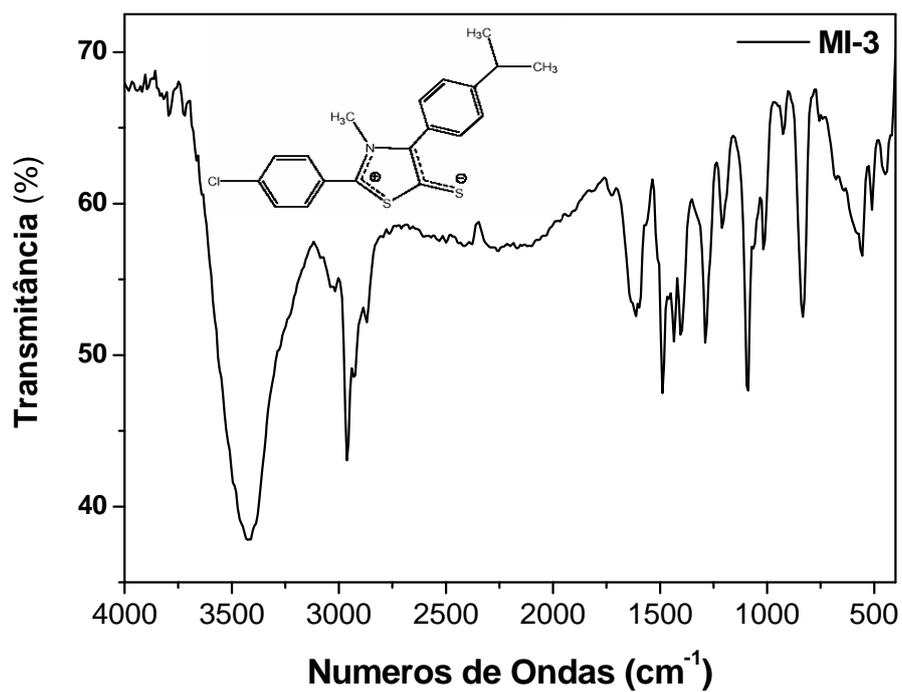


Figura B.3 - Espectro de infravermelho do composto MI-3.

