

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS – UFSCar
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA – CCET
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**

JAMESON SANTOS LOPES

**ANÁLISES TÉRMICAS EM SISTEMAS POLIMÉRICOS: UMA
FERRAMENTA PARA A AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO**

São Carlos – SP
2024

JAMESON SANTOS LOPES

**ANÁLISES TÉRMICAS EM SISTEMAS POLIMÉRICOS: UMA
FERRAMENTA PARA A AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Departamento de Química
da Universidade Federal de São Carlos
para a obtenção do título de Bacharel em
Química Tecnológica orientado pela
Professora Doutora Sandra Cruz.

São Carlos – SP
2024

AGRADECIMENTOS

Ao abrir pela primeira vez algum livro, a primeira parte sobre a qual eu avidamente me debruçava era a seção de agradecimentos. Eu sempre achei belíssima a maneira como alguém, ao finalizar um trabalho importante de sua vida, se dedicava a resgatar, com amor, os pensamentos sobre as pessoas queridas que o acompanharam ao longo desta trajetória. Para mim, a seção de agradecimentos é onde repousamos o nosso lado profissional para dar luz ao nosso lado subjetivo; onde declaramos os nossos sentimentos de admiração e exercitamos a gratidão por aqueles que nos cercam. Sempre encontrei prazer em me expressar através das palavras, seja escrevendo ou oralmente, então, sempre imaginei como seria quando fosse a minha vez: *como agradecerei quando finalizar algo muito importante para mim?* – e chegou a minha vez! Aqui, por meio deste pequeno fragmento, eu condenso a minha gratidão, respeito e admiração.

Quando me perguntavam *por que você escolheu este tema?* Embora o primeiro e mais honesto pensamento de todos tenha sempre sido *porque eu gostei*, com um pouco mais de reflexão eu descobri a razão. Ao invés de seguir o caminho convencional de selecionar um tema e então procurar por um orientador, eu subverti a ordem. Professora Doutora Sandra Cruz foi a resposta encontrada. Fui seu aluno monitor e de Iniciação Científica e, agora, orientando no trabalho de conclusão. Sempre me admirei imensamente com a sua inteligência, com a maneira como ela se comunica assertivamente, com o enorme profissionalismo, didática, eficiência e, sobretudo, a perspicácia em equilibrar tudo isso com uma extraordinária gentileza e compaixão. Sem a sua expertise e a paixão pela ciência dos polímeros, este trabalho jamais seria possível. Obrigado pela dedicação, pelo carinho, pela paciência, por compartilhar o seu saber e por despertar interesse e admiração pela área de estudo. Você tornou tudo mais fácil e factível. Eu certamente te levarei como exemplo na minha trajetória profissional e de vida.

Antes mesmo de agalgar esta etapa, houve um longo caminho repleto de desafios, altos e baixos percorrido por seis anos. Durante este período, eu entendi que, na vida, temos papéis tal qual em uma peça de teatro. Somos filhos, alunos, podemos ser pais, irmãos, amigos, colegas, amores... No final, nos resta sermos nós para nós e por nós. Hoje, eu agradeço por desempenhar o papel de filho na vida do Sr. Angelito e da Sra. Ana Maria. Dizem que somente depois de adultos é que

verdadeiramente entendemos os nossos pais em essência; não há nada que eu concorde mais do que isso. Enquanto adultos, aprendemos a sacrificar as nossas vontades em prol de fazer o que é preciso acima daquilo que se deseja fazer. Incontáveis vezes eu presenciei imensos esforços sendo feitos para que eu pudesse chegar à conclusão da minha graduação. E não existem palavras nesta ou em qualquer língua capazes de traduzir a minha gratidão por vocês. Apesar de todas as dificuldades e desafios de convivência que passamos juntos enquanto crescíamos, se houver uma outra vida após esta, eu escolheria esta família novamente. Muitíssimo obrigado por terem sido pessoas tão íntegras e terem me ensinado a sonhar, a ser forte e a ser persistente através do exemplo. Em especial, o Sr., pai. O Sr. sempre dizia como era o seu sonho chegar aos 70 e ver o seu filho se tornar químico. Esse dia chegou. Parabéns pelo seu árduo trabalho. Mãe, o seu trabalho foi crucial para que este momento se tornasse realidade. Sua dedicação às jornadas duplas, triplas de trabalho jamais permitindo que eu faltasse às aulas, sempre pontual na entrada e na saída, por toda a roupa limpa, macia e cheirosa, por todas as deliciosas refeições, pelas broncas, pelo carinho e cuidado... E ainda falando sobre os papéis que exercemos na vida, eu não poderia deixar de falar do meu papel enquanto irmão da Jéssica. Eu demorei até te entender e ser capaz de me conectar com você assim como com os nossos pais. Eu ainda não era maduro o suficiente para isto. Eu cresci te vendo ir à escola. Adorava “brincar” com os seus livros, cadernos, canetas... Acho que foi assim que eu desenvolvi o gosto por estudar. Me admirava como você sabia desenhar, sabia palavras em inglês; eu me apoiei nestes exemplos. Muito obrigado.

Na vida, temos a nossa família de sangue e a família que escolhemos: as nossas amizades. Hoje, um pouco mais sábio e um pouco mais maduro, eu reconheço e agradeço inclusive as relações que “deram errado”. Entre aspas, porque, pensando nos motivos delas não terem vingado é que eu refleti e reavaliei aspectos pessoais muito importantes sobre mim mesmo. Serei sempre agradecido pela imensa ajuda de alguns destes vínculos. Por meio disto, hoje eu posso fortalecer as relações que eu ainda tenho e abriu-se espaço para cultivar novas e mais saudáveis relações. Agradeço profundamente aos meus amigos que escolheram estar comigo há anos. E aos seus pais e familiares que me trataram como parte de vossas famílias. Cada um de vocês contribuiu para o desenvolvimento de um aspecto da minha personalidade. Por vezes, vocês foram refúgio, lições, fontes de felicidade e muita admiração. Eu gostaria de dedicar uma mensagem para cada um de vocês, no entanto, seriam mais

quase uma centena de páginas além das cem já escritas. Contudo, em especial, eu agradeço a amizade de infância com o meu amigo Wallace. Você me viu nos piores e melhores momentos. Você esteve comigo até quando eu menos merecia. Você acompanhou a minha evolução ao longo da graduação e, mesmo sem entender muito bem sobre a minha área, sempre esteve profundamente interessado. Enquanto eu escrevia este trabalho, frequentemente te pedia para ler. E se você não entendesse, eu ajustava. A sensação de ter alguém empolgado com algo que é importante para você e igualmente empolgante é inestimável. Meu querido amigo, eu sempre me senti completo ao seu lado, compreendido, querido e acolhido sem julgamentos ou qualquer esforço. Nós nos comunicamos e confidenciamos a nossa vida um ao outro quase como se fôssemos a mesma pessoa; você seria a versão ponderada, paciente e gentil, neste caso. Obrigado por ser quem você é e, principalmente, por me permitir compartilhar uma vida com você.

Por fim, agradeço à banca por dispor do tempo, da sua competência e da sua experiência em prol de avaliar o meu trabalho. Assim como a minha orientadora, a mestra Alice Raabe possui uma perícia inigualável. Através do seu minicurso de análises térmicas que me surgiu a inspiração em escrever sobre o tema. Centrada, competente, eficiente, assertiva e inteligentíssima, estas características unidas por uma personalidade firme e igualmente empática. Isabelly Veroneze, outrora minha colega de graduação e, em breve, mestra. Desde muito cedo se mostrando ser uma habilidosa analista. Sempre muito sagaz, excelente em conectar informações, profissionalíssima e uma pessoa extremamente doce. Eu desejo um dia ser capaz de atingir o mesmo nível de excelência destas três mulheres.

RESUMO

No mundo contemporâneo, a demanda por materiais poliméricos tem crescido intensamente para suprir o ritmo de consumo. À vista disto, a preocupação quanto ao descarte dos polímeros se torna uma questão quando se pensa em gestão de resíduos. Assim, surge a investigação dos impactos da degradação nas propriedades físico-químicas destes materiais por meio de análises térmicas como uma possível abordagem desta problemática. Para tanto, este estudo foi estruturado para introduzir conceitos básicos acerca do tema bem como abordar os mecanismos de degradação sofridos pelos polímeros e seus agentes precursores, tratar sobre os impactos da degradação nas propriedades de alguns sistemas poliméricos e discorrer sobre os fundamentos, características e parâmetros das análises térmicas. As análises térmicas compõem um grupo de várias técnicas que medem as propriedades físicas e químicas de um determinado material em função da temperatura em condições controladas de atmosfera, aquecimento e resfriamento. A análise das propriedades da amostra é feita por meio do monitoramento das alterações do material em função do tempo e da temperatura em comparação a uma referência, o que permite determinar certas propriedades físicas e químicas do material para determinar suas possíveis aplicações, armazenamento, comportamento e transporte. Para este trabalho, o foco será em análises de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), que monitora o fluxo de calor através da amostra ao longo do tempo e da temperatura. Com a DSC é possível determinar a Temperatura de Transição Vítrea (T_g), Temperatura de Fusão Cristalina (T_m) e Temperatura de Cristalização (T_c), a entalpia de fusão (ΔH_f), grau de cristalinidade (X_c), calor específico, transição de fase, cura, cinética de cristalização. E a Análise Termogravimétrica (TGA), que relaciona a variação de massa em uma amostra sob atmosfera controlada; investiga o perfil de decomposição térmica do material. Com a TGA, podemos estudar a estabilidade térmica da amostra, decomposição térmica, teor de umidade, pirólise de algumas substâncias. Por fim, serão abordados dois estudos de caso: o primeiro sobre como usar as análises térmicas para entender os efeitos da degradação no Nylon 6,6 e o segundo, sobre a investigação da durabilidade de cabos em plantas nucleares.

PALAVRAS-CHAVE: Materiais, Polímeros, Análises Térmicas, Degradação, Propriedades Físico-Químicas.

ABSTRACT

In the contemporary world, the demand for polymeric materials has grown intensely to meet the pace of consumption. In view of this, concern about the disposal of polymers becomes an issue when considering waste management. Thus, investigating the impact of degradation on the physical and chemical properties of these materials by means of thermal analyses is a possible approach to this problem. To accomplish this, this study was structured to introduce basic concepts on the subject as well as address the degradation mechanisms undergone by polymers and their precursor agents, refer to the impacts of degradation on the properties of some polymeric systems, and discuss the fundamentals, characteristics, and parameters of thermal analyses. Thermal analyses are a group of various techniques that measure the physical and chemical properties of a given material as a function of temperature under controlled atmospheric, heating and cooling conditions. The properties of the sample are analyzed by monitoring the changes in the material as a function of time and temperature compared to a reference, which makes it possible to determine certain physical and chemical properties of the material in order to determine its possible applications, storage, behavior, and transport. For this work, the focus will be on Differential Scanning Calorimetry (DSC) analyses, which monitor the flow of heat through the sample over time and temperature. With DSC it is possible to determine the Vitreous Transition Temperature (T_g), Crystalline Melting Temperature (T_m) and Crystallization Temperature (T_c), the melting enthalpy (ΔH_f), degree of crystallinity (X_c), specific heat, phase transition, curing and crystallization kinetics. And Thermogravimetric Analysis (TGA), which relates the change in mass in a sample under a controlled atmosphere; it investigates the thermal decomposition profile of the material. With TGA, we can study the thermal stability of the sample, thermal decomposition, moisture content and pyrolysis of certain substances. This work will conclude with a discussion of two case studies. The first one will address the use of thermal analyses to understand the effects of degradation on Nylon 6,6, while the second will investigate the durability of cables in nuclear plants.

KEYWORDS: Materials, Polymers, Thermal Analysis, Degradation, Physical and Chemical Properties.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. QUEBRA HOMOLÍTICA (MEIA SETA) NA CADEIA LATERAL E NA CADEIA POLIMÉRICA. R = SUBSTITUINTE.	6
FIGURA 2. QUEBRA HETEROLÍTICA (SETA CHEIA) NA CADEIA LATERAL E NA CADEIA POLIMÉRICA. R = SUBSTITUINTE.	6
FIGURA 3. ESPECTRO ELETROMAGNÉTICO. EM DETALHES, AS FAIXAS DA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA E DA REGIÃO DO INFRAVERMELHO. ADAPTADO DE PITTS & KLEINSTEIN, 1993.	8
FIGURA 4. MECANISMO DE RECOMBINAÇÃO DE DOIS MACRO RADICAIS ALQUILA FORMANDO UMA LIGAÇÃO CRUZADA ENTRE AS CADEIAS POLIMÉRICAS PRINCIPAIS. R PODE SER UM SUBSTITUINTE, UMA CADEIA LATERAL OU UM ÁTOMO DE HIDROGÊNIO.	10
FIGURA 5. MECANISMO DE REAÇÃO DE ELIMINAÇÃO.	11
FIGURA 6. NÍVEIS ELETRÔNICOS DE ENERGIA E AS TRANSIÇÕES.	12
FIGURA 7. A) MECANISMO DE REAÇÃO DE ELIMINAÇÃO PARA O PVC E B) A PROPAGAÇÃO AUTO CATALÍTICA. ...	13
FIGURA 8. DIAGRAMA DE ORBITAL MOLECULAR DO OXIGÊNIO.	14
FIGURA 9. CICLO AUTO CATALÍTICO DA AUTO OXIDAÇÃO EM POLIOLEFINAS. PH = POLÍMERO E P PONTO UM MACRO RADICAL ALQUILA. “AGENTE” REFERE-SE A FATORES EXTERNOS QUE INICIEM A CLIVAGEM HOMOLÍTICA NO POLÍMERO.	15
FIGURA 10. DIAGRAMA DE JABLONSKI.	19
FIGURA 11. CURVA TENSÃO-DEFORMAÇÃO TÍPICA PARA UM ENSAIO MECÂNICO DE TRAÇÃO DE UM POLÍMERO. ADAPTADO DE BRADY (2017, P.198).	24
FIGURA 12. VARIAÇÃO NA DENSIDADE EM DIFERENTES TIPOS DE POLIETILENO POR TEMPO DE ENVELHECIMENTO ACELERADO SOB AS CONDIÇÕES (A) WOM E (B) QUV (GULMINE ET AL., 2002, P. 387).	27
FIGURA 13. VARIAÇÃO DA DUREZA EM DIFERENTES TIPOS DE POLIETILENO SOB CONDIÇÕES DE ENVELHECIMENTO ACELERADO (A) WOM E (B) QUV (GULMINE ET AL., 2002, P. 388).	28
FIGURA 14. DSC PARA OS LDPE NÃO DEGRADADOS E DEGRADADOS SOB WOM EM DIFERENTES DURAÇÕES (GULMINE ET AL., 2002, P. 389).	29
FIGURA 15. DSC PARA AS AMOSTRAS DE PP SUBMETIDAS À RADIAÇÃO GAMA DE (A) PURO (B) 5 KGY, (C) 12.5 KGY, (D) 20 KGY, (D) AO LONGO DOS 90 DIAS (ROMANO ET AL. 2017).	31
FIGURA 16. TGA/DTA DAS AMOSTRAS DE PP (A) PURO, (B) 5 KGY, (C) 12.5 KGY, (D) 20 KGY AO LONGO DE 90 DIAS (ROMANO ET AL. 2017).	32
FIGURA 17. ÍNDICE DE CARBONILA EM FUNÇÃO DO TEMPO DE DEGRADAÇÃO PARA O PET (PANOWICZ ET AL., 2021).	34
FIGURA 18. DSC DE FLUXO DE CALOR COM SISTEMA TIPO DISCO. 1- DISCO, 2- FORNO, 3- TAMPA, 4- TERMOPAR, 5- CONTROLADOR, S O CADINHO COM A AMOSTRA, R O CADINHO DE REFERÊNCIA (HÖHNE, 2003, P.11).	46
FIGURA 19. DSC DE FLUXO DE CALOR DO TIPO TURRET. 1- PLATAFORMA ELEVADA PARA AMOSTRA (S) E REFERÊNCIA (R), 2- TERMOPAR, 3- CORPO DE LIGA CU-NI, 4- TERMOPAR DE CU-NI, 5- FORNO DE PRATA (HÖHNE, 2003, P.14).	47

FIGURA 20. DSC DE FLUXO DE CALOR DO TIPO CILINDRO. 1- CONTÊINER DA AMOSTRA, 2- TERMOPAR, 3- FORNO, 4- TAMPA, 5- SUPORTE DO CONTÊINER, S AMOSTRAS, R REFERÊNCIA, ΔT DIFERENÇA DE TEMPERATURA ENTRE OS CONTÊINERS (HÖHNE, 2003, P.16).	48
FIGURA 21. EXEMPLO DE ENSAIO DE OIT (SCHMID, 2003, P.422).	54
FIGURA 22. DIAGRAMA ESQUEMÁTICO PARA A DETERMINAÇÃO DE OIT DINÂMICO COMO O INÍCIO DA TEMPERATURA DE DECOMPOSIÇÃO (SCHMID, 2003, P.423).	55
FIGURA 23. TGA E A DERIVADA DE PRIMEIRA ORDEM (DTG) DAS CURVAS DO POLIPROPILENO (PP) EM ATMOSFERA DE GÁS NITROGÊNIO EM 5°C/MIN (ESMIZADEH ET. AL., 2020).	58
FIGURA 24. TGA E A DERIVADA DE PRIMEIRA ORDEM (DTG) DAS CURVAS DO POLIPROPILENO (PP) EM ATMOSFERA DE GÁS NITROGÊNIO EM 20°C/MIN (ESMIZADEH ET. AL., 2020).	58
FIGURA 25. TGA E A DERIVADA DE PRIMEIRA ORDEM (DTG) DAS CURVAS DO POLIPROPILENO (PP) EM ATMOSFERA DE GÁS OXIGÊNIO EM 5°C/MIN (ESMIZADEH ET. AL., 2020).	59
FIGURA 26. TGA E A DERIVADA DE PRIMEIRA ORDEM (DTG) DAS CURVAS DO POLIPROPILENO (PP) EM ATMOSFERA DE GÁS OXIGÊNIO EM 20°C/MIN (ESMIZADEH ET. AL., 2020).	59
FIGURA 27. TERMOGRAMA PARA O NYLON 6,6 NÃO PIGMENTADO (TA INSTRUMENTS, TA 122).	60
FIGURA 28. TERMOGRAMA PARA O NYLON 6,6 NÃO PIGMENTADO (TA INSTRUMENTS, TA 122).	61
FIGURA 29. TGA DO PET NÃO TRATADO (BANNACH ET. AL., 2011).	62
FIGURA 30. CURVA DE DSC PARA A AMOSTRA DE PET NÃO TRATADA (BANNACH ET. AL., 2011).	63
FIGURA 31. CURVA DE DSC DO PET APÓS RESFRIAMENTO RÁPIDO A 0°C (BANNACH ET. AL., 2011).	63
FIGURA 32. CURVAS DE DSC PARA O PET APÓS RESFRIAMENTO LENTO A 1°C/MIN (BANNACH ET. AL., 2011).	64
FIGURA 33. CURVAS DE TGA DE DIFERENTES REAÇÕES QUÍMICAS. A) DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA COM FORMAÇÃO DE VOLÁTIL; B) CORROSÃO, OXIDAÇÃO DE METAL (ÓXIDO NÃO-VOLÁTIL); C) COMBUSTÃO DE NEGRO-DE-FUMO EM TROCA DE ATMOSFERA; D) DECOMPOSIÇÃO EM VÁRIAS ETAPAS; E) DECOMPOSIÇÃO EXPLOSIVA.	65
FIGURA 34. EFEITO TERMOGRAVIMÉTRICO DURANTE A FUSÃO. A) AMOSTRA COM BAIXA PRESSÃO DE VAPOR (SEM EFEITO); B) FUSÃO VOLÁTIL (AMOSTRA LÍQUIDA EVAPORA); C) UMIDADE SAI COM A FUSÃO DA AMOSTRA; D) AMOSTRA FUNDE E DECOMPÕE.	66
FIGURA 35. OUTROS EFEITOS TERMOGRAVIMÉTRICOS. A) SECAGEM, DESSORÇÃO, SUBLIMAÇÃO; B) EBULIÇÃO NO CADINHO COM FURO NA TAMPA; C) TRANSIÇÃO CURIE EM MATERIAL FERROMAGNÉTICO SEM IMÃ (SEM EFEITO); D) TRANSIÇÃO CURIE EM MATERIAL FERROMAGNÉTICO COM IMÃ.	66
FIGURA 36. A: INTERSECÇÃO DA MASSA INICIAL EXTRAPOLADA COM A TANGENTE APLICADA À INCLINAÇÃO MÁXIMA DA CURVA TG; B: INTERSECÇÃO DA MASSA FINAL EXTRAPOLADA COM A TANGENTE APLICADA À INCLINAÇÃO MÁXIMA DA CURVA TG; C: INTERSECÇÃO DA CURVA TG COM A LINHA PARALELA À ABSCISSA NO PONTO MÉDIO ENTRE A E B; T_A/T_A TEMPERATURA OU TEMPO DE INÍCIO; T_B/T_B TEMPERATURA OU TEMPO FINAL. T_C/T_C : TEMPERATURA OU TEMPO DO PONTO MÉDIO; M_s : MASSA INICIAL ANTES DO AQUECIMENTO; M_f : MASSA FINAL APÓS O AQUECIMENTO (EHRENSTEIN, 2012, P.143).	67
FIGURA 37. ENSAIO COM PERDA DE MASSA EM VÁRIAS ETAPAS EM QUE A MASSA NÃO PERMANECE CONSTANTE (EHRENSTEIN, 2012, P.144).	68

