

camente instantânea¹, a diminuição de B3 levou a perda do sinal analítico, devido a uma interação deficiente do reagente com a zona da amostra.

Através da fig. 2 pode-se observar a estabilidade do sistema proposto, que possui uma velocidade analítica de 60 determinações por hora.

Tabela I. Resultados comparativos de determinações de silício em amostras de água, pelo método proposto (FIA) e por espectrometria de emissão atômica com plasma induzido em argônio (ICP-AES). Os dados são expressos em mg Si.l⁻¹.

Amostra	FIA	ICP-AES	Diferença %
1	6,15 ± 0,047	6,31	-2,5
2	12,91 ± 0,081	12,99	-0,6
3	7,09 ± 0,080	6,51	+8,9
4	4,46 ± 0,050	4,58	-2,6
5	13,18 ± 0,081	13,33	-1,1
6	4,53 ± 0,082	4,53	0,0
7	5,71 ± 0,082	5,76	-0,8

*r = 0,999

Pela tabela I pode ser observado que, com exceção da amostra nº 3, os demais resultados obtidos indicam que o método proposto (FIA) apresenta exatidão satisfatória

quando comparado à espectrometria de emissão atômica com plasma induzido em argônio (ICP-AES). As medidas efetuadas em triplicata indicaram uma boa precisão do método o que pode ser observado através dos valores dos desvios padrão da média. A correlação linear (r = 0,999) obtida para os padrões, evidencia que o método segue a lei de Beer na faixa de concentração utilizada.

BIBLIOGRAFIA

- 1 Thonsen, J.; Johnson, K.S.; Petty, R.L.; *Anal. Chem.* (1983) 55, 2378.
- 2 Harris, L.G.; *Anal. Chem.* (1970) 42, 1494.
- 3 Borggaard, O.K.; Jorgensen, S.S.; *Analyst* (1985) 110, 177.
- 4 Ingle, Jr. J.D.; Crouch, S.R.; *Anal. Chem.* (1971) 43 (1), 7.
- 5 Ohishi, K.; Kawaguchi, H.; Yamamoto, K.; *Anal. Chim. Acta* (1979) 111, 301.
- 6 Osborne, A.C.; Brooker, M.P.; Edwards, R.W.; *J. Hydrol.* (1980) 45, 233.
- 7 Souza, H.B.; Derisio, T.C.; "Guia Técnico de coleta de amostra de água". São Paulo. CETESB (1977), 165pp.
- 8 Reis, B.F.; Jacintho, A.O.; Mortatti, J.; Krug, F.J.; Zagatto, E.A.G.; Bergamin, H.F.; Pessenda, L.C.R.; *Anal. Chim. Acta* (1981) 123, 221.
- 9 Zagatto, E.A.G.; Reis, B.F.; Martinelli, M.; Krug, F.J.; Bergamin, H.F.; Gine, M.F.; *Anal. Chim. Acta* (Submetido para publicação).

ARTIGO

MONITORAMENTO CONDUTIVIMÉTRICO DA DEGRADAÇÃO ISOTÉRMICA DO PVC

Valmir F, Juliano, Antonio Justino Filho* e Marco-Aurélio De Paoli

Instituto de Química - UNICAMP; C. Postal 6154; 13.081 - Campinas (SP).

(Recebido em 25/3/87)

ABSTRACT

In this note we describe a conductivimetric method to follow the evolution of HCl during the isothermal degradation of poly (vinylchloride), PVC, used as insulator in telephonic and electric cables. This is a simple and inexpensive method to study the thermal degradation of PVC and can be used to correlate its degradability to other parameters, such as: stabilizer concentration and environmental ageing.

* Endereço atual: Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB.

RESUMO

Nesta nota descrevemos um método condutivimétrico para acompanhar a evolução de HCl durante a degradação isotérmica do poli (cloreto de vinila), PVC, usado como isolante em cabos elétricos e telefônicos. Este é um método simples e de baixo custo para estudar a degradação térmica do PVC e pode ser usado para correlacionar a sua degradabilidade com outros parâmetros, tais como: concentração de estabilizante e envelhecimento ambiental.