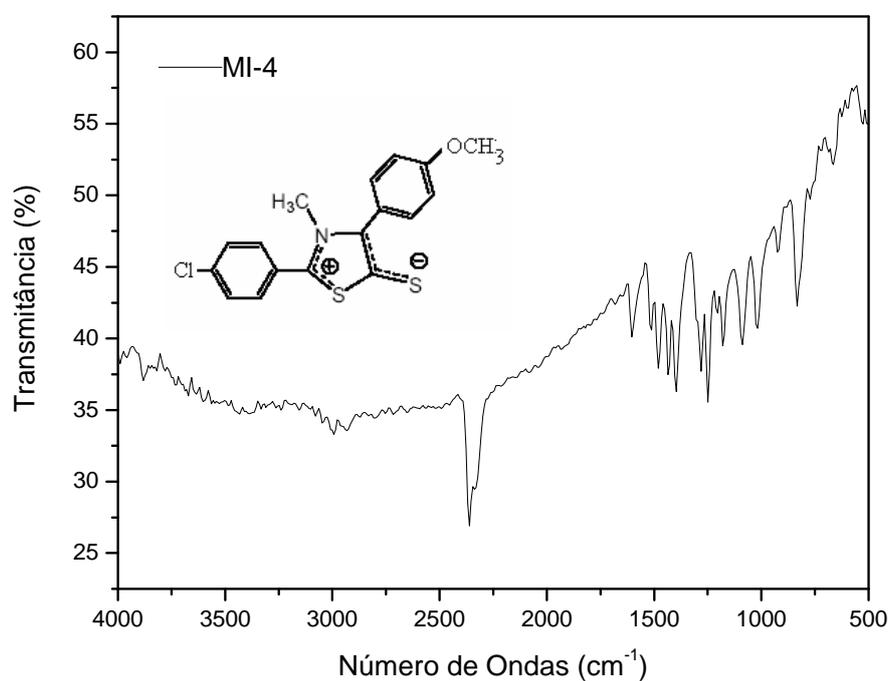
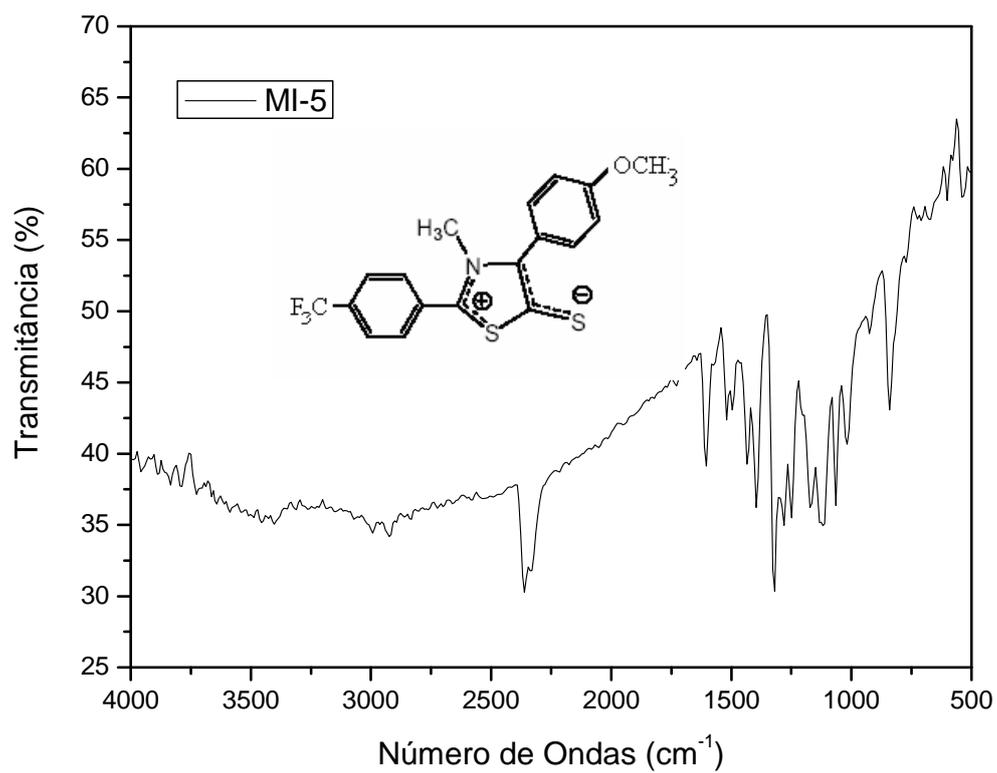


Figura B.4 - Espectro de infravermelho do composto MI-4.