FIGURA 38. DTG PARA DETERMINAR MI ENTRE DOIS EVENTOS SUCESSIVOS PRÓXIMOS (EHRENSTEIN, 2012, P. 144).....	68
FIGURA 39. T_{IG} (TEMPERATURA DE INÍCIO): TEMPERATURA DO PRIMEIRO DESVIO DETECTÁVEL DA LINHA DE BASE, T_{EIG} : INTERSECÇÃO DA TANGENTE DE INFLEXÃO COM A LINHA DE BASE EXTRAPOLADA PARA TEMPERATURAS ABAIXO DA TRANSIÇÃO VÍTREA, T_{MG} (TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA): TEMPERATURA NA QUAL METADE DA MUDANÇA NA CAPACIDADE TÉRMICA ESPECÍFICA ($0.5\Delta C_p$) A TEMPERATURA NA QUAL OCORREU UMA LINHA QUE CONECTA AS LINHAS DE BASE EXTRAPOLADAS ANTES E DEPOIS DA TRANSIÇÃO VÍTREA FAZ INTERSECÇÃO COM A CURVA DSC, T_{EFG} : INTERSECÇÃO DA TANGENTE DE INFLEXÃO COM A LINHA DE BASE EXTRAPOLADA A PARTIR DE TEMPERATURAS ACIMA DA TRANSIÇÃO VÍTREA, T_{FG} (TEMPERATURA DE FIM): TEMPERATURA DO ÚLTIMO DESVIO DETECTÁVEL DA LINHA DE BASE, ΔC_p : VARIAÇÃO DO CALOR ESPECÍFICO DA TRANSIÇÃO VÍTREA ENDOTÉRMICA (EHRENSTEIN, 2012, P. 7).	69
FIGURA 40. T_{IM} : INÍCIO MENSURÁVEL DA FUSÃO; TEMPERATURA DO PRIMEIRO DESVIO DETECTÁVEL DA LINHA DE BASE; LIMITE INFERIOR DE INTEGRAÇÃO PARA DETERMINAÇÃO DA ENTALPIA; T_{EIM} : TEMPERATURA DE INÍCIO: INTERSECÇÃO DA SEÇÃO LINEAR EXTRAPOLADA DA BORDA DO PICO DESCENDENTE COM A LINHA DE BASE EXTRAPOLADA DAS TEMPERATURAS ABAIXO DO PICO; T_{PM} : TEMPERATURA DO PICO MÁXIMO; T_{EFM} : TEMPERATURA FINAL: INTERSECÇÃO DA SEÇÃO LINEAR DA BORDA DO PICO ASCENDENTE COM A LINHA DE BASE EXTRAPOLADA DAS TEMPERATURAS ACIMA DO PICO; T_{FM} : PONTO FINAL MENSURÁVEL DA TEMPERATURA DE FUSÃO DO ÚLTIMO DESVIO DETECTÁVEL DA LINHA DE BASE; LIMITE SUPERIOR DE INTEGRAÇÃO PARA DETERMINAÇÃO DA ENTALPIA; AMOSTRA EM ESTADO LÍQUIDO; ΔH_M : A QUANTIDADE DE CALOR ABSORVIDA (ΔH POSITIVO) EHRENSTEIN, 2012, P. 10.....	70
FIGURA 41. CURVA DE FUSÃO E DISTRIBUIÇÃO DE ESPESSURA LAMELAR PARA UM TERMOPLÁSTICO SEMICRISTALINO (EHRENSTEIN, 2012, P. 12).....	71
FIGURA 42. DETERMINAÇÃO DA TEMPERATURA DE EQUILÍBRIO, T_M^0 (EHRENSTEIN, 2012, P. 13).....	72
FIGURA 43. DETERMINAÇÃO DA ENTALPIA DE CRISTALIZAÇÃO OU CALOR DE FUSÃO NA TEMPERATURA DE EQUILÍBRIO (EHRENSTEIN, 2012, P. 14).....	72
FIGURA 44. TERMOGRAMA PARA DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE CALORÍFICA (EHRENSTEIN, 2012, P. 15)...	74
FIGURA 45. TGA PARA O NYLON 6,6 (T.A INSTRUMENTS, 2023).....	75
FIGURA 46. DEGRADAÇÃO DO NYLON 6,6 EM DIFERENTES GRAUS (TA INSTRUMENTS, 2023).	76
FIGURA 47. TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA DO NYLON 6,6 EM DIFERENTES GRAUS DE DEGRADAÇÃO (TA INSTRUMENTS, 2023).	77
FIGURA 48. PICOS DE FUSÃO PARA O NYLON 6,6 EM DIFERENTES GRAUS DE DEGRADAÇÃO (TA INSTRUMENTS, 2023).....	77
FIGURA 49. REPRESENTAÇÃO DO MERO DO POLÍMERO NYLON 6,6 OU POLIAMIDA 66 (PA 66).	78
FIGURA 50. OIT DINÂMICO DO XLPE ENVELHECIDO PARA AS AMOSTRAS 0, 6 E 9 EM ATMOSFERA DE GÁS OXIGÊNIO.....	80
FIGURA 51. OIT ISOTÉRMICO DE AMOSTRAS ENVELHECIDAS DE XLPE 0, 6, 9 - DETERMINAÇÃO DO TEMPO POR AQUECIMENTO ISOTÉRMICO AQUECIMENTO EM ATMOSFERA DE OXIGÊNIO NA TEMPERATURA DE TESTE..	81
FIGURA 52. TGA DA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DO ASPARTAME.	A
FIGURA 53. POSSÍVEL MECANISMO DE DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DO ASPARTAME.	B

- FIGURA 54. TGA/DTG DO CaC_2O_4 . RAZÃO DE AQUECIMENTO $10^\circ\text{C}/\text{MIN}$; ATMOSFERA DE AR SINTÉTICO $100 \text{ mL}/\text{MIN}$; CADINHO DE ALUMINA ABERTO; $m = 8.000 \text{ MG}$ C
- FIGURA 55. CURVAS DSC PARA UMA AMOSTRA DE 5 MG DE ÁCIDO BENZÓICO EM CADINHO DE ALUMINA FECHADO HERMETICAMENTE COM RAZÃO DE AQUECIMENTO $10^\circ\text{C}/\text{MIN}$, VAZÃO DE $50 \text{ mL}/\text{MIN}$ SOB ATMOSFERA DE GÁS NITROGÊNIO EM TRÊS CICLOS DE AQUECIMENTO E RESFRIAMENTO..... D

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. ENERGIAS DE LIGAÇÕES QUÍMICAS.....	6
TABELA 2. CLASSES DE MATERIAIS COM BASE NAS CURVAS CARACTERÍSTICAS DE TENSÃO-DEFORMAÇÃO. ADAPTADO DE BRADY (2017, P.198).....	25
TABELA 3. GRAU DE CRISTALINIDADE DAS AMOSTRAS.....	31
TABELA 4. TIPOS DE CADINHO E SUAS RESPECTIVAS TEMPERATURAS E PRESSÕES DE TRABALHO.	52
TABELA 5. DADOS DO ENSAIO DE OIT DINÂMICO E OIT ISOTÉRMICO PARA AS AMOSTRAS DE XLPE E EPR DAS AMOSTRAS 0, 6, 7 E 9.....	82

LISTA DE SIGLAS E ABREVIações

- C_p – Capacidade Calorífica à pressão constante
- C_v – Capacidade Calorífica a volume constante
- CATP – Condições Ambientais de Temperatura e Pressão
- DSC – *Differential Scanning Calorimetry* (Calorimetria Exploratória Diferencial)
- DTA – *Differential Thermogravimetric Analysis* (Análise Termogravimétrica Diferencial)
- h – Constante de Planck
- H – Entalpia
- HDPE – *High Density Polyethylene* (Polietileno de Alta Densidade)
- J – Joule
- LLDPE – *Linear Low-Density Polyethylene* (Polietileno Linear de Baixa Densidade)
- MPa – Mega Pascal
- N – Constante de Avogrado
- OIT – *Oxidation Induction Time* (Tempo de Indução Oxidativa)
- OITD – *Oxidation Induction Time Dynamic* (Tempo de Indução Oxidativa Dinâmica)
- P – Pressão
- PA6 – Poliamida
- PE – Poli(etileno)
- PET – Poli(Tereftalato de Etileno)
- PTFE – Poli(tetrafluoroetileno)
- PVC – *Poly(vinyl Chloride)* (Poli(Cloreto de Vinila))
- PVAc – *Poly(vinyl Acetate)* Poli(Acetato de Vinila)
- Q – Calor
- S – Entropia
- T – Temperatura
- T_g – Temperatura de Transição Vítrea
- TGA – *Thermogravimetric Analysis* (Análise Termogravimétrica)
- U – Energia Interna
- V – Volume
- W – Trabalho

CONTEÚDO

1. INTRODUÇÃO	1
2. DEGRADAÇÃO DE POLÍMEROS	4
2.1 O EFEITO DO GRAU DE CRISTALINIDADE	4
2.2 TIPOS DE REAÇÃO DE DEGRADAÇÃO	5
2.2.1 CISÃO DE CADEIAS E RETICULAÇÃO	7
2.2.2 DEGRADAÇÃO SEM CISÃO	10
2.2.3 AUTO OXIDAÇÃO	13
2.2.4 DESPOLIMERIZAÇÃO	15
2.3 AGENTES DE INICIAÇÃO DAS REAÇÕES DE DEGRADAÇÃO	16
2.3.1 INICIAÇÃO TÉRMICA	17
2.3.2 INICIAÇÃO FOTOQUÍMICA	18
2.3.3 RADIAÇÃO DE ALTA ENERGIA	21
3. EFEITOS DA DEGRADAÇÃO NAS PROPRIEDADES DOS POLÍMEROS.....	22
3.1 EFEITO DA MASSA MOLAR	22
3.1.1 VISCOSIDADE	22
3.1.2 PROPRIEDADES MECÂNICAS E TERMOPLÁSTICAS	23
3.1.3 FORÇA MECÂNICA EM FILMES	23
3.1.4 TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA	25
3.2 PERFIL DE DEGRADAÇÃO DOS POLÍMEROS	26
3.2.1 POLIETILENO	26
3.2.2 POLIPROPILENO	29
3.2.3 POLITEREFTALATO DE ETILENO	33
3.2.4 POLICLORETO DE VINILA	35
3.2.5 POLIESTIRENO	38
4. ANÁLISES TÉRMICAS.....	40
4.1 TEMPERATURA	41
4.2 CALOR	41
4.3 ENTALPIA	43
4.4 CAPACIDADE CALORÍFICA	43
4.5 TRANSIÇÃO DE FASE	44
4.5.1 FUSÃO	44
4.5.2 TEMPERATURA DE CRISTALIZAÇÃO	45
4.6 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL	45
4.6.1 DSC DE FLUXO DE CALOR	45
4.6.2 DSC DE COMPENSAÇÃO DE POTÊNCIA	48
4.6.3 PARÂMETROS DE ANÁLISE	49
4.6.4 TEMPO DE INDUÇÃO OXIDATIVA	53

4.6.5 TEMPO DE INDUÇÃO OXIDATIVA DINÂMICO	55
4.7 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	55
4.7.1 FATORES QUE AFETAM AS CURVAS DE TG	56
4.8 EXEMPLOS	57
4.9 INTERPRETAÇÃO DAS CURVAS	65
5. ESTUDO DE CASO I	75
6. ESTUDO DE CASO II	79
7. CONSIDERAÇÕES FINAIS	83
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	84
APÊNDICE A	A

1. INTRODUÇÃO

A etimologia do termo polímero se origina do grego a partir de dois termos: *poli*, que significa muitos e *meros*, que pode ser traduzido como partes, frações, unidades. Na química, se define por polímeros, as macromoléculas formadas pela repetição de unidades menores iguais. Este processo resulta em grandes moléculas com massas molares da ordem de centenas de milhares de unidades de massa atômica. Quanto à nomenclatura, os polímeros são identificados com base no nome químico do monômero utilizado para sintetizá-lo. Por exemplo, para o poli(etileno), o etileno ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$) é o monômero e a unidade repetitiva polimérica, isto é, o mero, é representado como $[\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2]_n$.

Dentre a vasta gama de formas de classificação dos polímeros, uma bastante útil é categorizá-los por estrutura como homopolímeros ou copolímeros. Neste primeiro grupo, os polímeros são compostos pelo mesmo tipo de mero, enquanto os copolímeros possuem dois ou mais unidades repetitivas diferentes. Ainda é possível, dentro de cada grupo, dividi-los entre lineares e ramificados. Os lineares se diferenciam quimicamente dos ramificados como polímeros que possuem apenas átomos de carbono secundários, enquanto que os ramificados contêm em sua cadeia principal, carbonos terciários. A ramificação em um homopolímero difere quimicamente daquela presente em um copolímero. Para este último, a ramificação tem natureza química alternativa à da cadeia principal, já para o homopolímero ramificado, a composição química das cadeias laterais e da cadeia principal é idêntica. Ainda nesse sentido, o grupo dos homopolímeros lineares divide-se de acordo com a configuração estereoquímica. Denomina-se a conformação na qual os substituintes encontram-se na mesma posição ao longo da cadeia polimérica por isotática. Já o termo sindiotático, se refere à organização onde a posição dos substituintes se dispõe alternadamente e, por fim, atática, em que os substituintes se arranjam sem padrão.

Alternativamente, categorizam-se os polímeros com base nas suas propriedades em três grandes grupos: termoplásticos, termofixos e elastômeros. Compostos por moléculas lineares ou ramificadas não reticuladas unidas por emaranhamento e forças intermoleculares de Van Der Waals, os termoplásticos possuem a propriedade de serem moldáveis por aquecimento. Por isso, é possível recicla-los. Taxas de resfriamento adequadas aplicadas ao material aquecido dão mobilidade às cadeias poliméricas para se organizarem e formarem fases cristalinas.

Isto é, as taxas de aquecimento controlam a mobilidade das cadeias poliméricas. Eles também são solúveis em determinados solventes, o que permite produzir filmes a partir destes materiais. Já os termofixos são altamente reticulados, isto é, contêm muitas ligações entre as cadeias poliméricas principais. Em outras palavras, possuem várias ligações cruzadas. Assim, não podem ser fundidos sob aquecimento e degradam em altas temperaturas. Geralmente são rígidos e não podem ser moldados ou dissolvidos. Por fim, os elastômeros são materiais que apresentam poucas ligações cruzadas. Por serem elásticos, suportam grandes deformações quando aplicada uma força e, uma vez cessada, retornam ao seu estado de repouso. Se submetidos ao resfriamento, tornam-se quebradiços. No entanto, ao aquecê-los, elastômeros não fundem ou escorrem por causa das ligações cruzadas.

O tipo de polímero e de polimerização influenciarão na estabilidade do material e, conseqüentemente, a sua propensão a reações de degradação. Interpreta-se como degradação qualquer reação química que altere a qualidade de interesse de um material. Por sua vez, a qualidade de interesse se traduz como a característica de interesse para a aplicação desejada. Assim, a degradação de um polímero resulta do tipo de reação química que ocorre no começo e durante o processo e o mecanismo destas reações, por exemplo, se é um processo térmico, fotoquímico, mecânico ou radiação de alta energia. Contudo, é bastante difícil particularizar as causas da degradação dos polímeros, uma vez que mais de uma forma de degradação pode acontecer simultaneamente.

Diante deste cenário, um caminho para avaliar os efeitos da degradação sobre as propriedades físico-químicas dos polímeros é através de Análises Térmicas (AT). Este termo abrange uma gama de técnicas as quais avaliam e correlacionam as mudanças nas propriedades físicas de uma substância ou material em função da variação do tempo e da variação controlada de temperatura em comparação a uma referência, o que permite determinar certas propriedades físicas e químicas do material para determinar suas possíveis aplicações, armazenamento e transporte. Para este trabalho, o foco será em análises de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), que monitora o fluxo de calor através da amostra ao longo do tempo e da temperatura. Com a DSC é possível determinar a Temperatura de Transição Vítrea (T_g), Temperatura de Fusão Cristalina (T_m) e Temperatura de Cristalização (T_c), a entalpia de fusão (ΔH_f), grau de cristalinidade (X_c), calor específico, transição de fase, cura, cinética de cristalização. E a Análise Termogravimétrica (TGA), que relaciona a

variação de massa em uma amostra sob atmosfera controlada; investiga o perfil de decomposição térmica do material. Com a TGA, podemos estudar a estabilidade térmica da amostra, decomposição térmica, teor de umidade, pirólise de algumas substâncias. Além de serem utilizadas para determinar as propriedades dos materiais, aplicam-se as AT para caracterização e planejamento da produção dos materiais e para estimar seus tempos de vida-útil, como em uma análise de Tempo de Indução Oxidativa (OIT) feita em um equipamento de DSC.

2. DEGRADAÇÃO DE POLÍMEROS

Conforme introduzido, a conotação do termo degradação se estabelece como a perda da qualidade de interesse do material quando sujeito a eventos que promovam reações de transformação. Posto isto, convém definir algumas das possíveis reações de transformação às quais estes materiais estão suscetíveis, bem como algumas das propriedades dos polímeros e os fatores associados.