INTRODUÇÃO

O poli (cloreto de vinila), PVC, é um polímero termoplástico obtido pela polimerização do cloreto de vinila. Este polímero é constituído de unidades repetitivas do tipo $-\text{CH}_2-\text{CHCl}-$ e pode ser obtido com massas moleculares na faixa de 25.000 a 90.000 por três métodos diferentes: polimerização em suspensão, em emulsão e em massa. Apesar dele ser relativamente estável com relação ao ataque químico, ele é degradado com relativa facilidade por calor ou por luz de comprimento de onda inferior a 400 nm. (1,2).

O PVC é geralmente processado a temperaturas da ordem de 150 a 220°C. A sua decomposição é tão rápida que normalmente o polímero só pode ser processado após a mistura com um estabilizante. Sob este aspecto é importante saber o tempo que o material pode resistir à temperatura de processamento, antes de perder as suas características. Com isto pode-se, por exemplo, determinar o tempo máximo de residência do polímero na extrusora. No caso de se utilizar um estabilizante é necessário saber o tempo de retardamento da degradação causado pelo mesmo. Por outro lado, quando o PVC já formulado e processado passa por um processo de envelhecimento o seu comportamento com relação à degradação acelerada será modificado, obtendo-se o que se chama de estabilidade térmica residual. Sob todos estes aspectos é importante dispor de um método que permita determinar o período de indução aparente para o início do processo de degradação.

O mecanismo de degradação do PVC tem sido estudado por diversos pesquisadores, de um modo geral há concordância nas etapas de reação indicadas na Figura 1. (3)

Iniciação



Propagação



Figura 1. Mecanismo da degradação do poli (cloreto de vinila).

Normalmente supõe-se que as ligações C-Cl que se rompem inicialmente estão localizadas em defeitos da cadeia polimérica do tipo indicado na Figura 2.

Existem vários métodos para estudar a degradação do PVC usado como isolante em cabos elétricos e telefônicos, a maioria deles envolve métodos térmicos associados à espectrometria de massas ("TG-DTG-DTA-MS-Analysis", por exemplo). (4) No entanto, a maioria destes métodos requer aparelhos de alto custo, cuja aquisição não se justi-

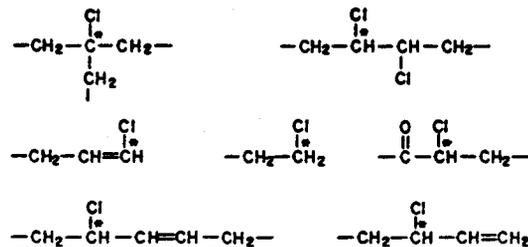


Figura 2. Tipos de ligações C-Cl localizadas em defeitos da cadeia polimérica.

fica para estudar somente um sistema. Uma forma simples e de custo relativamente baixo para acompanhar a degradação do PVC é através da monitoração condutivimétrica da evolução do HCl. (5) A única limitação neste caso, é que a degradação tem que ser efetuada em uma atmosfera de gás inerte para evitar que o oxigênio reaja com os radicais livres da etapa inicial produzindo radicais peroxilícos que em seguida formarão grupos hidroperóxido. (6) Além disso, as seqüências de polienos formadas são rapidamente oxidadas na presença de oxigênio, por um mecanismo semelhante ao da oxidação de polímeros insaturados. Esta oxidação também produz grupos carbonílicos e hidroperoxilícos. (7)

Nesta nota descrevemos o método e aparelhagem montados para monitorar a degradação térmica do PVC, assim como a sua utilização no estudo da estabilidade de resinas de PVC extraídas do isolamento de cabos telefônicos de diversos fabricantes e com diversos tempos de uso. Mediuse a concentração de HCl produzido através da variação da condutividade de uma solução absorvedora em função do tempo de tratamento isotérmico da amostra de PVC.