**Figura B.5 - Espectro de infravermelho do composto MI-5.**

# APÊNDICE C

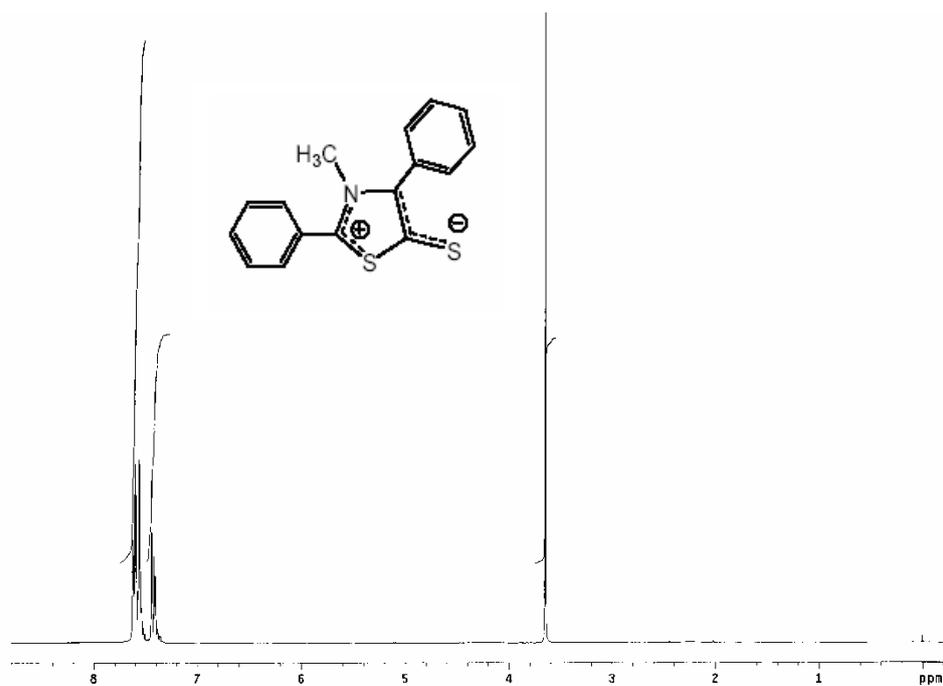


Figura C.1 - Espectro de RMN<sup>1</sup>H do composto MI-1(CDCl<sub>3</sub>).

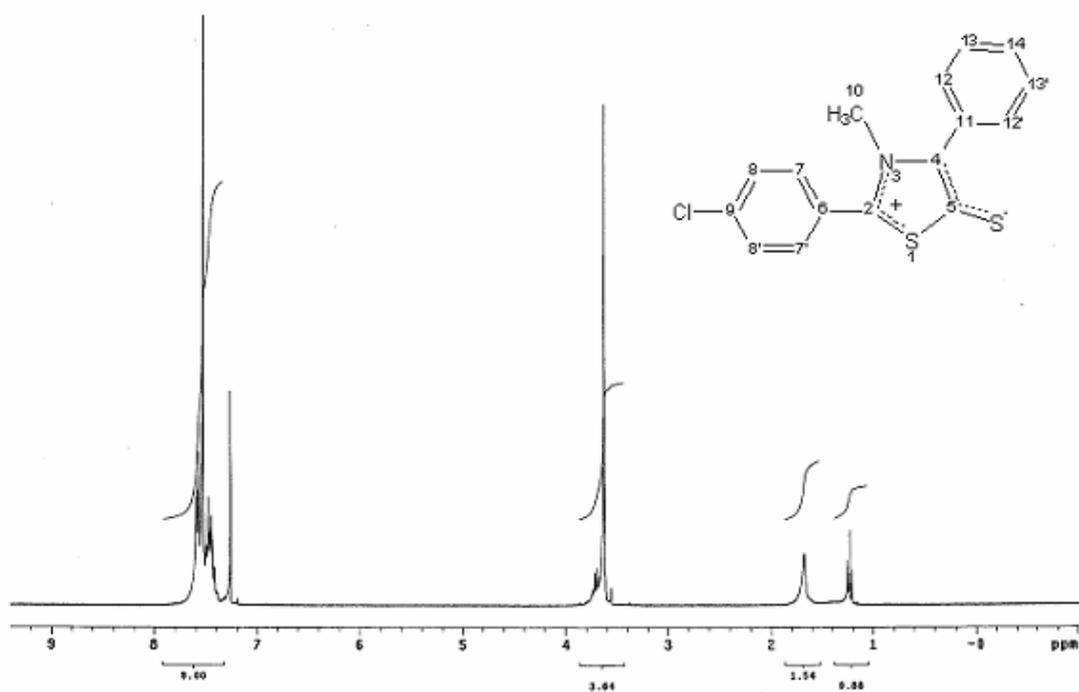


Figura C.2 - Espectro de RMN<sup>1</sup>H do composto MI-2 (CDCl<sub>3</sub>, 300MHz).