2.1 O EFEITO DO GRAU DE CRISTALINIDADE

Ao contrário de outros materiais como metais, sais inorgânicos ou moléculas de baixa massa molar, polímeros podem formar sólidos semicristalinos, ou seja, possuem uma fase cristalina, na forma de esferulitos ou lamelas, e uma fase amorfa. A razão entre a estequiometria de ambas as fases determina o conceito de grau de cristalinidade. O grau de cristalinidade determina propriedades físicas como módulo elástico, coeficiente de estresse, resistência ao impacto e contra agentes químicos e propriedades de barreira tal qual permeação a gás e luz, por exemplo (Kong & Hay, 2002, p.1).

Em um ensaio de tração com um corpo de prova feito de poli(propileno), o corpo de prova é esticado de tal maneira a criar uma região opaca branca, produto do alinhamento das cadeias poliméricas do material. Este aumento no ordenamento molecular origina uma área com uma fase cristalina mais rígida. Nota-se neste exemplo que, para o poli(propileno), o grau de cristalinidade deste material é diretamente proporcional à rigidez. Para além, surge um outro ponto relevante a se discutir: o aumento da opacidade. Segundo De Paoli (2008, p. 15), a maior transparência do material facilita o mecanismo de degradabilidade fotoquímica do polímero. Desta forma, quanto maior a opacidade do material, menor será o efeito degradação por luz.

O grau de cristalinidade de um polímero influencia direta e proporcionalmente a suscetibilidade do material à degradação por mecanismos de oxidação. Embora este tipo de reação se concentre na superfície do polímero, em menor escala, o interior do material também oxida. Por sua vez, para que as camadas internas oxidem, elas precisam ser permeáveis ao gás para haver difusão através do material e que o oxigênio reaja com sítios mais reativos. Por via de regra, polímeros com maior grau de cristalinidade são menos vulneráveis à degradação por oxidação, já que o coeficiente de difusão de gases é maior na fase amorfa dos polímeros em comparação

à fase cristalina. Com respeito à difusão de líquidos, há três fatores predominantes regentes para este fenômeno físico: a natureza do líquido e do polímero e o volume livre. Conforme descrito por Auras (2007, p.9), conceitua-se volume livre como uma propriedade intrínseca à matriz polimérica gerada pelas vacâncias entre o emaranhamento das cadeias poliméricas. Esta propriedade governa os fenômenos de absorção e difusão das moléculas em um polímero. Assim, fica claro que o grau de cristalinidade exerce influência sobre a difusão de líquidos, já que esta propriedade impacta o teor de volume livre na massa polimérica; quanto maior o grau de organização, menores serão as vacâncias entre as cadeias poliméricas, portanto, menor a difusão de líquidos.

2.2 TIPOS DE REAÇÃO DE DEGRADAÇÃO

Assim como classificamos os polímeros para compreender melhor algumas de suas propriedades, para um entendimento mais claro e amplo de como se procede a degradação em sistemas poliméricos, é bastante útil agrupar os mecanismos de degradação em (1) tipos de reações químicas que podem ocorrer no início e durante a deterioração e (2) os processos de iniciação destas reações. No que se refere aos tipos, podemos citar alguns exemplos como a degradação por cisão das ligações na cadeia principal ou em grupos laterais, reticulação, eliminação ou substituição de cadeias laterais, reações intramoleculares, auto-oxidação e despolimerização. Relativo aos mecanismos de iniciação destas reações, temos reações iniciadas térmica, fotoquímica e mecanicamente, bem como reações provocadas por radiação de alta energia e reações químicas (de Paoli, 2008, p.26).

Todavia, independentemente do tipo ou forma de degradação sofrida pelo material, a primeira etapa, invariavelmente, consiste na clivagem de uma ligação química covalente, seja na cadeia principal ou lateral. Esta quebra pode acontecer homo ou heteroliticamente. Em outras palavras, a ligação covalente pode ser rompida mantendo um elétron para cada uma das partes, ou seja, uma quebra homolítica, ou, contrariamente, apenas uma das partes mantém o par de elétrons para si resultando em uma quebra heterolítica. No primeiro caso (Fig.1), forma-se um radical livre que, por definição, é uma espécie reativa com um elétron desemparelhado. Já a segunda situação (Fig.2) são produzidos íons. A molécula que retém os pares de elétrons se torna negativamente carregada; um ânion, e a que cede, positivamente carregada, transforma-se em um cátion. Na maioria dos casos, estas clivagens acontecem

homoliticamente e os radicais livres gerados são responsáveis pelo processo de propagação do processo (de Paoli, 2008, p.27).

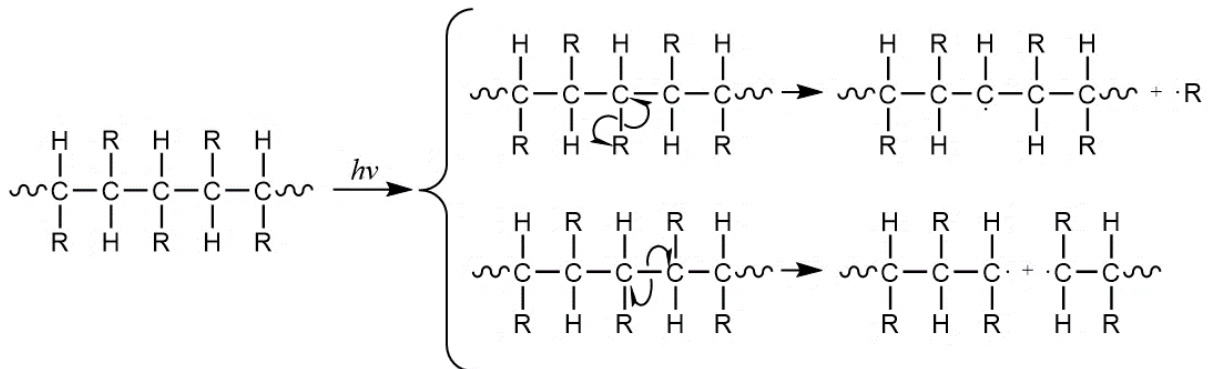


Figura 1. Quebra homolítica (meia seta) na cadeia lateral e na cadeia polimérica. R = substituinte.

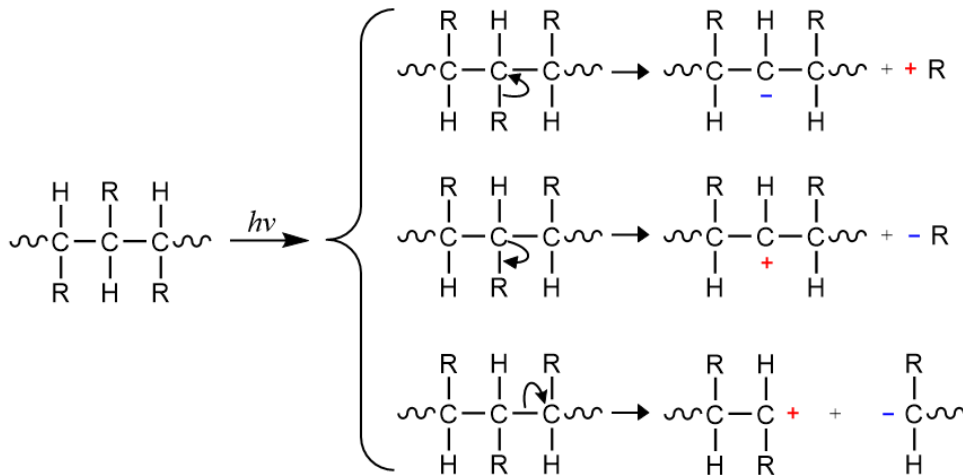


Figura 2. Quebra heterolítica (seta cheia) na cadeia lateral e na cadeia polimérica. R = substituinte.

O surgimento destas espécies químicas requer energia maior do que a energia de ligação a ser clivada e é um processo multifatorial que abrange inúmeros agentes como calor, luz, agentes químicos ou biológicos, tensão mecânica e radiação de alta energia, por exemplo. É apresentado na Tabela 1, algumas das ligações covalentes mais comuns presentes em polímeros e os seus respectivos valores de energia de ligação (de Paoli, 2008, p.26).

Tabela 1. Energias de ligações químicas (de Paoli, 2008, p.26).

Ligação	Energia (kJ/mol)
C-C	347
C-Cl	340
C-F	486
^a C-H	431
C-O	358
O-CO	460
C=O	745

a. Informação referente ao carbono primário. A energia de ligação C-H em um carbono secundário é de 411 kJ/mol e terciário é de 404 kJ/mol.

A energia de ligação é influenciada por vários fatores. Alguns deles como, por exemplo, a conformação assumida pela cadeia polimérica, se houver, pelo tipo de ramificação, grau de cristalinidade e taticidade (se é sindio-, iso- ou atático). Por sua vez, as energias de ligação indicam com qual facilidade se dá a degradação do polímero via um determinado mecanismo ou outro ou mais de um combinados (De Paoli, 2008, p. 26).

2.2.1 CISÃO DE CADEIAS E RETICULAÇÃO

Destacam-se dentre os processos que desencadeiam a cisão em um polímero, a cisão por luz, chamada de fotólise, por radiação de alta energia, nomeada como radiólise, a provocada por efeito térmico, a termólise ou por esforço mecânico, o cisalhamento. A cisão também pode acontecer durante as etapas de síntese.

Para prosseguir com as definições de foto e radiólise, convém descrever o básico sobre o espectro de ondas eletromagnéticas. A luz, muitas vezes referida como radiação eletromagnética, por possuir características de onda e partícula, tem o seu comportamento descrito em termos de comprimento de onda, λ , e frequência, ν , as quais são diretamente proporcionais entre si. Por definição, uma onda é a distância entre dois vales ou dois picos enquanto a frequência é a quantidade de ondas que passam em um dado ponto por segundo. Assim como para qualquer onda, a velocidade da luz é igual ao produto da sua frequência pelo seu comprimento de onda, isto é, $c = \lambda\nu$. O fato de a velocidade da luz ser constante nos permite estabelecer uma relação entre o comprimento de onda e a frequência em termos de energia. Representada pelo símbolo h , a constante de proporcionalidade entre estes dois parâmetros, a Constante de Planck, permite calcular a energia contida em uma onda para uma dada frequência (Ball, 2007).

$$E = hc\lambda^{-1}$$

A partir desta equação, nota-se que o comprimento de onda é inversamente proporcional a sua energia; quanto maior o comprimento de onda, menos energética é a radiação emitida. Este conceito concebe o espectro eletromagnético. Embora não possua limites inferior e superior precisos, o espectro eletromagnético abrange desde raios gama com λ da ordem de 10^{-14} m até radiação de radiofrequência com λ da ordem de 10^8 m conforme exibido na Figura 3 (Pitts & Kleinstein, 1993, p. 87-89).

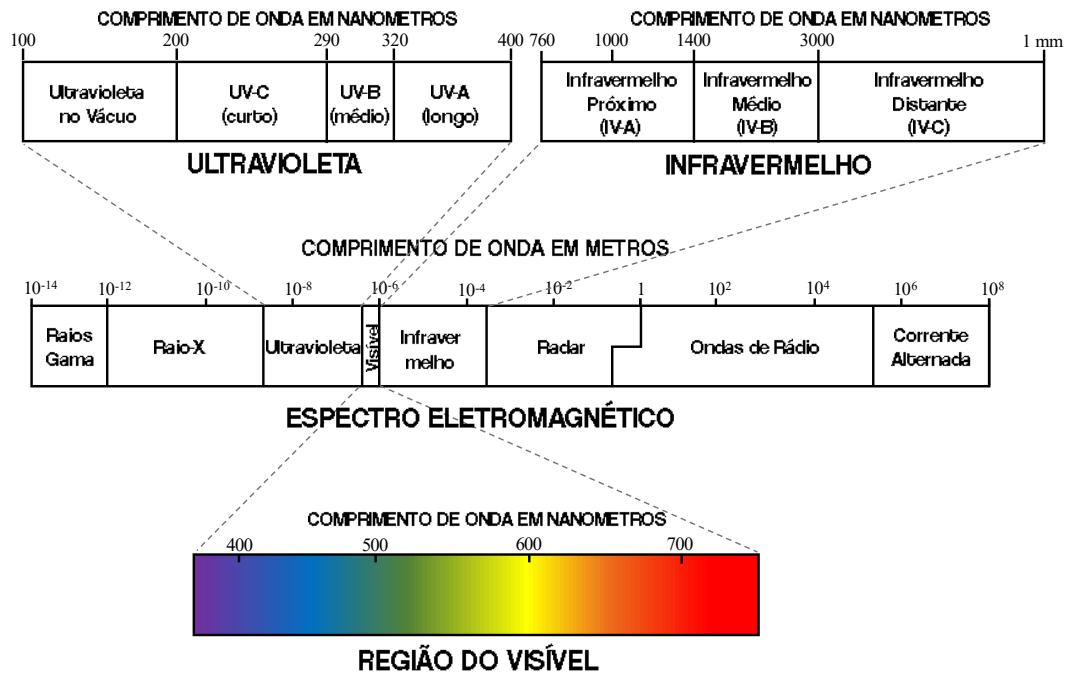


Figura 3. Espectro eletromagnético. Em detalhes, as faixas da região do Ultravioleta e da região do Infravermelho. Adaptado de Pitts & Kleinstein, 1993.

Quando uma radiação contínua atravessa um material, parte da radiação pode ser absorvida. Caso ocorra, a radiação residual produz um espectro com lacunas, designado espectro de absorção. Como resultado da energia absorvida, os átomos ou moléculas alteram de um estado de menor energia, o estado fundamental, para um estado de alta energia, o estado excitado. Este fenômeno é quantizado. Quantização possui o sentido de uma quantidade dividida em partes menores inteiras. O que quer dizer que as transições ocorrem entre um estado e outro bem definidos. A radiação eletromagnética absorvida possui energia igual à diferença de energia entre o estado excitado e o estado fundamental. Estas transições podem ocorrer entre níveis rotacionais e vibracionais, como em radiações de menor energia, tal qual as da região de infravermelho, ou entre níveis eletrônicos, como é o caso das radiações de maior energia, assim como a radiação ultravioleta. Quando uma molécula absorve energia, um elétron é promovido de um orbital ocupado para um desocupado. Geralmente, as transições deste tipo mais prováveis ocorrem entre o orbital HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) para o LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*). Se possuírem mesma energia, ao se aproximarem, dois orbitais formam uma nova ligação química (Pavia et al., 2013, p. 577).

Seguindo com a definição dos mecanismos de degradação envolvendo luz, sucintamente, a fotólise consiste no rompimento de uma ligação química via reação

fotoquímica mediante a absorção de luz equivalente à energia de uma transição eletrônica; o elétron é promovido a um novo nível eletrônico e a ligação química se rompe. A radiólise, por sua vez, corresponde ao mecanismo de clivagem de uma ligação química provocado por radiação de alta energia. Diferentemente da fotólise, a radiólise é inespecífica e acontece aleatoriamente. Como estas radiações possuem altíssima energia, quase qualquer ligação se torna vulnerável e passível de interação. Neste caso, quebras são heterolíticas e, além de íons, podem produzir íons radicais (Lu et al., 2018, p.203).

Se a clivagem da ligação for originada por efeito térmico, temos um mecanismo de degradação por termólise. Sendo o calor uma onda mecânica, ou seja, exige um meio condutor, a maneira como ele se propaga ao longo do material influencia na intensidade do fenômeno (de Paoli, 2008, p.26).

Esforços de cisalhamento que originam processos deletérios para as ligações químicas do polímero são chamados de mecanólise. Eles acontecem quando o material é submetido a um esforço mecânico.

A respeito de cisão durante a fase de síntese destes materiais, para polímeros como poliolefinas obtidos por reações de polimerização por adição, a quebra das ligações químicas geralmente é do tipo C-C na cadeia principal e provocam a redução da massa molar. Em sínteses de poliamidas, poliésteres ou policarbonatos que ocorrem por reações de condensação, o fenômeno que produz a quebra de ligação é chamado de hidrólise, um mecanismo de reação de adição entre uma molécula de água e um grupo químico polar como uma carbonila (-C=O), uma carboxila (-O-(C=O)) ou uma amida (-N-C=O) seja via enzimática ou um processo químico comum. O pH do meio interfere na cinética da reação (De Paoli, 2008, p.27). Meios ácidos ou básicos aceleram este tipo de reação, porque diminuem a densidade eletrônica sobre o átomo de carbono do grupo em questão. Em meio ácido, o oxigênio ligado em dupla com o carbono é protonado, tornando-o mais eletronegativo, acarretando o aumento de densidade eletrônica sobre o carbono. Isso produz um “carbono ativado” mais suscetível a um ataque nucleofílico, neste caso, da água. Em meio básico, uma base suficientemente forte reage com o carbono por uma adição nucleofílica regenerando o material de partida (Clayden, Greeves e Warren, 2012).

Como exemplifica De Paoli (2008, p. 28), uma cisão em poliolefina ou ocorre na ligação C-C da cadeia principal ou da cadeia lateral. Quando ocorre na cadeia principal, formam-se macro radicais alquila que se recombinarão, seja intra- ou

intermolecularmente com outro radical, ou se difundirão na massa polimérica acarretando a redução considerável da massa molar média do polímero. Este último caso decorre em função da temperatura do material, seu estado físico e do grau de cristalinidade. Se houver a quebra de ligação C-C na cadeia lateral, será produzido um macro radical alquila presente em um carbono secundário e um radical de massa molar menor que se difundirá em meio a massa polimérica. Por ser muito pequeno raramente haverá uma recombinação o que favorece a reação de propagação, isto é, o radical ao se chocar com uma molécula neutra, reage produzindo mais radicais. Quando estes macroradicaís reagem, uma nova ligação química é formada entre as cadeias poliméricas. O nome deste processo é reticulação e está representado na Figura 4. A reticulação aumenta a massa molar média do polímero e, se numerosas, reduzem a mobilidade das cadeias poliméricas aumentando a rigidez do material.

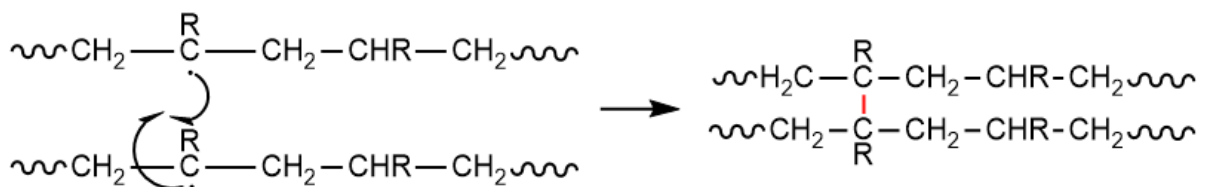


Figura 4. Mecanismo de recombinação de dois macro radicais alquila formando uma ligação cruzada entre as cadeias poliméricas principais. R pode ser um substituinte, uma cadeia lateral ou um átomo de hidrogênio.

O fato de a ligação C-H em um carbono terciário ser mais lábil em comparação ao mesmo tipo de ligação em um carbono secundário implica a formação de um número maior de cisões deste tipo nestes pontos da cadeia polimérica. Com isso, infere-se que polímeros ramificados são mais vulneráveis a esta forma de degradação.

2.2.2 DEGRADAÇÃO SEM CISÃO

Em degradação sem cisão, há degradação por rompimento da ligação química entre a cadeia principal e um substituinte, seguida da quebra de uma ligação C-H e a formação de uma insaturação C=C. O mecanismo é nomeado reação de eliminação e é auto catalítico. Ao contrário do que ocorre em uma degradação por cisão, não há redução da massa molar média do polímero, contudo observa-se mudanças notáveis nas propriedades físico-químicas como, por exemplo, o aparecimento de cor.