PARTE EXPERIMENTAL

Para promover a degradação do PVC montou-se um banho termostatizado com óleo de silicone de alto ponto de ebulição. Este termostato deve permitir manter constante a temperatura do banho, dentro de um desvio de 2 graus celsius, na faixa de 150 a 220°C. Para isto utilizamos uma chapa de aquecimento e agitação marca Fisatom, modelo 703A, adaptada para ter sua temperatura controlada por um termômetro de contato imerso no banho de óleo. Construiu-se uma câmara de degradação conforme a Figura 3, colocando-se a amostra de PVC, de aproximadamente 100 mg, em uma cápsula de vidro apoiada sobre a placa porosa. Utilizou-se nitrogênio (tipo SS da Oxigênio do Brasil) como gás de arraste. Borbulhou-se o gás na água deionizada em um recipiente construído conforme Figura 4. O eletrodo é fixado em uma rolha tipo septum e introduzido neste recipiente de modo que as placas de platina fiquem a uma altura correspondente ao meio do círculo de vidro da sua parte inferior. Deste modo o gás forma bolhas ao passar pela placa porosa solubilizando-se na

água, mas estas bolhas não aderem à superfície platinizada dos eletrodos. Utilizou-se um eletrodo de platina platinizada marca Actron e um condutivímetro marca Actron, modelo EC-1, com saída para registrador. Registrou-se a variação da condutividade em função do tempo, utilizando-se um registrador de um canal marca ECB, modelo RB 101.

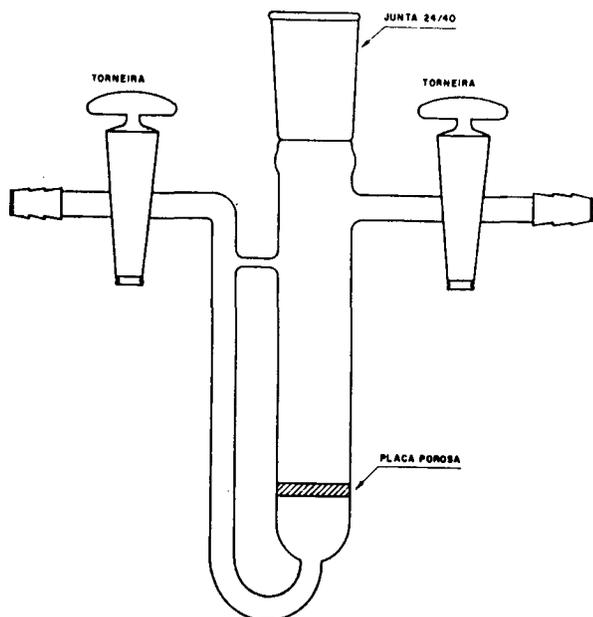


Figura 3. Esquema em corte da câmara de degradação.

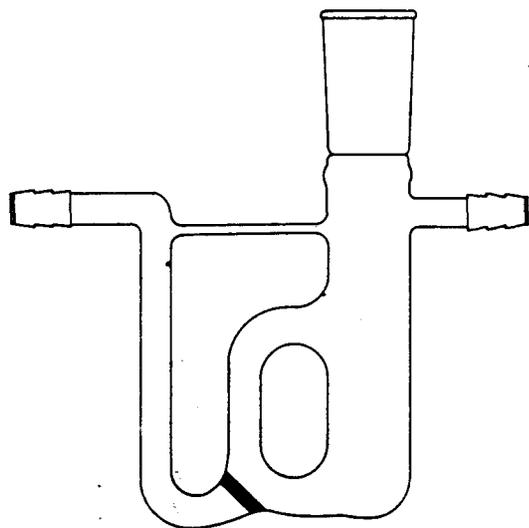


Figura 4. Esquema em corte do recipiente de absorção de HCl.

O PVC puro, sob a forma de um pó branco e fino, foi fornecido pela Companhia Eletrocloro S.A. As demais amostras foram extraídas do isolamento de cabos telefônicos fornecidos pela Telebras. Esta extração foi feita da seguinte maneira: extração em Soxhlet com éter etílico

durante 16 horas seguida de extração com metanol durante 16 horas, dissolução do resíduo em tetrahidrofurano seguida de decantação das cargas inorgânicas ou centrifugação. A evaporação do sobrenadante fornece uma amostra de PVC sem plastificante, estabilizante e praticamente isenta de cargas inorgânicas.