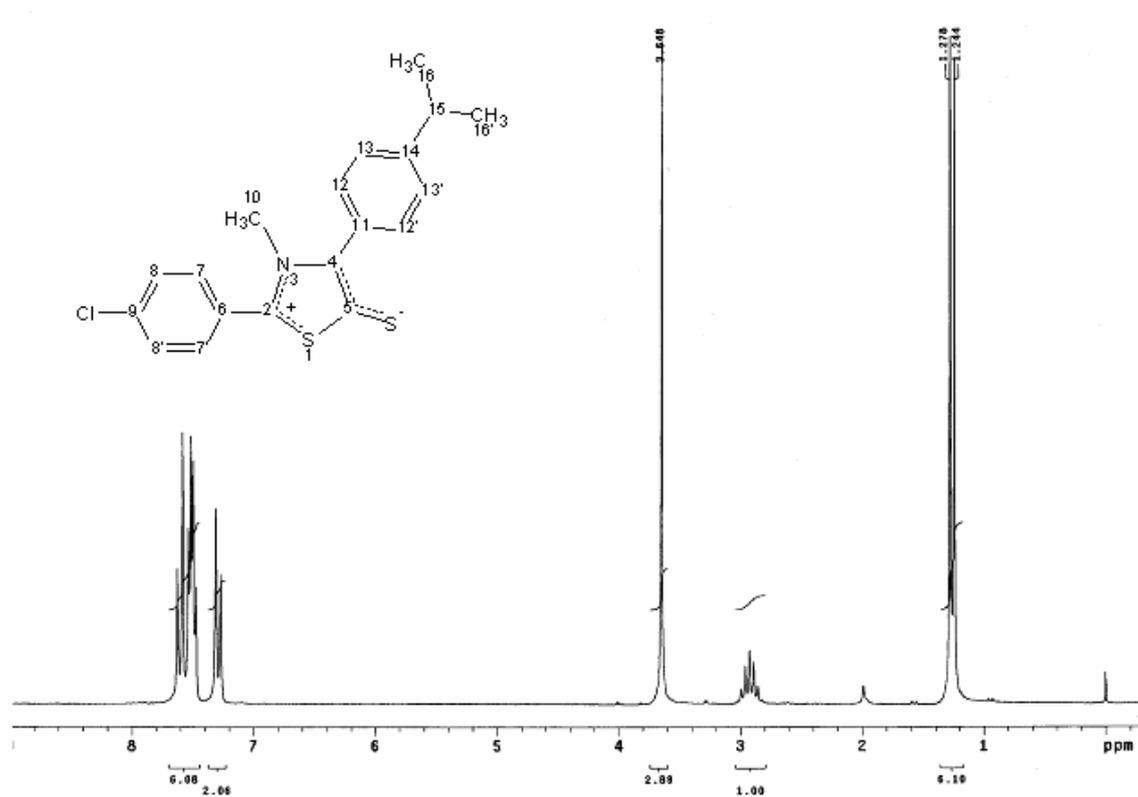


Figura C.3 - Espectro de RMN $^1\text{H}$  do composto MI-3 ( $\text{CDCl}_3$ , 300MHz).