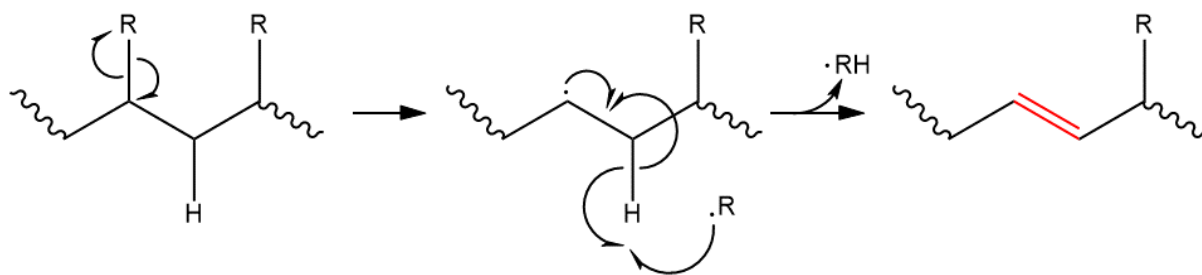


Figura 5. Mecanismo de reação de eliminação.

Para entendermos este fenômeno, precisamos retomar a discussão sobre transições eletrônicas. Por via de regra, os orbitais moleculares ocupados de mais baixa energia são os orbitais da ligação sigma, σ , a ligação simples C-C. Os orbitais pi, π , aqueles presentes em ligações duplas C=C, se encontram em um nível energético maior e os orbitais com pares de elétrons não ligados, n , são ainda mais energéticos. Por fim, os orbitais desocupados, os antiligantes (π^* e σ^*), são os mais energéticos. Vide Figura 6. A cor do material se relaciona diretamente com a intensidade da radiação absorvida que, por sua vez, depende do tipo de transição eletrônica ocorrida. Transições eletrônicas muito energéticas, produzem radiações com comprimentos de onda muito pequenos e, conseqüentemente, fora da região do visível do espectro eletromagnético. Além disso, antes que a molécula absorva a energia necessária para este tipo de transição ocorrer, uma outra que necessite de menos energia, se for permitida, ocorrerá. As transições do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ necessitam de menos energia para excitar um elétron do que uma do tipo $\sigma \rightarrow \sigma^*$ e são permitidas, segundo os critérios de seleção (Miessler et al., 2014, p. 414). Note que, embora as transições $n \rightarrow \pi^*$, requeiram menos energia, elas são proibidas pelos critérios de seleção (Pavia et al., 2013, p. 578). Note que o termo “proibido” possui conotação diferente da usual. Estas transições ocorrem, mas em menor intensidade e com menor probabilidade, por isso, dificilmente observadas (Young & Lovell, 2011, p. 348). Posto isto, fica claro que, ao aumentarmos o número de insaturações, radiações de comprimentos de onda cada vez maiores serão mais facilmente absorvidas. À medida que o mecanismo de eliminação acontece, mais e mais insaturações são formadas. Quando as duplas ligações ocorrem alternadas com uma ligação simples repetidas vezes, dizemos que as insaturações são conjugadas e a excitação dos elétrons é facilitada. Quanto mais numerosa for a conjugação, maior serão os comprimentos de onda absorvidos. Assim, quando ocorrer a absorção de radiação de comprimentos de onda da região do visível, o material apresentará cor (Pavia et al., 2013, p. 577-580).

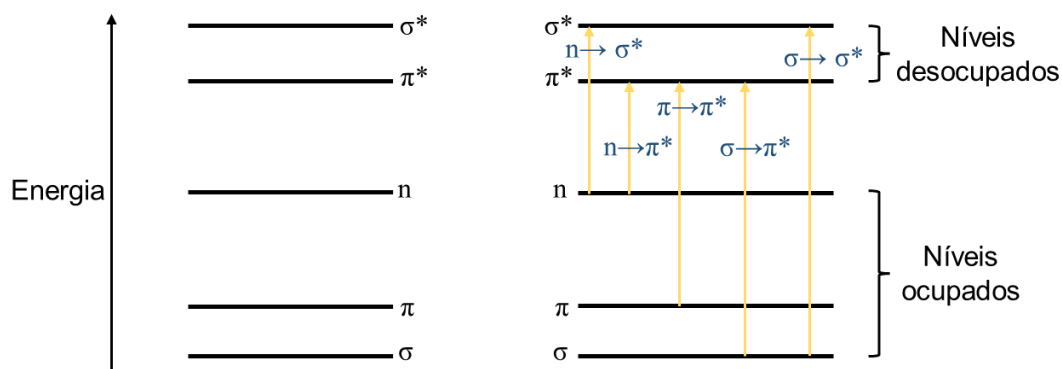


Figura 6. Níveis eletrônicos de energia e as transições.

A partir de quatro conjugações, notam-se absorções na região do ultravioleta e, acima de oito, na região do visível causando mudança de cor amarelada para vermelho (De Paoli, 2008, p.32 e Pielichowski et al., 2022, p.9). Este efeito é chamado de batocromismo, quando há mudança de absorção para comprimentos de onda mais longos ou de menor energia (Pavia et al., 2013, p. 585).

Retomando a discussão sobre degradação sem cisão por mecanismo de eliminação, este tipo de degradação é mais comum para o poli(cloreto de vinila), o PVC. Durante o processo, a degradação gera cloreto de hidrogênio, HCl gasoso, que catalisa o processo de degradação. Note que a ligação C-Cl é mais fraca do que uma ligação C-C (vide Tabela 1) o que favorece quebras homolíticas. O radical cloro formado, por sua vez, abstrai um hidrogênio, produzindo o HCl e um macro radical alquila adjacente à outra ligação C-Cl. Um rearranjo nesta molécula produz um novo radical cloro, que se propaga, e uma insaturação. O mecanismo está ilustrado na Figura 7 (Pielichowski et al., 2022, p.9).

Assim como para o PVC, o poli(acetato de vinila), o PVAc, degrada pelo mesmo mecanismo. A diferença é que o produto de degradação é o ácido acético que impulsiona a degradação por hidrólise.

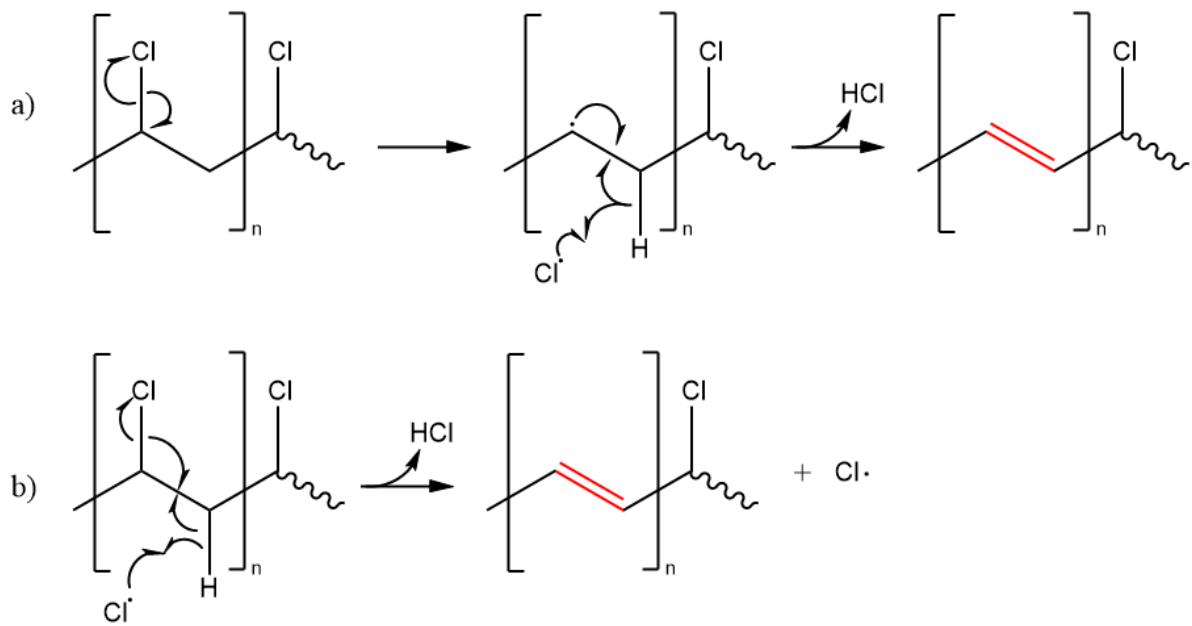


Figura 7. a) Mecanismo de reação de eliminação para o PVC e b) a propagação auto catalítica.

2.2.3 AUTO OXIDAÇÃO

Essencialmente, reações químicas tratam-se do fluxo de elétrons entre espécies com maior densidade eletrônica para espécies com menor densidade eletrônica e da configuração eletrônica dos reagentes. O termo “densidade eletrônica” refere-se à maior probabilidade de se encontrar um elétron em uma região do espaço. No caso de ligações químicas, estas regiões são os orbitais moleculares. Conforme ilustrado na Figura 8, observa-se que o oxigênio molecular é composto por dois átomos de oxigênio ligados entre si por uma dupla ligação, representadas por σ_{2s} e σ_{2p_z} , e, em adição, possuem mais dois pares de elétrons presentes em orbitais p não ligantes. Entretanto, embora o O_2 possua uma alta densidade eletrônica, esta característica por si só é insuficiente para explicar sua reatividade. Para este fim, devemos analisar a configuração eletrônica. Note que, ao realizar a distribuição dos elétrons ao longo dos orbitais moleculares, devemos nos atentar ao princípio de construção o qual enuncia que, para orbitais anti-ligantes, a distribuição dos elétrons deve ser feita em orbitais distintos a fim de minimizar a energia do sistema formado.

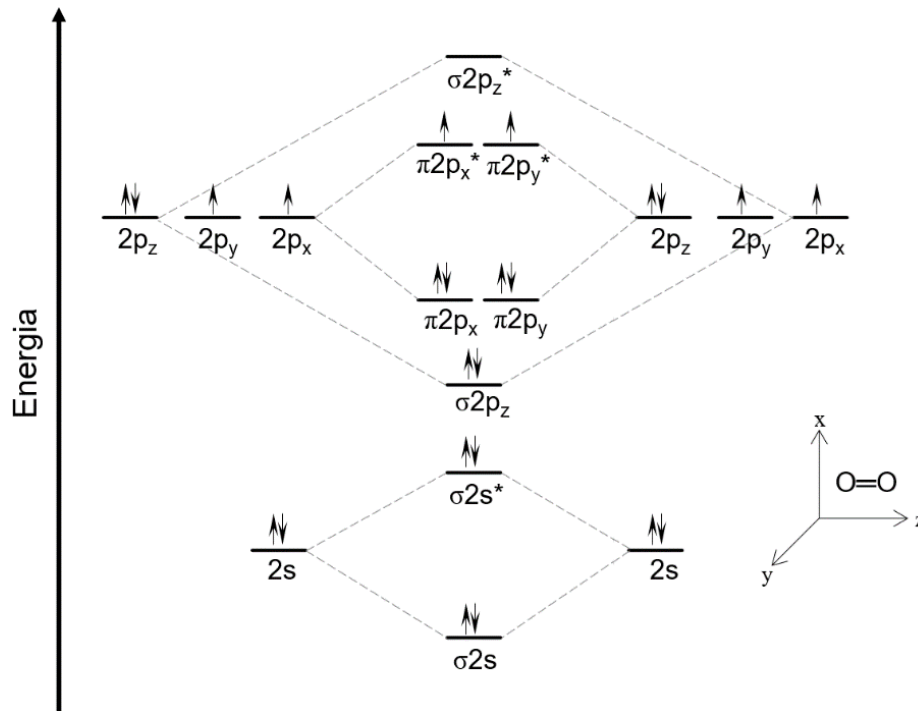


Figura 8. Diagrama de Orbital Molecular do oxigênio.

Em razão destes dois elétrons desemparelhados, o oxigênio molecular existe no estado triplete (discutido mais adiante), é paramagnético e é descrito na literatura como um birradical. Em virtude destas características, o oxigênio é altamente reativo (Vohlídal, 2021, p.215). Por causa disto, o oxigênio prontamente reage com radicais livres presentes no meio, produzindo radicais peroxila ($\text{ROO}\cdot$). Ao reagir com um polímero, este radical forma um peróxido (ROOR , $\text{R} = \text{H}$ ou substituinte) e um macro radical alquila. Peróxidos possuem energia de ligação O-O baixíssima e podem se decompor à temperatura ambiente, como é o caso de hidroperóxidos (ROOH). Sua decomposição gera um radical alcóxido ($\text{RO}\cdot$) e um radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) que, ao reagir com outra cadeia polimérica, auto catalisa o processo produzindo água e outro macro radical alquila. Na degradação oxidativa, as macromoléculas são, em sua maioria, clivadas pelos processos de β -cisão em fragmentos com grupos terminais de aldeído, cetona e vinil. Outros grupos abundantes nos produtos de degradação são os grupos hidroxila formados por reações de transferência radicalar. Assim, para que a auto oxidação de um polímero ocorra, além da presença de oxigênio, precisa haver uma clivagem homolítica na cadeia polimérica. O ciclo auto catalítico que representa o processo de auto oxidação de polímeros está representado na Figura 9. Polímeros com insaturações ao longo da cadeia principal degradam por este tipo de mecanismo ao reagirem com o oxigênio (De Paoli, 2008, p. 34-37 e Vohlídal, 2021, p.215-216).

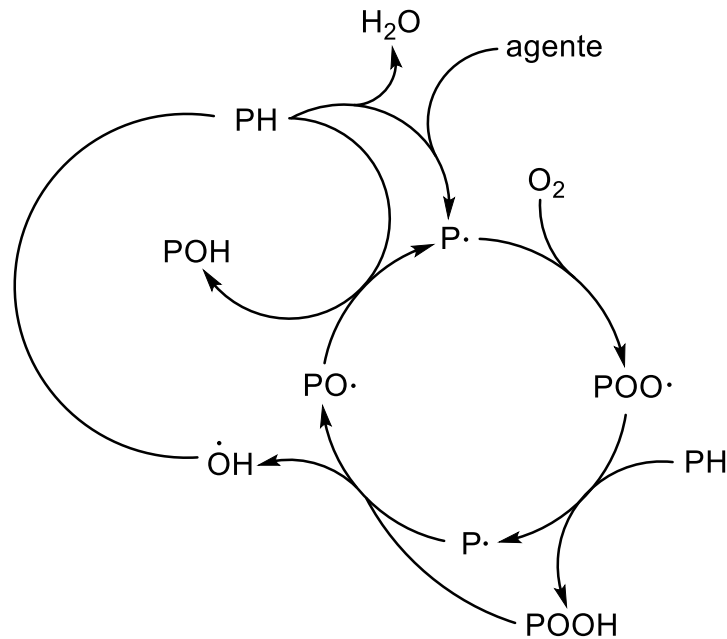


Figura 9. Ciclo auto catalítico da auto oxidação em poliolefinas. PH = Polímero e P ponto um macro radical alquila. “Agente” refere-se a fatores externos que iniciem a clivagem homolítica no polímero.

2.2.4 DESPOLIMERIZAÇÃO

O nome deste mecanismo de degradação é bastante autoexplicativo. Realizando o trajeto oposto à polimerização, a despolimerização de um polímero possui alto rendimento em monômero provocado por cisões aleatórias de ligações entre átomos de carbono à altas temperaturas com o material em estado fundido. Assim como os demais mecanismos discutidos até aqui, este também envolve a formação de macro radicais, é um processo auto catalítico e procede da mesma maneira que os demais em questão de reação. Alguns polímeros como o poli(metilmetacrilato) (PMMA) e o poli(estireno) (PS) comumente degradam por este processo e em temperaturas superiores à 250°C (De Paoli, 2008, p. 37 e Pielichowski et al., 2022, p.10).

Quando duas extremidades com meros iguais se condensam na cadeia polimérica, temos um defeito de polimerização denotado por polimerização tipo “cabeça-cabeça”. Este defeito viabiliza a cisão da cadeia, por causa de efeitos estereoquímicos e/ou eletrônicos. Para o caso do PS, um polímero monossustituído, a iniciação da reação pode ocorrer na extremidade da cadeia que houver uma insaturação. Como visto anteriormente, as instaurações podem conjugar e o efeito da ressonância, reduz a energia das ligações C–C adjacentes.

As chances de um polímero degradar por este mecanismo são diretamente proporcionais à estabilidade do macro radical formado. A despolimerização ocorre

preferencialmente em polímeros cuja cisão na cadeia polimérica gere radicais estáveis. Do contrário, o mecanismo de degradação por auto oxidação é favorecido. Na presença de substituintes aromáticos na cadeia lateral aumentam a labilidade da ligação saturada adjacente e estabilizam o radical formado por efeito de ressonância. O efeito de ressonância é a deslocalização de uma carga ou elétron desemparelhado pelos orbitais moleculares. Este efeito reduz a energia da molécula, porque há uma diminuição da repulsão entre os demais elétrons. O volume e a eletronegatividade do substituinte interferem na estabilidade do radical. Radicais com substituintes volumosos terão menor probabilidade de colidir com a orientação adequada para reagir enquanto radicais pouco volumosos podem se aproximar mais facilmente. Substituintes retiradores de densidade eletrônica, isto é, bastante eletronegativos podem deixar este elétron desemparelhado menos disponível para reagir ao passo que substituintes doadores de densidade eletrônica melhoram a disponibilidade deste elétron desemparelhado, por causa da repulsão eletrônica.

Formados radicais estáveis, a propagação se inicia. Se houver oxigênio, a oxidação pode ocorrer paralelamente à despolimerização e o que determinará a prevalência de uma sobre a outra será a cinética das reações individualmente. Além disso, a espessura do material e o coeficiente de difusão do oxigênio são determinantes. Para meios anaeróbicos, acontece a recombinação dos radicais.

Para poliamidas, uma reação semelhante à despolimerização ocorre com a formação de produtos cíclicos. Semelhante, porque não há formação dos monômeros iniciais e sim um produto cíclico que se difunde para o ambiente e volatiliza. Apesar disso, o mecanismo procede igualmente. Algo parecido acontece com a poli(acrilonitrila) (PAN), quando submetida à altas temperaturas. Estes processos são nomeados como *back biting reaction* por se tratarem de uma reação intramolecular.

2.3 AGENTES DE INICIAÇÃO DAS REAÇÕES DE DEGRADAÇÃO

A iniciação dos mecanismos de degradação em materiais poliméricos exige exposição do polímero a agentes degradantes. Exposições estas amenas ou severas, a depender do contexto de aplicação do produto final. Embora particularizadas para um melhor entendimento, os modos de iniciação das reações de degradação são simultâneos e as propriedades do material determinarão o tipo de efeito deletério prevalente. A seguir, serão apresentadas as formas de iniciação térmica, fotoquímica e por radiação de alta energia.

2.3.1 INICIAÇÃO TÉRMICA

O estado físico da matéria depende das interações intermoleculares que suas moléculas realizam entre si. Tomando como exemplo os halogênios em Condições Ambientais de Temperatura e Pressão (CATP), isto é, 298.15 K e 1 bar. Ao passo que descemos o período, o raio atômico dos elementos aumenta tornando-os mais polarizáveis. Isto significa que as suas densidades eletrônicas, por ocuparem um espaço maior, são mais facilmente distorcidas ao interagirem com outras moléculas. Ao se aproximarem umas das outras, as cargas negativas se repelem de um lado e se concentram em um outro gerando um dipolo momentâneo como os polos em um ímã. Este efeito reverbera por todo o sistema permitindo que as moléculas, antes inertes e afastadas, interajam mais fortemente entre si.