Todas as medidas apresentadas nesta nota foram feitas a temperatura de 180°C com uma vazão de 200 ml/min de Nitrogênio como gás de arraste.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Como cada indústria usa um tipo diferente de formulação para cada batelada de produto, seria praticamente impossível comparar diversas amostras de isolamento de cabos telefônicos sem antes proceder uma purificação do polímero. Portanto, para se estudar amostras de PVC formulado e processado é necessário extrair os aditivos, tais como: plastificante, estabilizante e cargas. Esta purificação tem dois objetivos: eliminar possíveis interferências na medida condutivimétrica e tornar as amostras de PVC comparáveis entre si.

Para cada amostra de PVC obteve-se no registrador uma curva do tipo apresentado na Figura 5. As oscilações são devidas às variações da temperatura do banho. Para estes gráficos calculou-se por regressão linear a melhor reta que passava entre os pontos da parte ascendente da curva. A partir destes cálculos obteve-se a interseção desta reta com a parte da curva paralela ao eixo dos tempos, este ponto é denominado período de indução aparente, PI_a . Na Tabela 1 podemos ver um conjunto de resultados obtidos por este método para diversas amostras de PVC.

Tabela 1. Período de indução aparente, PI_a , para a degradação isotérmica a 180°C de amostras de PVC de diversas procedências, diferentes teores de estabilizante e diferentes anos de fabricação.

amostra	ano	% Pb	PI_a (1)	PI_a (2)	PI_a médio (min.)
A	79	1,49	6,0	6,0	6,0
	80	2,45	7,2	6,3	6,7
	84	1,96	9,9	9,6	9,7
	85	1,73	15,9	15,3	15,6
B	84	1,70	12,4	12,4	12,4
C	84	2,05	6,5	7,5	7,0
D	84	2,51	4,7	6,7	5,7
E	84	3,29	4,8	4,8	4,8

Para ilustrar a utilidade do método relacionamos o PI_a com dois parâmetros: a concentração de estabilizante no isolamento de cabos telefônicos de uso externo e o tempo de utilização dos mesmos cabos.

O estabilizante usado em cabos telefônicos de uso externo é constituído de uma mistura de sais básicos de chumbo. Estes sais são geralmente usados porque não al-