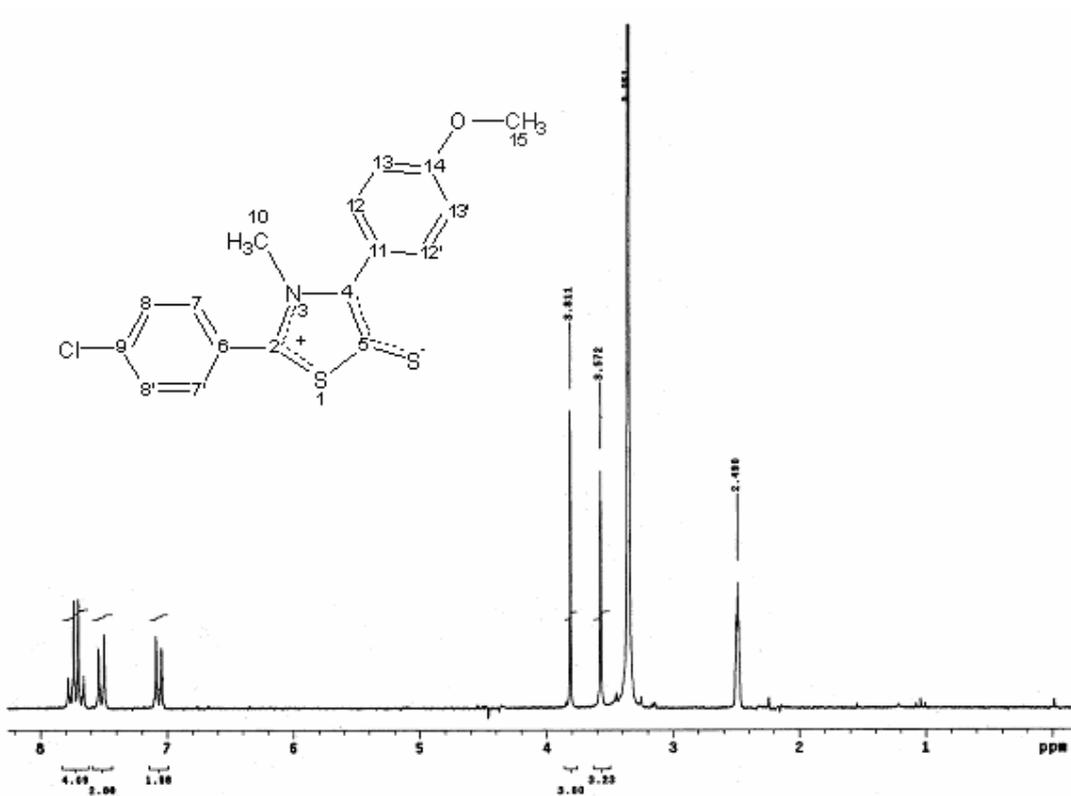


Figura C.4 - Espectro de RMN $^1\text{H}$  do composto MI-4 ( $\text{DMSO}$ , 200MHz).

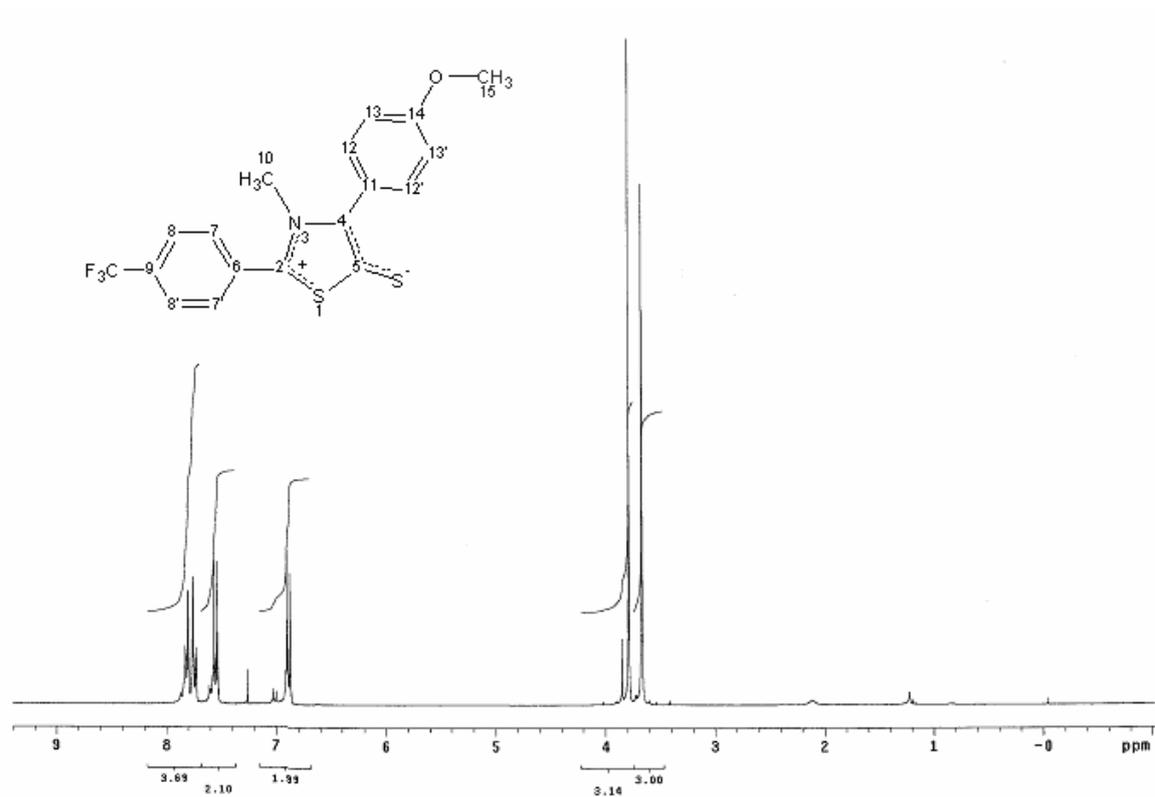


Figura C.5 - Espectro de RMN $^1\text{H}$  do composto MI-5 ( $\text{CDCl}_3$ , 300MHz).