Os dipolos induzidos formados, também chamados de Forças de Van der Waals, são diretamente proporcionais à polarizabilidade da espécie e à sua extensão. O flúor molecular, por ser muito pequeno é pouco polarizável, forma estes dipolos em menor número. Assim, suas moléculas fracamente interagem entre si e permanecem afastadas em um grau desordenado fazendo com que, sob CATP, o flúor esteja em estado gasoso, assim como o cloro. Por outro lado, o bromo por ser mais polarizável por possuir um raio atômico maior, forma dipolos mais eficientemente o que permite uma interação interatômica mais intensa e um maior grau de ordenamento, por isso encontra-se em estado líquido nestas condições. Por fim, o iodo, muito maior e ainda mais polarizável, em estado sólido. À medida que o grau de ordenamento molecular cresce, a substância passa do estado gasoso para o estado líquido e então para o estado sólido. Ao elevarmos a temperatura do sistema, cedemos energia suficiente para dar mobilidade às moléculas e, com isso, romper estas ligações. O mesmo acontece no início da decomposição térmica de um polímero. O tipo de ligação presente no material, o grau de cristalinidade e a maneira como o calor se propaga através do polímero determinam a temperatura de início deste processo seja pela alteração do estado físico do material ou por quebra das cadeias poliméricas. De acordo com De Paoli (2008, p. 45), dentre as classes de materiais, os polímeros possuem temperaturas de utilização muito mais baixas, entre 100 a 200°C.

Um fator que compromete a dissipação do calor ao longo do material e se relaciona ao grau de cristalinidade é o grau de entrelaçamento das cadeias poliméricas, também chamado de enovelamento. O grau de entrelaçamento consiste na conformação espacial de menor energia adquirida pelas moléculas do polímero e

é bastante presente em polímeros com baixo grau de cristalinidade. Este fenômeno se intensifica com o aumento da massa molar ou com o aumento do número de ramificações na cadeia. O efeito do envelhecimento sob a propagação de calor é inibitório devido à restrição de movimentos acarretando maiores chances de quebra de ligações químicas. O tempo de exposição e a taxa de aquecimento influenciam diretamente na estabilidade térmica do material. Exposições longas se distinguem de exposições curtas à degradação térmica pelo tipo de efeito causado. Neste último caso, há energia suficiente para a clivagem das ligações e formação de radicais livres. Já em faixas de temperatura mais baixas, romper uma ligação se torna mais esporádico (De Paoli, 2008, p. 47).

Segundo o autor, há duas explicações para a energia térmica ser capaz de quebrar ligações químicas. A primeira delas consiste na energia vibracional presente em sistemas condensados que se dispersa ao longo da molécula. Contudo, parte das ligações possivelmente estarão em um estado vibracional excitado de energia acima da média. Elevando a temperatura, a energia destes estados vibracionais também aumenta até um nível muito energético o que faz romper as ligações. Seguindo a mesma linha, a segunda causa está relacionada à probabilidade de haver interações construtivas entre os movimentos vibracionais das ligações de carbono ao longo da cadeia. Se em fase, as vibrações são atenuadas e provocam a clivagem da ligação.

2.3.2 INICIAÇÃO FOTOQUÍMICA

Quando uma espécie química absorve radiação nas faixas de comprimento de onda correspondentes ao ultravioleta e ao visível ou pela energia liberada em reações químicas, um elétron realiza uma transição eletrônica do seu estado fundamental, para um estado mais energético produzindo assim um estado eletrônico excitado. Ao retornar ao estado fundamental, ocorre liberação de energia por processos radioativos ou não radioativos (térmico, por exemplo), ou ainda, pode sofrer uma reação química. No caso de processos radioativos, ocorre um fenômeno de luminescência. Podemos classificá-los como fluorescência ou fosforescência. Se a luminescência for causada por uma reação química, denominamos por quimioluminescência. Essencialmente, para ocorrer uma reação fotoquímica necessariamente precede a formação de um estado excitado (De Paoli, 2008, p. 56 e Vohlídal, 2021, p.214).

Compreender e diferenciar estes fenômenos requer entender o que é o spin de um elétron e as diferenças entre estado singleto e tripleto. O Princípio de Exclusão de

Pauli enuncia dois fundamentos. O primeiro afirma que dois elétrons em um átomo não podem possuir os mesmos quatro números quânticos: o principal (n) que indica os níveis de energia, ou seja, a camada, o secundário (l) que indica os subníveis s, p, d e f, o magnético (m_l) que indica o orbital e o spin (m_s) que indica o sentido do campo magnético do elétron. O segundo estabelece que dois elétrons ocupam um mesmo orbital se, e somente se, possuírem spins opostos (Atkins et al., 2016, p. 44-45). Por causa desta paridade de spin, muitas moléculas não possuem campo magnético, isto é, são diamagnéticas. Isto possibilita ao átomo o menor estado de energia possível. Radicais livres, no entanto, por possuírem um elétron desemparelhado, possuem momento magnético; são exemplos de moléculas paramagnéticas, ou seja, interagem com campos magnéticos. No estado fundamental, a molécula possui os elétrons emparelhados encontra-se em estado singleto com exceção dos radicais. Os radicais estão em estado dubleto, porque este único elétron pode assumir uma entre duas possibilidades de spin. Quando um dos elétrons da molécula é excitado para um nível mais energético, um estado singleto ou um estado tripleto excitado é formado. No estado singleto excitado, o spin do elétron se mantém. Já no estado tripleto excitado, há inversão do spin do elétron promovido. Estados tripleto são menos energéticos do que estados singleto conforme representado pelo Diagrama de Jablonski (Figura 10) (Skoog et al., 2018, p. 362-363).

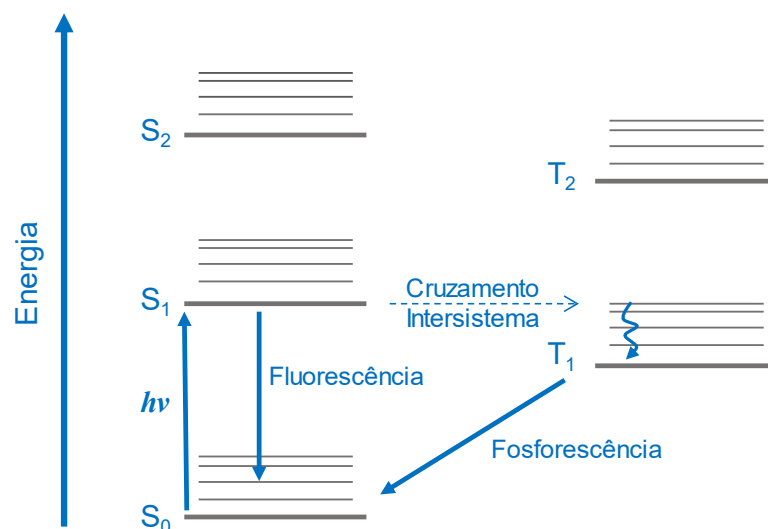
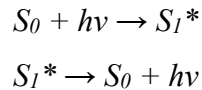


Figura 10. Diagrama de Jablonski.

No diagrama, observa-se que o fenômeno de fluorescência se trata de uma transição eletrônica entre estados singleto:



Por outro lado, o fenômeno de fosforescência requer um processo adicional que envolve o cruzamento intersistemas seguida por uma conversão interna. O processo de cruzamento intersistemas se dá pelo cruzamento entre dois estados eletrônicos de diferentes multiplicidades, sendo o mais comum ocorrer entre o estado singleto para o estado tripleto ($S_1^* \rightarrow T_1$). A sobreposição dos níveis vibracionais destes dois estados amplia o efeito de cruzamento intersistemas. Como ilustrado no Diagrama de Jablonski, o nível vibracional mais baixo do estado singleto sobrepõe um nível vibracional superior no estado tripleto permitindo uma transição. A conversão interna, também chamada de relaxação, trata-se de um processo intermolecular no qual a molécula atinge um estado eletrônico de menor energia sem emissão de radiação (Skoog et al., 2018, p. 365). Assim, o que ocorre na fosforescência é a absorção de luz que excita um elétron desemparelhado em estado singleto seguido de um cruzamento entre sistemas para o estado tripleto, uma perda de energia por relaxação até o estado fundamental vibracional T_1 para então haver um outro cruzamento entre sistemas ($T_1 \rightarrow S_0$) e, por fim, mais uma relaxação vibracional até o estado fundamental em S_0 (Harris & Bertolucci, 1989, p. 358). Nota-se que este fenômeno é mais duradouro. Com base em dados da literatura, a fosforescência pode durar entre 10^{-4} a 10 segundos ou mais enquanto a fluorescência, por ocorrer entre 10^{-10} a 10^{-5} segundos (Skoog et al., 2018, p. 365).

A importância de se entender em detalhes a mudança de estados quando há uma absorção de fótons reside em compreender a reatividade das moléculas em uma reação fotoquímica. Conforme discutido, o estado excitado tripleto possui um tempo de vida longo, é um estado de maior energia com dois elétrons desemparelhados e possui energia de ligação menor, o que o torna bastante reativo. Estes elétrons desemparelhados atribuem ao estado excitado a reatividade química de um dirradical. Estes fatores favorecem a quebra homolítica da ligação química no estado excitado promovendo a formação de radicais livres (De Paoli, 2008, p. 59).

Especificamente para a degradação fotoquímica, apenas a energia fornecida ao sistema absorvida na forma de uma excitação eletrônica causará efeito fotoquímico. Energia esta que pode vir da luz solar ou de lâmpadas especiais. Convém frisar que estas absorções decorrem tanto pelas ligações químicas quanto por grupos

de átomos nomeados cromóforos. Há dois tipos: os cromóforos intrínsecos são aqueles que fazem parte da estrutura do polímero e absorvem radiação sem promover reações. E os extrínsecos, considerados contaminações ou defeitos na cadeia polimérica que absorvem radiação. Estes últimos que desencadeiam dos processos de iniciação de fotodegradação. Embora em filmes finos este tipo de degradação afete toda a extensão do material, o processo normalmente se concentra na superfície do material e, evidentemente, depende do comprimento de onda da radiação incidida e do tempo de exposição (De Paoli, 2008, p. 62).

2.3.3 RADIAÇÃO DE ALTA ENERGIA

Segundo De Paoli (2008, p. 66) “radiação de alta energia é todo tipo de radiação eletromagnética com energia quântica ou cinética apreciável maior do que as energias de dissociação de ligações químicas”. Radiações deste tipo possuem entre mil a dez trilhões de quilojoules por mol de energia, uma faixa de 100 a 10^{-5} nm. Os principais tipos de radiação de alta energia são a Radiação Gama e os Raios-X. Uma iniciação por radiação de alta energia decorre na ausência de iniciadores, no entanto, é menos específica do que uma iniciação fotoquímica, já que produz simultaneamente vários tipos de radicais livres com diferentes reatividades e íons livres (Schnabel, 2007, p.275). Fica a cargo do leitor consultar a literatura de Schnabel para detalhes mais aprofundados. As fontes mais comuns que produzem este tipo de radiação são ^{60}Co , ^{137}Cs , feixes de elétrons rápidos, feixes de nêutrons e núcleos leves e pesados como (H, He, Ar, Kr, Xe, Pb e U).

3. EFEITOS DA DEGRADAÇÃO NAS PROPRIEDADES DOS POLÍMEROS

O presente capítulo visa apresentar sucintamente os efeitos da degradação sobre as propriedades físico-químicas dos polímeros. Dada a imensa dificuldade de generalizar os efeitos todos os polímeros, selecionou-se alguns artigos científicos e trabalhos de revisão que tratam da investigação dos impactos da degradação nas propriedades de alguns dos polímeros mais utilizados. Portanto, cabe ao leitor, se assim convir, buscar por outras literaturas além das discutidas aqui para mais detalhes acerca da temática.

3.1 EFEITO DA MASSA MOLAR

3.1.1 VISCOSIDADE

A massa molar dos polímeros exerce influência direta sob várias propriedades físico-químicas destes materiais como, por exemplo, a viscosidade das soluções poliméricas, a temperatura de transição vítrea (T_g) e propriedades mecânicas. Dentre estas, a relação estrutura-propriedade mais notável e aplicada seria a massa molar e a viscosidade. Cadeias poliméricas extensas ocupam grandes volumes no solvente assim, ao se movimentarem, seja por translação ou rotação, colidem, se sobrepõem muito frequentemente em comparação às cadeias poliméricas mais curtas. Com base nesta premissa, em 1930, Staudinger e Heuer postularam que a viscosidade de uma solução é diretamente proporcional à massa molar do polímero. Em trabalhos seguintes, outros pesquisadores determinaram uma relação empírica que descreve a viscosidade em função da massa molar para polímeros lineares, a Equação de Mark-Houwink:

$$\eta = kM^a$$

onde η é a viscosidade específica, M é a massa molar média, k e a são parâmetros dependentes do polímero, solvente e temperatura. Os valores de a variam entre 0.5 e 1. Se o solvente não surtir efeito significativo sobre o polímero, suas cadeias permanecem emaranhadas e este parâmetro assume seu menor valor. Solventes com efeito proeminente possuem valores $0.65 < a < 0.80$ (Brady, 2017, p.197-198). Deste modo, durante a fase de síntese, se a solução do polímero sofrer algum mecanismo de degradação onde haja alteração da massa molar, o primeiro efeito notado será refletido na viscosidade da solução. Por se tratarem de variáveis diretamente proporcionais entre si, se houver aumento da massa molar, haverá aumento na

viscosidade. Caso haja redução na massa molar, a viscosidade também reduzirá. Em outras palavras, a viscosidade é função da massa molar.

3.1.2 PROPRIEDADES MECÂNICAS E TERMOPLÁSTICAS

De acordo com Brady (2017, p.198), assim como para a viscosidade, as propriedades mecânicas e termoplásticas dos materiais poliméricos amorfos se relacionam intrinsecamente com a massa molar do polímero. Efeitos pronunciados são mais bem observados em polímeros de massa molar média-baixa. Nota-se que, a partir de um ponto, acréscimos na massa molar do polímero resultam em variações ínfimas nas propriedades físicas de interesse do material. O perfil observado em gráficos que associam a propriedade física de um polímero em função do comprimento da cadeia polimérica (massa molar) são curva ascendente com taxas decrescentes. Uma explicação para estes fenômenos seria a concentração de extremidades de cadeia. Polímeros de baixa massa molar possuem cadeias poliméricas curtas, assim, aumentar o número de moléculas aumenta o número de extremidades de cadeia. Por sua vez, estas extremidades de cadeia possuem um grau de mobilidade elevado em comparação com os segmentos do meio da cadeia polimérica. Conseqüentemente, polímeros de baixa massa molar geralmente possuem excelente plasticidade e baixas temperaturas de transição vítrea. Em comparação, polímeros de maior massa molar geralmente possuem melhor elasticidade e flexibilidade. Assim sendo, os principais efeitos observados em polímeros que sofreram decréscimo da sua massa molar por consequência da degradação seria a redução da T_g , que pode ser diretamente avaliada em um ensaio de análise térmica, bem como a redução da elasticidade e flexibilidade. Logo, polímeros de cadeia longa podem se tornar duros e quebradiços proporcionalmente ao grau de degradação.

3.1.3 FORÇA MECÂNICA EM FILMES

Ensaio mecânicos se mostram particularmente úteis na determinação da força de tensão e para estabelecer uma relação entre a tensão e a deformação do corpo de prova do material polimérico. Em linhas gerais, o ensaio se procede em uma máquina que aplica uma força constante sob o material enquanto monitora-se o comportamento do polímero medindo a força aplicada para esticar o material à uma taxa constante. A curva gerada possui um aspecto tal qual ao exibido na Figura 11 (Brady, 2017, p.198).

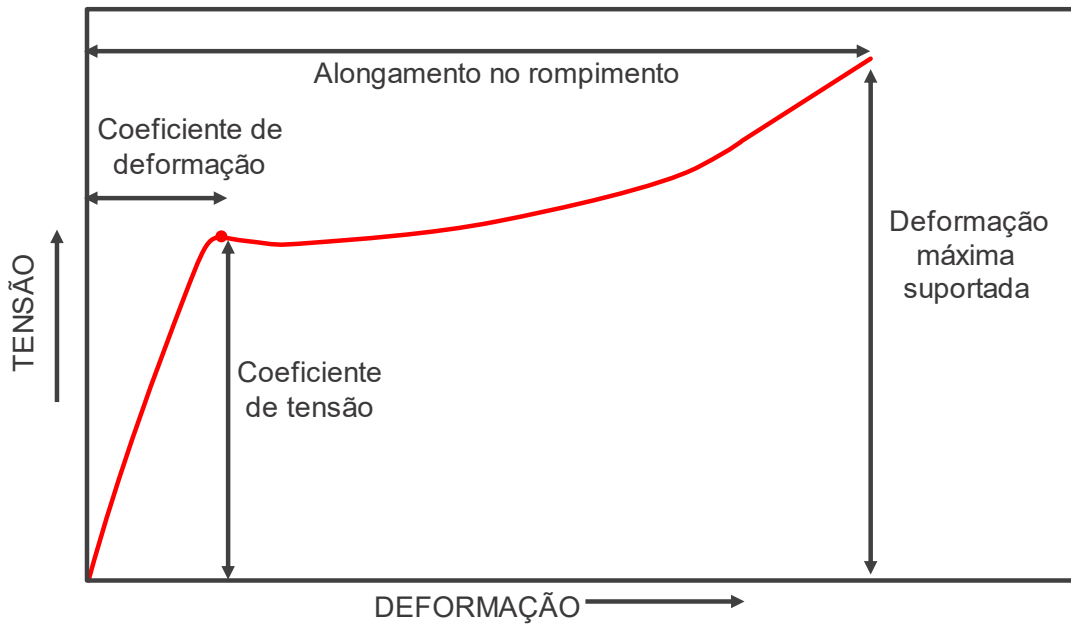


Figura 11. Curva tensão-deformação típica para um ensaio mecânico de tração de um polímero. Adaptado de Brady (2017, p.198).

As curvas de tensão-deformação podem ser interpretadas em duas partes. A primeira delas, constitui a área que compreende desde o início do ensaio até o pico, o coeficiente de força, ou seja, o ponto de escoamento. Esta região denominada região de deformação elástica é o intervalo em que o material pode deformar enquanto houve tensão aplicada e, uma vez cessada, retornar ao seu estado original. O coeficiente angular desta parte da curva prove o Módulo de Young. A segunda parte, acima do ponto do coeficiente de força, se inicia a região de deformação plástica. Significa que, independentemente de a tensão cessar ou não, o material está impossibilitado de retornar ao seu estado original; a deformação é permanente. A extremidade da curva marca o ponto máximo em que o material suporta ser deformado, ou seja, o seu rompimento. A soma destas duas áreas sob a curva no dá a dureza do nosso material, isto é, a quantidade de energia total absorvida durante a deformação elásticas e deformação plástica antes da fratura (Zulkifli et al.,2023, p. 8). Com base nestas variáveis, divide-se os materiais poliméricos em cinco classes, conforme apresentado na Tabela 2. Em filmes poliméricos, o aumento da massa molar aumenta a força de tensão, alongamento e flexibilidade devido à maior extensão das cadeias poliméricas possuem maior flexibilidade e elasticidade.