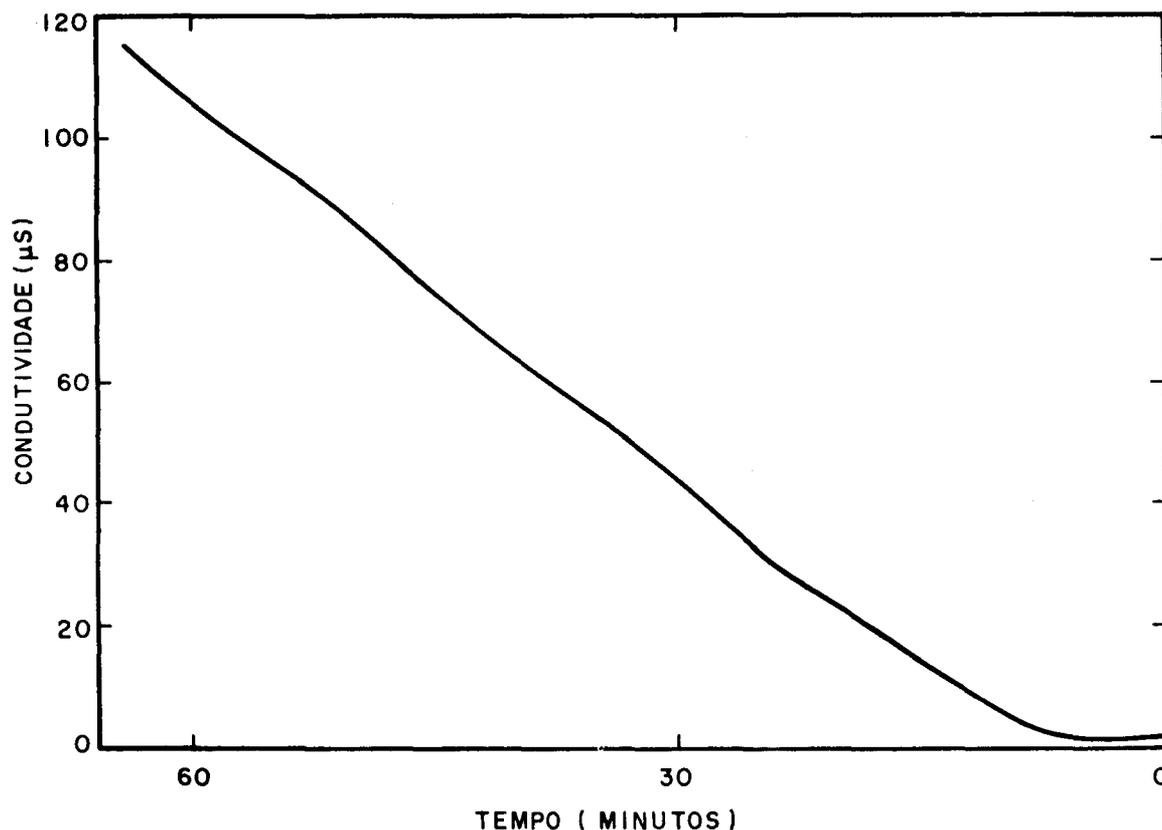


Figura 5. Gráfico de condutividade (em microsiemens, μS) em função do tempo obtido diretamente no registrador.

teram a resistência de isolamento do cabo. (8) Deste modo, determinamos a proporção de estabilizante pela análise de chumbo nos isolamentos dos cabos antes da extração*. Na Figura 6 vemos a variação do PI_a com a concentração de chumbo para PVC extraído de cabos de diversas procedências fabricados e instalados no ano de 1984. Como a concentração original de estabilizante nas amostras é variada, observamos uma variação correspondente no PI_a . Surpreendentemente, o que observamos é uma queda acentuada no PI_a com um pequeno aumento da concentração original de Pb, isto poderia estar indicando que, acima de aproximadamente, 2% os sais básicos de Pb não suprimem a formação dos radicais Cl e sim catalisam a sua formação acelerando a reação. Outra interpretação seria que os produtos da degradação ambiental reagem com os sais básicos de chumbo acelerando as reações de dehidrocloração do PVC, tornando o PVC extraído destes cabos mais facilmente termodegradável.

Na Figura 7 relacionamos o PI_a com o tempo de utilização, ou envelhecimento ambiental, de cabos da mesma procedência. Vale a pena ressaltar que o fato dos cabos terem a mesma procedência não significa necessariamente que tenham sido produzidos com a mesma formulação. Nesta Figura observamos um aumento acentuado do PI_a

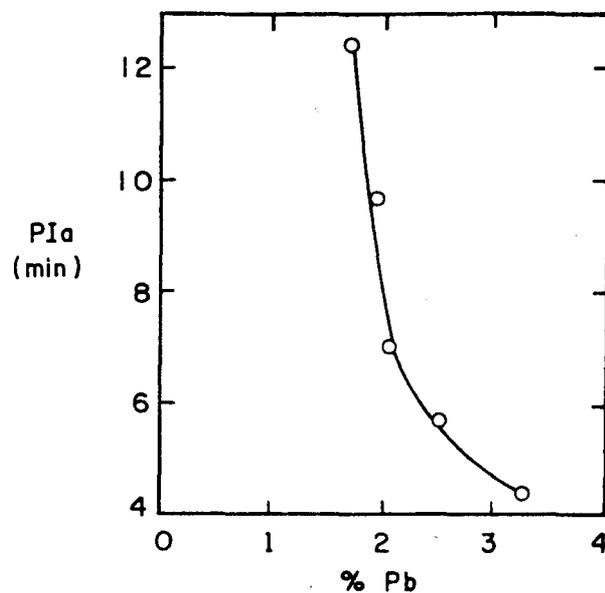


Figura 6. Variação do período de indução aparente, PI_a , em função da concentração de estabilizante no isolamento de PVC.

em função da diminuição da idade do cabo. Este resultado é esperado pois o PVC sofre degradação quando exposto ao ambiente mesmo quando formulado. No entanto, a curva mostra que o período crítico de envelhecimento do isolamento do cabo está entre o primeiro e o segundo ano de uso.

* As análises de chumbo foram feitas por fluorescência de raios-X e absorção atômica no CPqD/Telebrás.