# APÊNDICE D





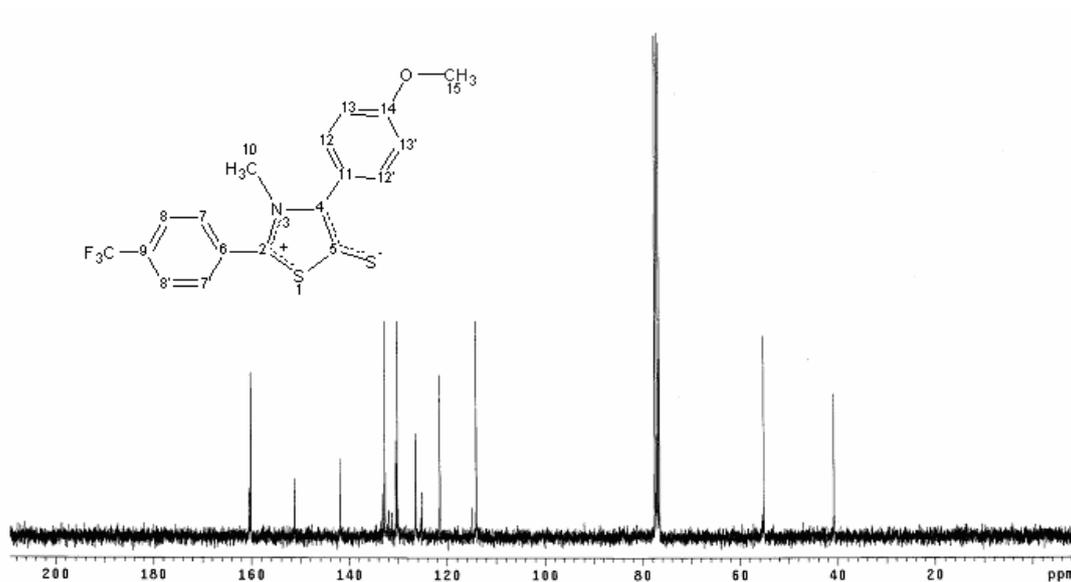


Figura D.5 - Espectro de RMN<sup>13</sup>C (BB) do composto MI-5 (em CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz).