Tabela 2. Classes de materiais com base nas curvas características de tensão-deformação. Adaptado de Brady (2017, p.198).

Classe	Módulo	Coefficiente de Tensão	Deformação Máxima Suportada	Alongamento até o rompimento
Macio e fraco	Baixo	Baixo	Baixo	Moderado
Macio e rígido	Baixo	Baixo	Moderado	Alto
Duro e quebradiço	Alto	Nenhum	Moderado	Baixo
Duro e forte	Alto	Alto	Alto	Moderado
Duro e rígido	Alto	Alto	Alto	Alto

A relação entre estas variáveis se estabelece através da equação:

$$\text{Força de Tensão} = a - b(M_n)^{-1}$$

Onde a é a força de tensão limite. Além deste ponto, qualquer aumento na massa molar é desprezável. A variável b depende do material e M_n é a massa molar média do polímero (Brady, 2017, p.198). Note que, quando se extrapola o valor da massa molar média para valores muito altos, a Força de Tensão do material tende à tensão limite, o ponto máximo em que o material suporta a tensão sem deformar. Isto implica afirmar que polímeros com massa molares altas se deformam menos (Brady, 2017, p. 198).

3.1.4 TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA

Um caminho possível para entender o comportamento dos termoplásticos seria compreender suas características fundamentais como a temperatura de transição vítrea (T_g). Esta propriedade descreve a temperatura na qual as cadeias poliméricas na fase amorfa ganham mobilidade e é influenciada pela estrutura molecular do polímero, por sua massa molar, cristalinidade e histórico térmico (Yusoff et al., 2023, p.117). Nesta temperatura, as fases amorfas do material passam do estado sólido para o estado misto sólido-líquido de aspecto elástico. O volume livre neste ponto aumenta consideravelmente. Embora as regiões cristalinas possam se mover em temperaturas acima da T_g , este fenômeno ocorre de fato apenas quando o material atinge a temperatura de fusão. Deste modo, a temperatura de fusão para polímeros semicristalinos é maior do que sua T_g . Entre ambas as temperaturas, temos um estado

elástico do material (Shrivastava, 2018, p. 11). Abaixo da T_g , as cadeias poliméricas possuem muito menos mobilidade. De acordo com a equação:

$$T_g = T_g^\infty - k(M_n)^{-1}$$

T_g^∞ é a temperatura de transição vítrea em massas molares infinitas e k é uma constante. Analisando a equação, temos que, para massas molares muito altas, a T_g tende a valores proporcionalmente elevados. Atribuem-se a excelente flexibilidade e baixa T_g de polímeros de baixa massa molar à alta concentração e mobilidade das extremidades das cadeias poliméricas. Estes fatores acarretam um grande volume livre. A T_g é uma propriedade crucial dos sistemas poliméricos amorfos e semicristalinos, pois está correlacionada à plasticidade, ductibilidade, capacidade de formar filmes e aderência. O aumento da massa molar, de reticulações e de grupos laterais polares possuem alto impacto na variação da T_g (Brady, 2017, p. 200).

3.2 PERFIL DE DEGRADAÇÃO DOS POLÍMEROS

3.2.1 POLIETILENO

O polietileno possui uma vasta aplicabilidade como isolante elétrico por causa das suas propriedades dielétricas, sua alta durabilidade, baixo custo, fácil produção e ótima resistência química. Contudo, exposições prolongadas a fatores climáticos externos deixam o polietileno suscetível a degradação mecânica, térmica e por radiação. Os estudos de degradação do polietileno através de fenômenos climáticos controlados permitem desenvolver materiais mais resistentes. Geralmente, as técnicas empregadas na investigação dos impactos da degradação neste material são calorimétricas, espectroscópicas e microscopias e combinações destes métodos (Gulmine et al., 2002, p. 385).

No estudo realizado por Gulmine et al. (2002, p.387), amostras de polietileno de baixa densidade (LDPE), polietileno linear de baixa densidade (LLDPE) e polietileno de alta densidade (HDPE) foram estudados. No primeiro método (WOM), as condições para avaliar o envelhecimento das amostras foram com base na norma técnica ASTM G26/95 (método A) em um instrumento que simula o sol com uma lâmpada de xenônio de 6500 W com uma irradiação de 0.35 W/m² em 340 nm com ciclos de 102 minutos a 90° de incidência sob uma temperatura de 63±5°C, umidade relativa de 60±5% e borrifadas de água deionizada a 50±5°C a cada 18 minutos (umidade aumenta para 80±5%). Houve testes individuais com duração de 25, 50,

100, 200, 400, 800 e 1600 horas. Ainda houve um segundo método (QUV) implementado utilizando uma lâmpada fluorescente de 0.60 W/m^2 de irradiação em 313 nm com ciclos de radiação UV seguindo condições semelhantes de posicionamento da lâmpada, temperatura (por 8 horas) e controle de umidade relativa (por 4 horas) durante 12, 24, 50, 100, 200, 400 e 800 horas de ensaio.

Uma das primeiras evidências dos impactos da degradação observados nas propriedades do polietileno é o aumento da densidade aparente conforme pode ser observado a seguir na Figura 12. A densidade aparente é definida como o quociente entre a soma da massa do material e a massa de água pela soma do volume do material, volume de ar e volume de água (volume aparente). Já a densidade verdadeira é definida como a razão entre a massa de amostra pelo volume sem considerar o ar presente (Rodríguez-Ramírez et al., 2012, p. R146).

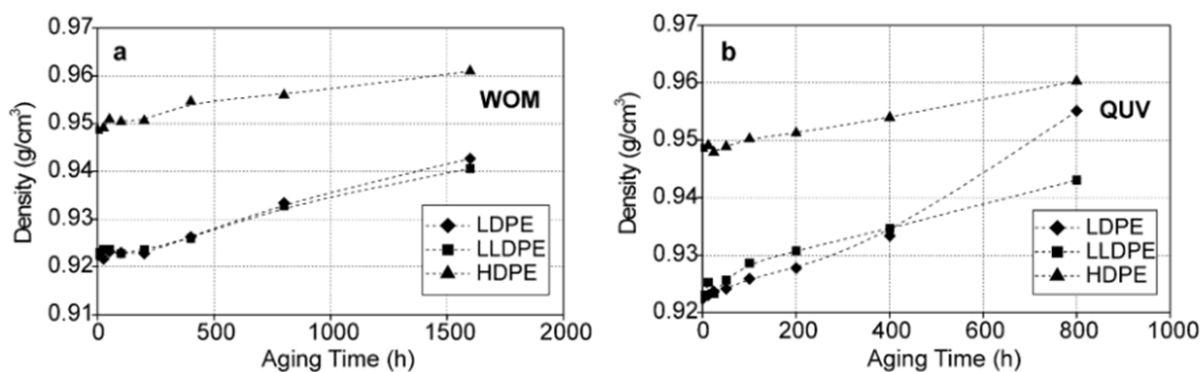


Figura 12. Variação na densidade em diferentes tipos de polietileno por tempo de envelhecimento acelerado sob as condições (a) WOM e (b) QUV (Gulmine et al., 2002, p. 387).

Conforme discutido pelos autores deste trabalho, estes resultados podem ser atribuídos pelo aumento da cristalinidade e reações de reticulação visto que ambos os materiais se tornam mais densos devido a um empacotamento mais compacto e pela incorporação de oxigênio. As condições de envelhecimento em QUV possuem efeito mais significativo em comparação as condições de WOM em função da maior radiação incidida por área e pela intensidade da radiação 313 nm contra 340 nm da segunda condição. Os efeitos são mais pronunciados no LDPE. Em WOM, o LDPE aumenta sua densidade de 0.9224 para 0.9427 g/cm^3 . Já em QUV, a densidade varia para 0.9551 g/cm^3 . Como o LDPE possui partes amorfas mais extensas do que o LLDPE e HDPE, o material se torna mais suscetível à degradação por oxidação e reticulação (Gulmine et al., 2002, p. 387).

Outro ponto observado no estudo foi o aumento da dureza do material. Em ordem crescente de dureza: LDPE < LLDPE < HDPE. Atribuem-se as mudanças ao

empacotamento mais compacto causado pelo processo de envelhecimento. Nas últimas fases, este empacotamento ocorre por causa da modificação nas mais lábeis à oxidação, as regiões amorfas do material. A cisão das cadeias produz moléculas mais curtas aumentando a mobilidade e promovendo um segundo processo de cristalização. Este processo de cristalização ocorre em razão da interação intermolecular causada pelos grupos polares formados durante a oxidação. As reações de reticulação também contribuem para aumento da dureza do material. No entanto, conforme apresentado na Figura 13, há um declínio substancial na dureza do material, com exceção do LDPE na condição QUV durante 800 horas. Ao decorrer do processo de degradação, microfissuras são criadas na superfície do material tornando-o mais quebradiço e, portanto, um material com menor resistência mecânica.

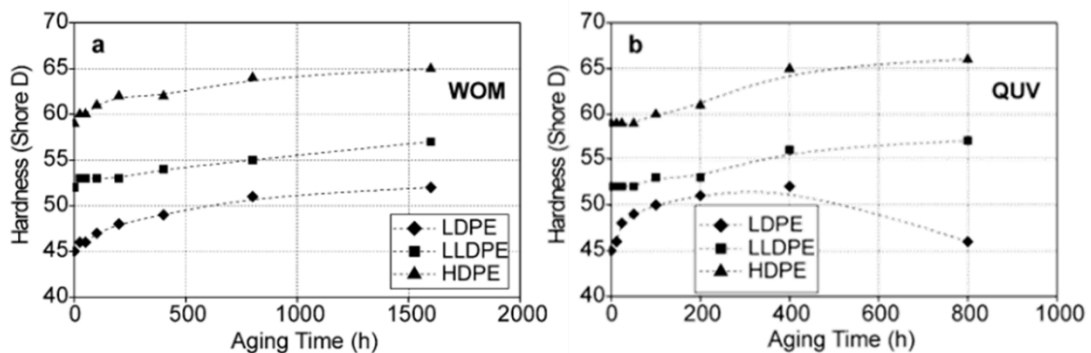


Figura 13. Variação da dureza em diferentes tipos de polietileno sob condições de envelhecimento acelerado (a) WOM e (b) QUV (Gulmine et al., 2002, p. 388).

A respeito do comportamento térmico do material, Gulmine et al. (2002, p. 388) realizaram uma análise de DSC das amostras de polietileno pura inicialmente para encontrar os valores para temperatura de fusão e compará-los com o material pós-degradação. Os valores obtidos foram de 113, 126 e 132°C para LDPE, LLDPE e HDPE puros, respectivamente. O termograma obtido é exibido na Figura 14.

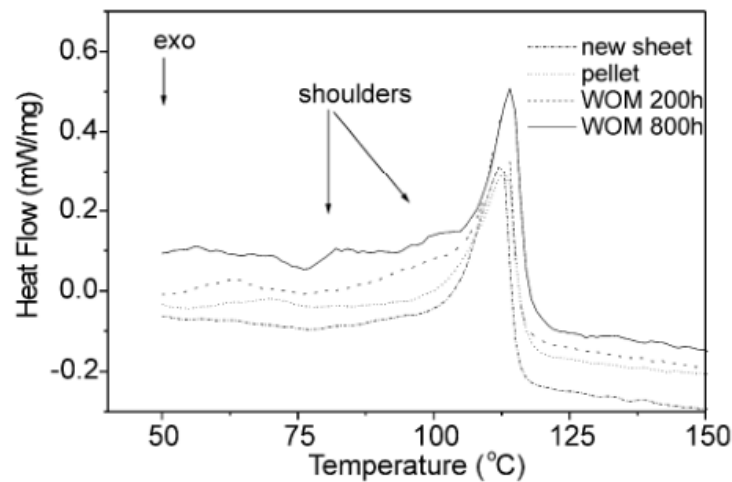


Figura 14. DSC para os LDPE não degradados e degradados sob WOM em diferentes durações (Gulmine et al., 2002, p. 389).

No LDPE degradados sob WOM em 800 horas de ensaio, observam-se as formações de novos picos e alargamento do evento endotérmico de fusão. A mudança é ocasionada pela variação no tamanho de cristalito (grãos) e variação da massa molar gerada pela quebra de cadeias e recristalizações secundárias. Cada amostra assumiu um comportamento diferente e a relação de estabilidade térmica encontrada, em ordem decrescente, foi HDPE > LLDPE > LDPE. Os radicais formados em carbonos terciários são mais estáveis do que aqueles formados em carbonos secundários que, por sua vez, são mais estáveis do que os radicais de carbono primário, logo, requerem uma energia de ativação menos para serem formados. Portanto, a expectativa é de que um maior número de ramificações resulte em um maior número de radicais formados resultando em um material termicamente menos estável.

3.2.2 POLIPROPILENO

Assim como o polietileno, o polipropileno (PP) ocupa uma posição de destaque ao que se refere à gama de aplicações de baixo custo tornando-o uma das mais importantes commodities no mundo. O polipropileno é um termoplástico com boa resistência química, atóxico e de fácil processamento, no entanto, sensível à radiação ultravioleta. Apesar de todas as vantagens apresentadas por este tipo de material, por possuir um baixíssimo índice de degradabilidade no meio ambiente, o descarte de polipropileno gera acúmulo e, portanto, poluição. Desta forma, estudos de degradação do polipropileno são cruciais para encontrar soluções para este problema. Uma maneira de se realizar este tipo de investigação seria por meio do uso de radiação

gama, conforme foi apresentado por Romano et al. (2017, p. 823). Exposto à radiação UV, as cadeias poliméricas do PP degradam em cadeias mais curtas que ainda podem sofrer degradação por oxidação se expostas ao calor, poluição, umidade e oxigênio. Estes fatores combinados resultam em reações químicas que produzem grupos funcionais oxigenados na superfície do material. Outro fator a se considerar é a formação de radicais livres. O PP possui em sua composição carbono terciários. Estas ligações C-H possuem baixa energia de ligação, portanto, podem ser facilmente clivadas homoliticamente. Um alto número de clivagens produz rachaduras na superfície do material, reduzem sua massa molar e, conseqüentemente, afetam as propriedades mecânicas de elasticidade.

No estudo realizado por Romano et al. (2017, p. 824) foi utilizado polipropileno isotático (iPP) em forma de esferas ($M_n = 300,000 \text{ g/mol}$, $\rho = 0.905 \text{ g/cm}^3$) para extrudar o material e preparar os corpos de prova. Em atmosfera de ar, o material foi irradiado por radiação gama nas doses de 5, 12.5 e 20 kGy utilizando uma fonte de ^{60}Co em doses de 5kGy/h por 30, 60 e 90 dias. Para analisar os efeitos da degradação no iPP, realizaram-se ensaios de DSC, TGA, Microscopia Eletrônica de Varredura e Difração de Raio-X.

Um dos primeiros efeitos notados pelos autores foi o aparecimento de rachaduras na superfície do iPP. Para os corpos de prova do material não degradado, apenas após 90 dias observaram-se estes efeitos. Entretanto, em todas as amostras irradiadas, apareceram rachaduras dentro de 60 dias. A presença destas rachaduras sugere um efeito de contração nas camadas da superfície do polipropileno originada pelo aumento da cristalinidade que, por sua vez, amplifica a tensão no material. Uma outra explicação seria a formação de reticulação por reações radicalares promovidas pela exposição à radiação de alta energia (Romano et al., 2017, p. 824).

No referido trabalho, para avaliar os impactos da degradação nas propriedades, foram realizados ensaios em um equipamento de DSC sob atmosfera de nitrogênio sob as condições de aquecimento de 50 a 280 °C a 10 °C/min, manutenção a 280 °C por 5 min, resfriamento de 280 a -50 °C a uma taxa de aquecimento de -5 °C/min e reaquecimento de -50 a 280 °C a uma taxa de 10 °C/min. As amostras foram pesadas e colocadas em cadinhos de alumínio com tampas. Os termogramas obtidos para as amostras não expostas e expostas à radiação gama para os diferentes teores ao longo dos 90 dias de ensaio estão apresentados na Figura 15. Segundo a discussão proposta pelos pesquisadores, a diminuição da temperatura

de fusão do material decresce proporcionalmente ao aumento da dose e da taxa de radiação.

Observou-se ao longo dos experimentos que a cristalinidade do PP varia ao longo do tempo. Os dados foram calculados pela equação:

$$X_c = (\Delta H_f / \Delta H_0) \cdot 100\%$$

onde ΔH_f é a entalpia de fusão do material e ΔH_0 é a entalpia de fusão para o PP 100% cristalino (209 kJ/kg). Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Grau de cristalinidade das amostras (Romano et al. 2017).

AMOSTRA	X_c %			
	Zero	30 dias	60 dias	90 dias
PP	41.4	47.7	47.5	44.5
PP 5 kGy	42.7	43.9	39.4	45.7
PP 12.5 kGy	43.4	44.2	43.9	41.7
PP 20 kGy	44.9	48.1	41.4	48.2

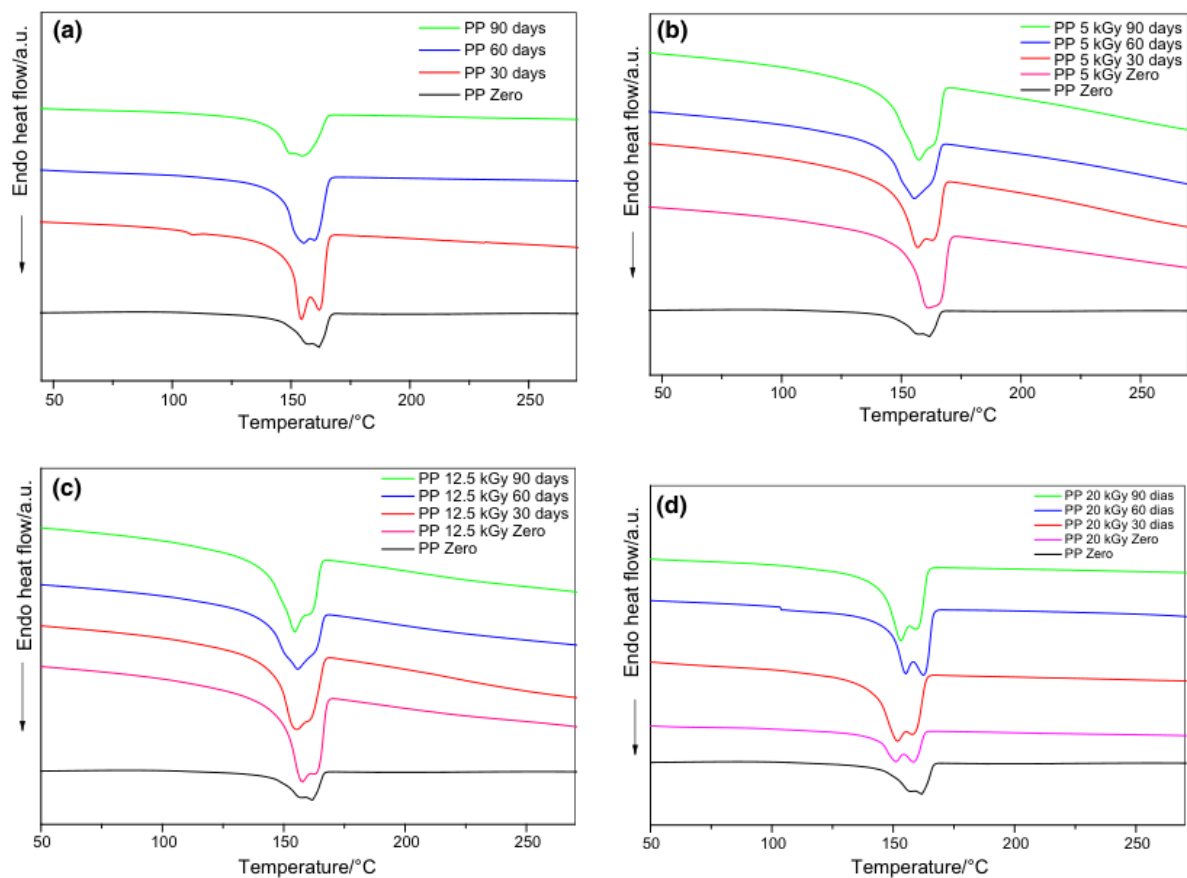


Figura 15. DSC para as amostras de PP submetidas à radiação gama de (a) Puro (b) 5 kGy, (c) 12.5 kGy, (d) 20 kGy, (e) ao longo dos 90 dias (Romano et al. 2017).