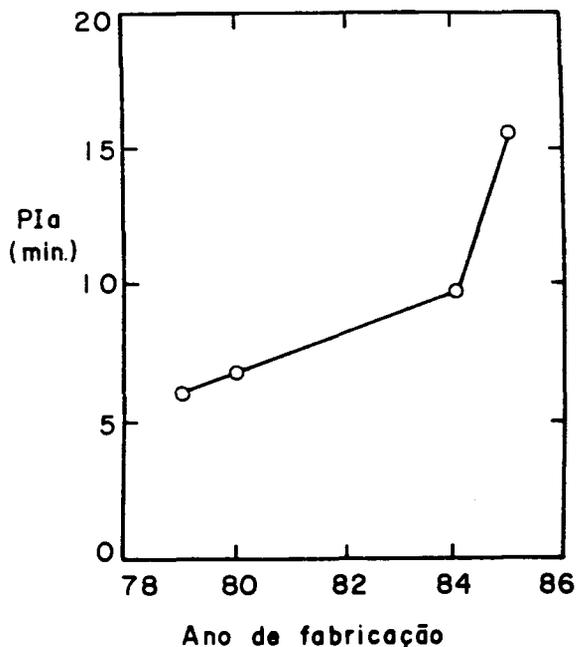


Figura 7. Variação do período de indução aparente, PI_a , em função do tempo de envelhecimento do cabo isolado com PVC.

Em conclusão podemos dizer que o acompanhamento condutivimétrico da evolução de HCl durante o tratamento

isotérmico sob atmosfera inerte é um método simples para se determinar o grau de degradação do PVC.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos a Telebrás pelo financiamento deste projeto, a Eletrocloro S/A pelas amostras de PVC e a Beatriz L. F. Martins pelo auxílio nas extrações do PVC.

REFERÊNCIAS

- 1 Titow, W.V.; "PVC Technology", W.V. Titow (ed.), Elsevier Applied; New York (1984), p. 255.
- 2 Gould, R.W.; Henman, T.J.; Billingham, N.; British Polym. J. (1984) 16, 284.
- 3 Schnabel, W.; "Polymer Degradation", Hanser; Munique (1981).
- 4 Ohrbach, K.H.; Radhoff, G.; Kettrup, A.; Thermochim. Acta (1985) 85, 403.
- 5 Vymazal, Z.; Vymazalová, Z.; Stepek, J.; Scientific Papers Prague Institute of Chemical Technology S7 (1982), Polym. - Chem., Properties and Processing.
- 6 Decker, C.; Balandier, M.; Makromol. Chem. (1982) 183, 1263.
- 7 De Paoli, M.A.; Eur. Polym. J. (1983) 19, 761.
- 8 Andreas, H.; "Plastics Additives Handbook", R. Gaechter and H. Mueller (eds.), Hanser; Munique (1984).

ARTIGO

ESTUDO DA CORRELAÇÃO ESTRUTURA-REATIVIDADE EM COMPOSTOS DE PENTACIANOFERRATO (II): SISTEMA-N-BUTIL SULFÓXIDO E METIL FENIL SULFÓXIDO.

Ícaro de S. Moreira e Augusto L. Coelho

Departamento de Química Orgânica e Inorgânica UFCE;
C. Postal 3010; 60000 - Fortaleza (CE).

(Recebido em 20/2/87 - cópia revista recebida em 19/8/87)

ABSTRACT

The synthesis and characterization of the pentacyanoferrate (II) complexes with N-butyl sulfoxide and methyl phenyl sulfoxide and the kinetics of substitution by pyridine and 4-methyl pyridine are reported. Microanalysis, UV-VIS, IR and NMR spectroscopy were used to characterize the complexes. The kinetic of substitution indicated a dissociative mechanism. A lability order was proposed, related to the correlation structure-reactivity.

INTRODUÇÃO

Nos últimos 30 anos a literatura científica tem sido bastante enriquecida com a química dos cianoferratos. Estes estudos tem envolvido os mais diversos tipos de ligantes onde pode-se citar os ligantes isoeletrônicos¹⁻³ NO⁺, CO, CN⁻, ligantes tendo fósforo como átomo doador^{4,5}, arsênio⁶ ou enxofre⁷⁻⁹, ligantes aromáticos nitrogenados¹⁰⁻¹⁵ e ligantes saturados onde destacam-se as aminas¹⁶⁻²⁰. Nos últimos 10 anos tem sido publicado al-