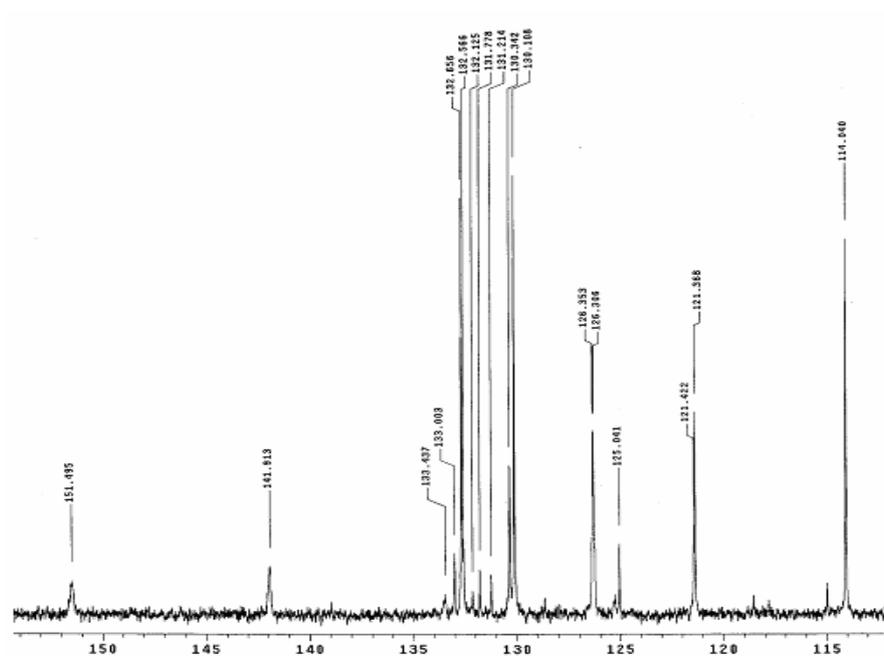
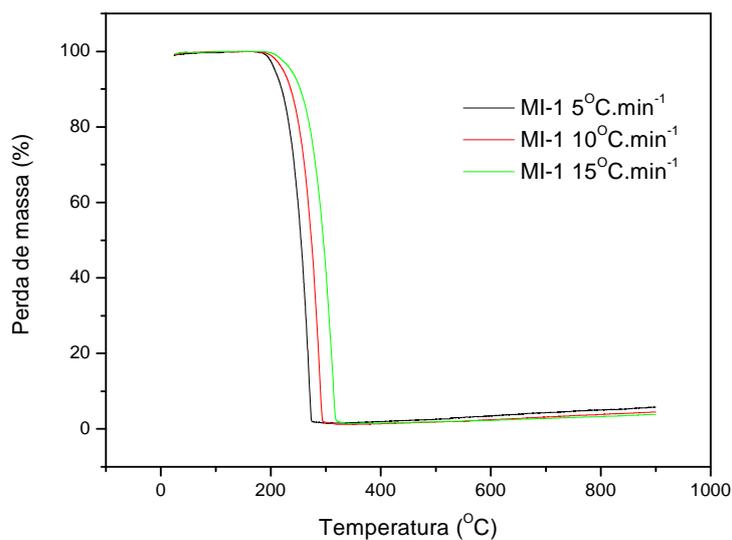
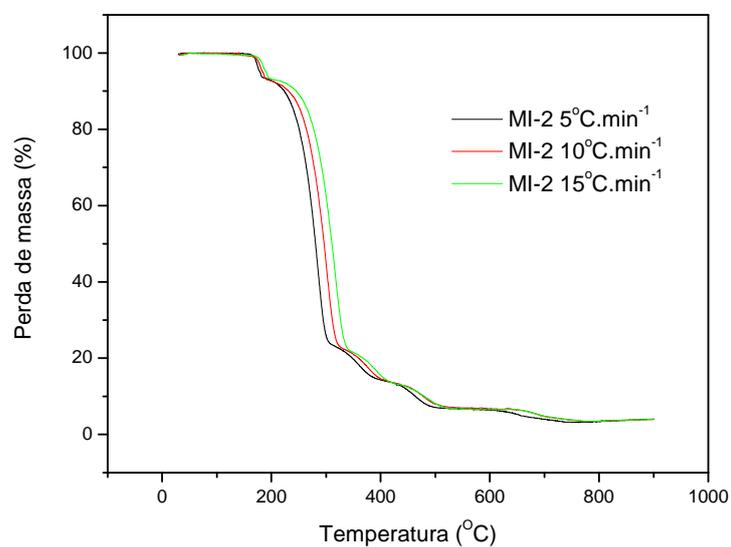


Figura D.6 – Expansão do espectro de RMN<sup>13</sup>C (BB) do composto MI-5 (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz).