A oscilação no grau de cristalinidade do PP pode ser atribuída aos mecanismos de recristalização acionados pela mobilidade das cadeias poliméricas após cisão. Estas clivagens também ocorrem quando há diminuição da cristalinidade. O aumento de regiões amorfas permite uma taxa de difusão do oxigênio mais intensa e, conseqüentemente, uma maior degradação.

Através de ensaios de TGA, os pesquisadores concluíram que a estabilidade térmica do polipropileno diminui à medida que é degradado. Em geral, os efeitos podem ser notados a partir de 60 dias de ensaio. Impactos mais pronunciados são observados para dosagens de radiação ainda maiores. De acordo com os termogramas da Figura 16, o PP em 12.5 kGy possui temperatura de degradação máxima em 471°C enquanto o PP não exposto 461°C e o exposto à 20 kGy em 469°C. Na dose menor de radiação de alta energia, reações de reticulação são mais favorecidas, enquanto para radiações mais intensas, a degradação por cisão é mais pronunciada. Estes resultados confirmam que há competição entre os mecanismos de degradação por reticulação e por cisão.

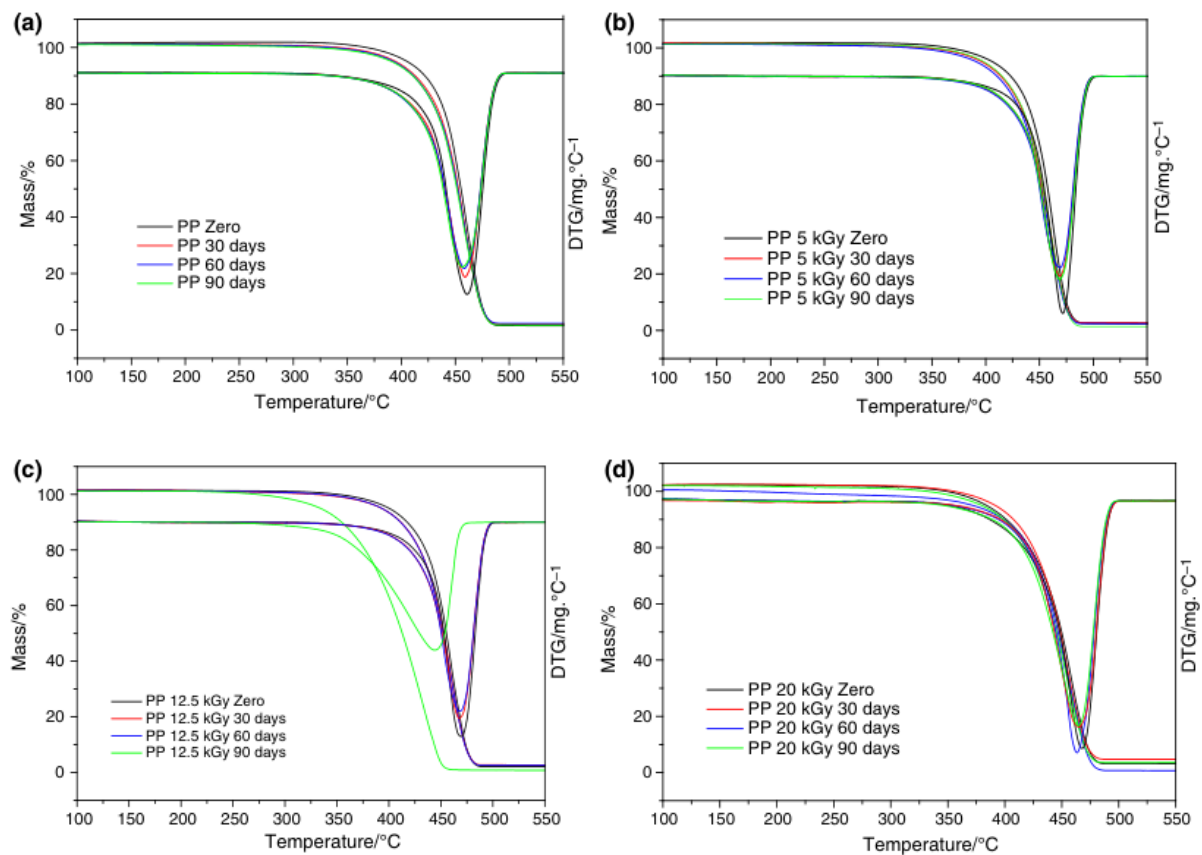


Figura 16. TGA/DTA das amostras de PP (a) puro, (b) 5 kGy, (c) 12.5 kGy, (d) 20 kGy ao longo de 90 dias (Romano et al. 2017).

3.2.3 POLITEREFTALATO DE ETILENO

O poli tereftalato de etileno (PET) pertence à classe dos termoplásticos e, assim como os anteriormente apresentados, possui uma notória aplicabilidade atendendo ao setor têxtil na produção de fibras para roupas, a produção de recipientes, de garrafas e inclusive de materiais para construção civil devido à ótima resistência à abrasão, à alta resistência ao impacto em temperaturas inferiores à 70°C, à baixa absorção de água, à resistência a agentes químicos inorgânicos. Tal qual para outros polímeros, as condições ambientais induzem processos deletérios sobre o material bem como a apresentação do material favorece qual mecanismo de degradação ocorrerá. Por exemplo, PET em fibras sofrem hidrólise mais facilmente em comparação ao material apresentado em grânulos. Entender como as propriedades do PET são afetadas abre possibilidades para desenvolver materiais melhores e para pensar em formas de reaproveitamento do material já processado que se acumula no meio ambiente em razão da sua alta produção (Panowicz et al., 2021, p. 1).

Uma das maneiras encontradas por Panowicz et al. (2021, p.3) para analisar os impactos da degradação nas propriedades mecânicas e térmicas do PET foi através de um estudo de envelhecimento termo oxidativo desempenhado ao longo de 21, 35 e 56 dias. Durante o ensaio, os corpos de prova foram submetidos a um tratamento térmico a temperatura de 140°C. Para caracterizar o material pós exposição, foram realizadas análises de DSC, FT-IR para avaliar o Índice de Carbonila (IC), DMA, ensaios de tração, Microscopia Eletrônica de Varredura e microscopia ótica.

Como primeiro resultado observado, o grupo de pesquisadores observou o aumento da densidade do PET e do Índice de Carbonila. Para a densidade, os valores para os dias 0, 21, 35 e 56 foram, respectivamente, de 1.387, 1.392, 1.396 e 1.402 g/cm³ indicando um empacotamento mais compacto das cadeias poliméricas. Já a respeito do IC, o grupo determinou que, para o PET, o Índice de Carbonila varia em função do tempo de degradação. Ao longo do ensaio, houve um aumento nos valores de IC. Para calculá-los, com os dados obtidos nas análises de FT-IR, os autores determinaram a razão entre a área do pico em 1712 cm⁻¹, região correspondente ao estiramento da ligação C=O, pela área do pico em 1408 cm⁻¹, região correspondente ao estiramento da ligação C-H. Os respectivos valores de IC para os dias 0, 21, 35 e 56 estão apresentados na Figura 17. O valor inicial para o PET não degradado indica

que o material sofreu degradação durante a fase de processamento devido à alta temperatura. A presença de funções oxigenadas indica degradação por oxidação.

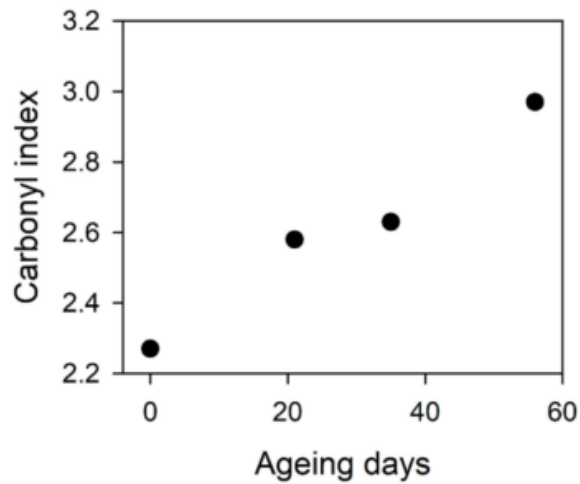


Figura 17. Índice de Carbonila em função do tempo de degradação para o PET (Panowicz et al., 2021).

O PET semicristalino tem uma estrutura complexa que consiste em cristais lamelares incorporados em uma matriz amorfa. As cadeias passam pelos cristais unindo-os, enquanto os cristais lamelares estão dispostos em pilhas, formando estruturas mais ordenadas. O comportamento de um material depende das partes cristalinas e amorfas, bem como da estrutura das conexões entre essas partes. Por sua vez, a deformação do polímero está sempre associada a uma mudança na microestrutura do material. A tensão de tração e a tensão de ruptura diminuem com o aumento da temperatura e com o tempo de envelhecimento. O envelhecimento do PET causa um aumento no conteúdo da fase cristalina do material, um aumento na T_g e na temperatura de fusão, o que se traduz nas propriedades mecânicas do material. Esse processo é mais pronunciado nas curvas de tensão-deformação obtidas no teste de tração e na câmara climática em temperaturas mais altas de 50 e 75°C. De um material dúctil que se rompe com uma deformação maior que 18% e uma tensão de 47 MPa, o material se torna um material muito frágil devido ao envelhecimento e se rompe com uma deformação de cerca de 1,2% e uma tensão de 32 MPa a uma temperatura de 75°C. Esse fenômeno também ocorre em temperaturas mais baixas, mas é menos visível. Com a perda das propriedades elásticas do PET, observa-se a formação de fraturas na superfície do material (Panowicz et al., 2021, p. 8-13).

3.2.4 POLICLORETO DE VINILA

O policloreto de vinila (PVC) em estado puro é um material sólido quebradiço, o que o torna difícil de moldar/processar. Possui propriedades térmicas ruins, por isso, é suscetível a deformar quando exposto a temperaturas acima de 60°C. Contudo, a adição de aditivos como plastificantes, estabilizadores térmicos e para radiação e outros modificantes altera significativamente as propriedades mecânicas e térmicas do PVC, melhorando-as. Os preenchedores como carbonatos e silicatos são usados para melhorar a resistência do polímero ao impacto. Já os plastificantes agem aprimorando a flexibilidade e reduzindo a viscosidade do PVC. Eles podem constituir até 50% da formulação final do material. Os estabilizantes térmicos, tal qual sugere o nome, previnem a deterioração por calor, por oxidação e reduzem a emissão de HCl. Os estabilizadores para radiação mitigam a ação da radiação ultravioleta na iniciação da degradação por luz absorvendo a energia incidida. Emprega-se o PVC sem plastificante na fabricação de caixas de isolamento elétrico, tubos e cabos elétricos, janelas e pisos. Já o material plastificado é usado para fabricar roupas, tubos para a área da saúde, brinquedos, discos de vinil, embalagens de alimentos, janelas de estufas e cortinas de chuveiro. Por causa do seu extensivo uso, compreender as propriedades do PVC mediante processos degradantes ganha notória relevância. (Rijavec et al., 2020, p.994).

Uma abordagem para iniciar a discussão sobre a degradação do PVC é entender os mecanismos de plastificação. Há algumas teorias para explicar estes mecanismos: 1) Kilpatrick, Clark e Houwink postulam que, na presença de plastificadores, as cadeias poliméricas do PVC podem se mover umas sobre as outras devido à atração irregular existente entre as moléculas do polímero e segmentos do plastificante. 2) Aiken teoriza a formação de um gel através de ligações intermoleculares permanentes ou por uma dinâmica de quebra e formação de ligações polímero-plastificante. 3) Os plastificantes externos possuem maior liberdade para solvatar e dessolvatar diferentes sítios poliméricos diferentemente dos plastificadores internos. Nesta teoria, os plastificadores podem flexibilizar o PVC aumentando o espaço entre as cadeias poliméricas, já que o PVC sem plastificador é muito duro e rígido por causa da restrição de mobilidade das cadeias poliméricas; aumentam o volume livre ocasionando uma redução da T_g do material. Na plastificação do PVC com ftalatos, por exemplo, há interação entre a ligação polar C–Cl com os grupos

polares do éster ftálico e o anel aromático polar, formando interações dipolo-dipolo. Essas interações polímero-plastificante precisam ser de força comparável às interações das moléculas do plastificante entre si, caso contrário a mistura seria desfavorável e levaria à migração e à lixiviação do plastificante. Visto que a maioria dos plastificantes não está quimicamente ligada à cadeia do polímero, os plastificantes podem migrar para a superfície ocasionando perda de flexibilidade, aumento da fragilidade e rachaduras (Rijavec et al., 2020, p.997).

A ligação C–Cl do PVC é a principal fonte de sua instabilidade térmica. A estrutura da cadeia possui posições terciária ou alílica (vizinho a uma dupla ligação) do átomo de cloro. Como já discutido anteriormente, as ligações nestes carbonos são lábeis, porque suas bases conjugadas¹ e radicais são estáveis o que torna o material suscetível à eliminação de HCl, um processo auto catalítico. Mediante a isto, um segmento de polieno (polímero com dupla ligação), é formado na cadeia de PVC. Quando ligações conjugadas são formadas, o pico de absorção muda da região UV para a região visível, razão pela qual os objetos de PVC degradado aparecem progressivamente em amarelo, laranja, vermelho, marrom escuro e depois preto. As ligações C=C conjugadas têm bandas de Infravermelho características na faixa de 1585-1625 cm⁻¹ (Rijavec et al., 2020, p.999).

O isomerismo do PVC também é um fator importante na influência da sua degradação. Quanto mais baixa for a temperatura de processamento da formação do PVC, maior será a quantidade de sequências sindiotáticas. Entre elas, a forma atática do PVC é amorfa, enquanto as formas isotática e sindiotática podem se cristalizar. As sequências sindiotáticas geralmente são curtas, mas permitem que forças fortes entre as cadeias induzam a cristalinidade. Acredita-se que elas também causem o efeito de antiplastificação. A ligação entre as cadeias é aumentada nos segmentos sindiotáticos, reduzindo o volume livre e a mobilidade da cadeia. As primeiras hipóteses eram de que a sindiotaticidade aumentava a taxa de desidrocloração, contudo foi comprovado que a tacticidade não afeta diretamente a desidrocloração. O PVC comercial, polimerizado a 50 °C, tem cerca de 30% de sequências sindiotáticas, com 5 a 6 unidades de comprimento e cerca de 5 a 10% de cristalinidade, portanto, a maioria dos objetos de PVC em coleções históricas provavelmente é semelhante (Rijavec et al., 2020, p.1001).

¹ Ácido ou base conjugada se refere a teoria de ácidos e bases de Brønsted-Lowry. Um ácido é uma substância capaz de doar um próton, e uma base, de recebê-lo.

A presença de regiões cristalinas no material pode ser observada pelo DSC como um pico endotérmico acentuado nas temperaturas de 100 a 200°C. A cristalinidade afeta a degradação física do PVC. A influência da plastificação na cristalinidade não é clara. Acredita-se que a degradação em temperaturas abaixo da T_g afeta apenas as regiões amorfas. Alguns estudos mostram que o grau de cristalinidade diminui com o aumento do teor de plastificante. Outros estudos sugerem que o plastificante não altera os domínios cristalinos porque não consegue penetrar neles e não afeta a cristalinidade do material. As regiões de cristalinidade no material dependem do histórico térmico do plástico. Durante o recozimento, o material é aquecido a temperaturas elevadas e resfriado para reduzir a tensão moldada. As taxas de aquecimento e resfriamento influenciam a cristalinidade do material, pois um resfriamento mais lento permite mais tempo para que as cadeias de PVC atinjam um estado de equilíbrio e se cristalizem. Um estudo investigou o efeito da temperatura de degradação térmica sobre a temperatura de fusão do PVC cristalino no PVC plastificado. A degradação foi realizada em diferentes temperaturas abaixo de T_g (23, 40, 60°C) ou a 100°C por até 45 dias. A temperatura de fusão do PVC cristalino foi observada após apenas 7 dias de degradação a 40°C e 60°C, mas não para degradação a 23°C nem a 100°C. A temperatura de fusão estava aumentando com o tempo de degradação para degradação a 40°C e 60°C. Isso indica que a exposição a temperaturas elevadas abaixo da T_g permite que as cadeias na região amorfa se reorganizem e formem domínios cristalinos em um processo lento. A degradação acima de 100°C já está na região de fusão do PVC cristalino. O maior grau de cristalinidade reduz o volume livre e aumenta a densidade específica do material. A eliminação do HCl cria sequências de polienos, que podem estar sujeitas ao isomerismo geométrico cis-trans. A degradação do PVC pela eliminação do HCl leva à eventual formação de polienos totalmente trans. Em geral, a forma trans é termicamente mais estável do que a forma cis. O PVC degradado primeiro fica amarelo e depois vermelho e marrom, o que está de acordo com a cor vermelha característica da forma trans. O PVC degradado assume a forma totalmente trans. Este isômero torna-se mais rígido e menos flexível (Rijavec et al., 2020, p.1001).

Sabe-se que o PVC se degrada com a exposição à luz solar. Foi demonstrado que a sensibilidade do PVC diminui com o aumento do comprimento de onda. Os comprimentos de onda de 280 nm a 340 nm fizeram com que as amostras ficassem amarelas, mas a irradiação em 400 nm e 500 nm teve um efeito de fotodegradação. A

absorção da radiação UV pode ocorrer devido às impurezas cromóforas, presença de sensibilizadores, compostos organometálicos, estabilizadores térmicos que formam cloretos metálicos, óxidos metálicos e cargas (Rijavec et al., 2020, p.1001).

3.2.5 POLIESTIRENO

O poliestireno (PS), assim como todos os anteriormente citados, é um plástico comercialmente importante devido ao baixo custo, à excelente resistência química, às características atraentes de processamento de fluidos e às propriedades físicas desejáveis, amplamente utilizado em muitos campos, como em embalagens, materiais de construção, instrumentos eletrônicos e aparelhos elétricos. Entretanto, o PS é suscetível à rápida degradação quando exposto a vários estresses ambientais, incluindo irradiação solar, temperatura e umidade, o que inevitavelmente resulta em algumas alterações indesejadas em suas propriedades, como a mudança de coloração da superfície e o comprometimento das propriedades mecânicas. Um estudo realizado por Shi et al. (2019, p. 138) da degradação natural do PS foi realizado em seis locais de exposição com vários tipos de clima ao longo da linha costeira da China para a Europa, incluindo Qionghai (clima quente-úmido típico), Sansha (ilha quente-úmida), Chennai (clima quente-úmido de savana), Jeddah (clima seco e quente), Sanary-sur-Mer (clima mediterrâneo) e Hoek van Holland (clima quente-temperado). A estrutura química, a morfologia e as mudanças de cor do PS após o intemperismo foram caracterizadas por FT-IR, DSC, Microscopia Eletrônica de Varredura e espectrômetro de cor.