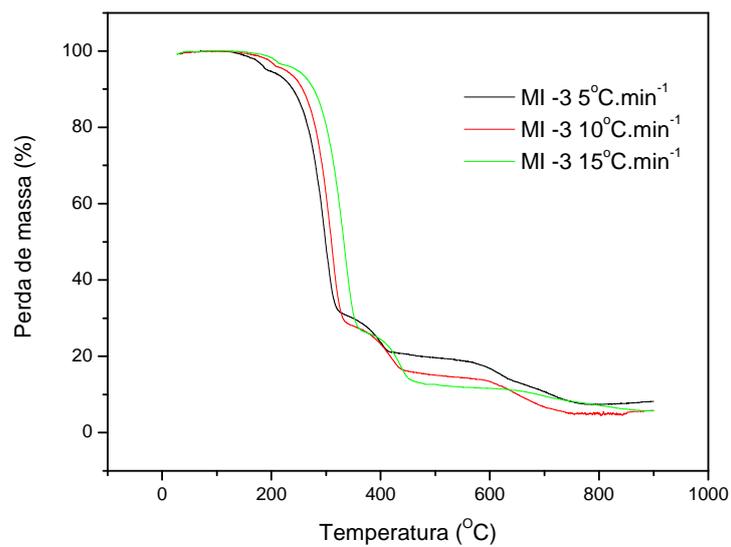
# APÊNDICE E



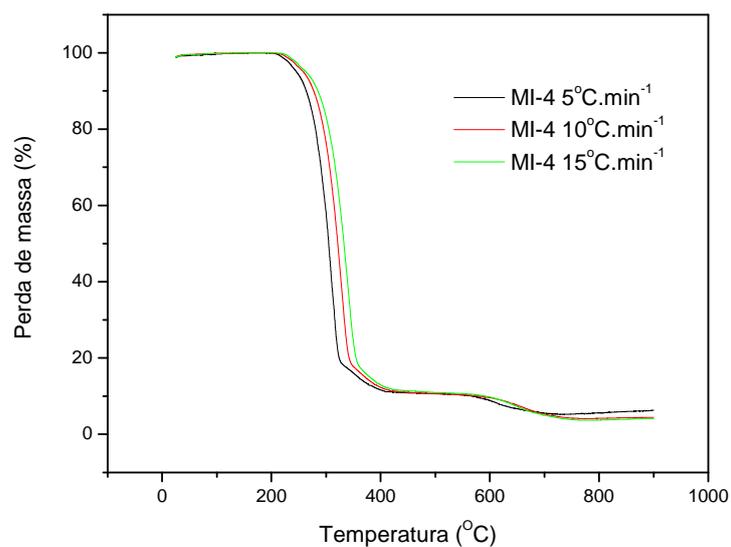
**Figura E.1** - Perfil termogravimétrico do composto mesoiônico MI-1 em diferentes razões de aquecimento.



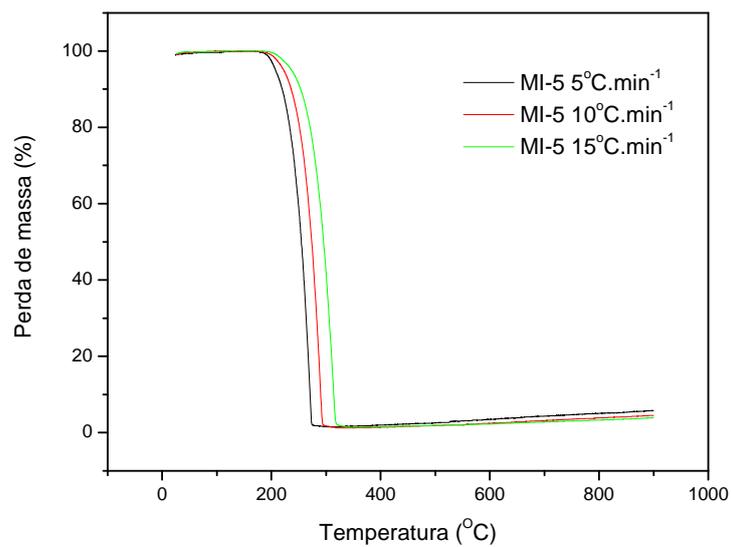
**Figura E.2** - Perfil termogravimétrico do composto mesoiônico MI-2 em diferentes razões de aquecimento.



**Figura E.3** – Perfil termogravimétrico do composto mesoiônico MI-3 em diferentes razões de aquecimento.



**Figura E.4** – Perfil termogravimétrico do composto mesoiônico MI-4 em diferentes razões de aquecimento.



**Figura E.5** – Perfil termogravimétrico do composto mesoiônico MI-5 em diferentes razões de aquecimento.

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)