Os pesquisadores monitoraram a influência de diferentes condições de clima na formação da estrutura química de amostras de polímeros. Exposto à fatores ambientais, o PS degrada formando grupos carbonila e hidroxila na superfície do material. Os teores foram calculados através do Índice de Carbonila e, do mesmo modo, pelo Índice de Hidroxila. A intensidade dos picos de absorção de infravermelho dos grupos carbonila e hidroxila aumenta gradualmente com o tempo em todos os locais. Durante o processo de degradação do PS, são formados principalmente os hidroperóxidos, que se decompõem para dar origem a radicais hidroxila e alcóxido. Como resultado, o radical alcóxido pode reagir abstraindo um hidrogênio do polímero ou sofrer cisão com clivagem da cadeia principal para produzir um macro radical alquila e cetona. Quanto mais altos forem Índices de Carbonila e Hidroxila, maior será o grau de degradação. Há dois mecanismos principais de degradação causados pelos

fatores climáticos: a oxidação térmica e o mecanismo de foto oxidação, que são determinados principalmente pela temperatura, irradiação, umidade e oxigênio. A umidade relativa e a precipitação devem desempenhar um papel na promoção do movimento molecular ou na reação com alguns grupos polares de cadeias moleculares. Qionghai, Sansha e Chennai possuem temperatura ambiente e umidade médias anuais mais altas, 24,6°C, 84%; 27,5°C, 79%; 28,0°C, 73%, respectivamente, o que resulta em um grau de degradação maior. Embora a temperatura ambiente média anual em Jeddah (28,0°C) seja mais alta do que em Qionghai (24,6°C) e Sansha (27,5°C), a umidade relativa média mais baixa (49%) leva a um grau de degradação mínimo. Enquanto isso, Hoek van Holland apresenta uma umidade relativa mais alta, mas a temperatura ambiente média mínima (11°C) resulta em um grau de degradação menor (Shi et al. 2019, p. 140).

Por meio de análises de DSC, o estudo constatou que o valor de T_g do PS nos locais de clima quente e úmido (Qionghai, Chennai e Sansha) reduziu significativamente em comparação aos demais. Pode-se observar que a superfície da amostra de PS é lisa e limpa, sem nenhum defeito, após os primeiros 3 meses de exposição em todos os locais. Quanto às propriedades mecânicas, devido à quebra da cadeia de PS e à diminuição do peso molecular durante a degradação, rachaduras se formam espontaneamente, e sua quantidade e largura aumentam gradualmente com o aumento do tempo de exposição. Em Qionghai, Chennai e Sansha, as rachaduras transversais com largura e quantidade semelhantes podem ser vistas após 6 meses, o que é mais cedo do que em outros locais. Isso significa que a superfície das amostras de PS nesses locais quentes e úmidos sofreu rachaduras mais graves (Shi et al. 2019, p. 140).

4. ANÁLISES TÉRMICAS

As análises térmicas (AT) compõem uma variedade de técnicas capazes de mensurar a resposta do material em função da variação de temperatura controlada e correlacionar os dados com propriedades físicas do material bem como seus históricos térmicos e mecânicos, para caracterizar e projetar processos usados em sua fabricação e para estimar sua vida útil em vários ambientes utilizando poucos miligramas de amostra. Dentre a vasta gama de técnicas, destacam-se a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), a Análise Termogravimétrica (TGA), a Análise Termomecânica (TMA) e a Análises Dinamo Mecânica (DMA). Por esses motivos, implementam-se os instrumentos de análise térmica nas atividades diárias dos laboratórios e em outros setores em que polímeros estão sendo fabricados ou desenvolvidos. Assim, a análise térmica é um dos métodos mais importantes de pesquisa e inovação e no controle de qualidade no desenvolvimento e na fabricação de materiais poliméricos, bem como nos setores que incorporam esses materiais em seus produtos (Menczel, Prime & Gallagher, 2009, p.1). Contudo, este trabalho discorrerá particularmente sobre a aplicação das duas primeiras técnicas no estudo dos efeitos da degradação dos polímeros, visto que a maioria das aplicações de DSC envolve o estudo de polímeros (Menczel, Prime & Gallagher, 2009, p.8).

Note que todas estas técnicas se relacionam intimamente à termodinâmica, portanto, surge a necessidade de entender o básico sobre este campo da física e da química. Por sua vez, a termodinâmica estuda processos de transferência de energia que se sucedem em duas principais formas: trabalho e calor. Define-se *calor* como a transferência de energia provocada pela variação de temperatura entre dois sistemas sendo espontânea do sistema com maior temperatura para o sistema com menor temperatura. As quantidades de calor são mensuradas em joule (J), unidade do Sistema Internacional de Medidas (SI). Com as funções de estado como entalpia (H), entropia (S), energia interna (U), pressão (p), volume (V), capacidade calorífica à pressão constante (C_p) torna-se possível descrever processos reversíveis, objetos de estudo durante uma análise (Menczel et. al., 2009, p. 9).

Existem quatro Leis da Termodinâmica que regem os processos reversíveis. A Lei Zero nos apresenta o conceito de temperatura a partir do equilíbrio térmico. Quando este é alcançado, não há variação de temperatura, porque não houve transferência de energia na forma de calor. Por exemplo, havendo dois sistemas A e B, se o sistema A, em contato com o sistema B, estiver em uma temperatura superior

à temperatura de A, haverá troca de energia entre os sistemas na forma de calor do sistema A para o sistema B até que não exista mais ganho ou perda de calor, ou seja, ambos estarão na mesma temperatura; em equilíbrio térmico. A Primeira Lei da Termodinâmica enuncia o princípio de conservação de energia: a variação da energia interna (U) de um sistema termodinâmico é igual ao calor (Q) adicionado ao sistema e todo o trabalho (W) feito por ele. Em termos matemáticos, $\Delta U = Q + W$. Ao que se diz respeito à Segunda Lei da Termodinâmica, determina que, espontaneamente, não é possível que o calor flua através de corpos em menor temperatura para corpos em maior temperatura e nem convertido completamente em trabalho (W). Já a última, a Terceira Lei da Termodinâmica, define que a entropia de um material perfeitamente cristalino no zero absoluto é igual a zero. Entender estes aspectos básicos da termodinâmica possibilita compreender os princípios das técnicas de análises térmicas e correlacionar com as respostas obtidas durante os ensaios com as propriedades de interesse. Para tanto, mais alguns termos chave serão elucidados a seguir antes de se iniciar a discussão das técnicas de TGA e DSC (Menczel et. al., 2009, p. 9).

4.1 TEMPERATURA

Para sistemas em equilíbrio, a temperatura determina o fluxo de calor entre os sistemas termodinâmicos onde a velocidade das partículas é modelada pela Distribuição de Boltzmann que, por sua vez, representa a distribuição de energia entre partículas idênticas, mas distinguíveis entre si. A partir da Segunda Lei da Termodinâmica, estabelece-se a temperatura como sendo a taxa com que a energia interna do sistema varia com a entropia a volume constante, $T = (dU/dS)_V$; isso significa que, quanto maior a temperatura, maior a variação de energia interna do sistema (Menczel et. al., 2009, p. 10-11).

4.2 CALOR

Define-se o calor como uma forma de troca de energia de processos espontâneos entre um corpo de maior temperatura para um corpo de mais baixa temperatura, em consonância com o postulado pela Segunda Lei da Termodinâmica. Este fluxo procede até o ponto em que ambos os sistemas atingem o equilíbrio térmico; a mesma temperatura. Em escala infinitesimal, denota-se matematicamente este processo pela expressão:

$$dU = \delta Q + \delta W.$$

Note que, porque as variáveis *calor* e *trabalho* se tratam de diferenciais inexatas, isto é, não possuem uma solução geral analítica, não são funções de estado e, portanto, dependem do “caminho” de seus respectivos estados inicial e final (Menczel et. al., 2009, p. 12).

Para casos mais simples de serem estudados como sistemas gasosos, por exemplo, o trabalho realizado pode ser um trabalho de compressão ou expansão. Deste modo, a equação anterior pode ser reescrita por:

$$dU = \delta Q - pdV$$

$$\delta Q = dU + pdV$$

$$dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV$$

A partir desta equação se deduz que processos sucedidos a volume constante transferem energia apenas por calor. Nestas condições, a variação de energia interna é igual à quantidade de calor expelida ou absorvida pelo sistema. Assim, o calor passa a ser uma função de estado o que facilita muito o estudo dos fenômenos de transferência de energia (Menczel et. al., 2009, p. 12).

Posto o conceito de calor, faz-se necessário compreender como a energia pode fluir nesta forma. Destacam-se como as três principais maneiras de se propagar calor como condução, convecção e radiação térmica. Na primeira delas, a condução, o calor flui entre os corpos desde que estes estejam em contato um com o outro. Outro modo com o qual a condução é possível é através da difusão, isto é, quando os átomos ou moléculas cedem parte da sua energia vibracional para seus vizinhos. Ao que se diz respeito à convecção, o calor se propaga de uma superfície sólida para um material fluído como um gás, um vapor ou um líquido e vice-versa. Por último, a radiação térmica acontece quando o calor é emitido da superfície do sistema na forma de energia eletromagnética, assim, independe de um meio para transmitir calor. A intensidade e a frequência da radiação dependem exclusivamente da temperatura da superfície do corpo; ambos aumentam à medida que a temperatura sobe (Menczel et. al., 2009, p. 12).

O calor pode “aparecer” em vários contextos. Por exemplo, quando se pensa em uma reação química, a formação e quebra de ligações exige a transferência de energia que, comumente, está na forma de calor. Ao pensarmos em uma macro

escala, o processamento de materiais também produz energia assim. Para este tipo, o nomeamos como calor latente. Por sua vez, o calor latente é a quantidade de calor cedido ou absorvido pelo material durante a etapa de transição de fase, como quando a água muda do estado sólido para o estado líquido, por exemplo. Adota-se frequentemente como sinônimo o termo calor de transição para se referir ao calor latente (Menczel et. al., 2009, p. 12).

4.3 ENTALPIA

Predominantemente, os processos que um sistema sofre se sucedem à pressão constante, em especial quando se trata de polímeros. Isso porque polímeros podendo ser sólidos ou líquidos são, portanto, incompressíveis. A partir disso, surge a necessidade de uma nova função de estado que descreva o trânsito de energia na forma de calor à pressão constante. Visando este fim, Gibbs elucidou o conceito de entalpia, $H \equiv U + pV$.

Tal qual a energia interna, a entalpia é também uma função de estado se diferenciando apenas pela correção no trabalho de volume e sendo particularmente útil quando se trata de descrever os fenômenos de transferência de energia entre sistemas termodinâmicos à pressão constante. No entanto, a variação de volume com a temperatura para sólidos e líquidos é pequena e, portanto, a entalpia e energia interna seguem a mesma proporção. A partir disso, pode-se interpretar que o aumento da entalpia de um sistema em equilíbrio termodinâmico é idêntico ao calor adicionado ou removido do sistema, o que se traduz matematicamente como $\Delta H = Q$. Note que, embora haja equipamentos capazes de mensurar propriedades como a entalpia, esta não é obtida diretamente, mas calculada com base na capacidade calorífica do material caso esta seja conhecida em todo o intervalo de temperatura desde o zero absoluto (Menczel et. al., 2009, p. 13).

4.4 CAPACIDADE CALORÍFICA

Ao tratarmos da técnica de DSC há uma função de estado de extrema importância: a capacidade calorífica. Esta propriedade nos demonstra quando calor é necessário ser adicionado para que se eleve em 1°C a temperatura da amostra. Quando relacionada a unidade de massa para um material, denota-se por capacidade calorífica específica sendo expressa em $\text{J/K}\cdot\text{mol}$ ou $\text{J/K}\cdot\text{kg}$ em unidades do Sistema Internacional. A capacidade calorífica pode ser determinada à pressão constante (C_p) e a volume constante (C_v).

Capacidade calorífica à pressão constante:

$$C_p \equiv \left(\frac{\delta Q}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

Capacidade calorífica a volume constante:

$$C_v \equiv \left(\frac{\delta Q}{\partial T} \right)_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$$

Em condições onde reações químicas ou transições de fase não acontecem, a amplitude da curva do gráfico de DSC é proporcional à capacidade calorífica da amostra do material à pressão constante. Como é impossível manter o volume de uma amostra constante à medida que a temperatura varia, os equipamentos de DSC sempre mensuram a capacidade calorífica à pressão constante. Caso seja necessário determinar esta propriedade a volume constante, assim como se faz com a entalpia, calcula-se a partir de relações matemáticas conhecidas (Menczel et. al., 2009, p. 15).

4.5 TRANSIÇÃO DE FASE

Como resultado da mudança de temperatura e/ou pressão, um sistema termodinâmico sofre alterações em seu estado físico que, por sua vez, são nomeadas transição de fase. Em 1933, o físico Ehrenfest caracterizou como transição de primeira ordem como sendo o ponto de descontinuidade da derivada parcial da energia livre com respeito à variável termodinâmica de interesse fosse a pressão ou temperatura, por exemplo. Fusão, evaporação, sublimação, transições de cristal para cristal, cristalização, condensação e deposição, também chamada de dessublimação, são transições de primeira ordem (Menczel et. al., 2009, p. 16).

4.5.1 FUSÃO

O ponto de fusão (T_m) é a temperatura na qual um sólido cristalino atinge o estado de um líquido isotrópico, isto é, possui as mesmas propriedades mecânicas em todas as direções. Em uma curva de DSC, por exemplo, o ponto de fusão de uma substância de baixa massa molecular e de alta pureza pode ser encontrado na intersecção da borda principal do pico de fusão com a linha de base extrapolada. Entretanto, o mesmo não pode ser aplicado no caso da determinação do ponto de

fusão para substâncias de baixa massa molecular de baixa pureza ou para polímeros semicristalinos, por exemplo. Em ambos, os intervalos de derretimento são alargados em especial para polímeros semicristalinos. Para determinar o T_m nestes casos, considera-se o ponto de mais alta temperatura do evento endotérmico. No caso de polímeros, essa temperatura corresponde à taxa máxima do processo de fusão (T_{mp}). Ainda se tratando deste tópico, existe o calor de fusão ou entalpia de fusão (ΔH_m) que pode ser descrito como a quantidade de calor a ser fornecida que seja suficiente para transformar 1g de uma substância cristalina sólida em um líquido isotrópico (Menczel et. al., 2009, p. 16).

4.5.2 TEMPERATURA DE CRISTALIZAÇÃO

A temperatura de cristalização ou temperatura de ponto de congelamento é a temperatura na qual um líquido anisotrópico se torna um sólido cristalino enquanto esfria. Em um caso de supercongelamento, como resultado, o ponto de congelamento é quase sempre inferior ao ponto de fusão. Para substâncias puras de baixa massa molecular, o ponto de congelamento é determinado como o ponto de intersecção da borda principal da curva de exoterma até a linha de base extrapolada. Para polímeros semicristalino, a temperatura de cristalização é a mais alta temperatura da curva de exoterma de cristalização (Menczel et. al., 2009, p. 17).

4.6 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL

Calorimetria exploratória diferencial, do inglês *Differential Scanning Calorimetry* (DSC), é uma técnica analítica usada para medir a quantidade de calor liberado ou absorvido por uma amostra durante o seu aquecimento ou resfriamento em um dado intervalo de temperatura. Além de ser usada para determinar as propriedades térmicas de um material, a calorimetria exploratória diferencial é usada para estabelecer a temperatura na qual uma transição de fase específica ocorre seja uma transição vítrea, fusão ou cristalização.

Os dois tipos principais de calorímetros para este fim diferenciam-se em 1) DSC por fluxo de calor e 2) DSC de compensação de potência. Eles se distinguem entre si pelo arranjo e pelo método de medição (Menczel et. al., 2009, p. 18).

4.6.1 DSC DE FLUXO DE CALOR

Os equipamentos DSC de fluxo de calor pertencem à classe dos calorímetros trocadores de calor. Neste tipo de instrumento, a quantidade de calor a ser trocada com o ambiente é conduzida por um caminho bem determinado com uma resistência

térmica definida. O primeiro sinal medido é a diferença de temperatura que estabelece a intensidade da troca e é proporcional à taxa do fluxo de calor (Höhne, 2003, p.10).

Com respeito aos tipos de DSC de fluxo de calor, existem três principais arranjos de troca de calor:

1) O sistema de medição tipo disco: a principal característica deste sistema de medição é que o fluxo de calor principal vindo do forno para as amostras passa por um disco com condutividade térmica moderada que pode ser fabricado de metais, vidro de quartzo ou cerâmicas. As amostras ou contêineres de amostras são posicionados ao centro de um disco simétrico que já possui os sensores de temperatura. Cada sensor de temperatura cobre a área de suporte do respectivo recipiente, de modo que a calibração possa ser realizada independentemente da posição da amostra. No entanto, para manter as incertezas de medição as mínimas possíveis, a disposição da amostra e da referência e do sensor de temperatura em relação um ao outro e ao suporte deve ser sempre igual. É o mais simples e fácil arranjo com alta sensibilidade e um volume de amostra pequeno. No entanto, o calor trocado entre o forno e a amostra é limitado e com isso, permite apenas taxas de aquecimento e resfriamento moderadas. O tipo e a quantidade de sensores de temperatura variam (Höhne, 2003, p.10).

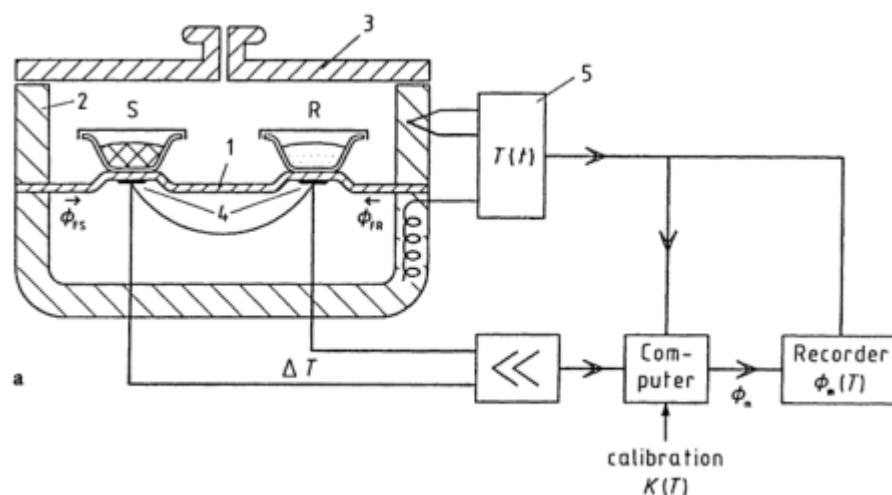


Figura 18. DSC de fluxo de calor com sistema tipo disco. 1- Disco, 2- Forno, 3- Tampa, 4- Termopar, 5- Controlador, S o cadinho com a amostra, R o cadinho de referência (Höhne, 2003, p.11).

2) O sistema de medição tipo Turret: este tipo de sistema faz a troca de calor pequenos cilindros ocios que funcionam como suporte de amostra elevado. São mais sofisticados, possuem alta sensibilidade, trabalham com volumes de amostras

pequenos, possuem rápida resposta térmica o que permite grandes taxas de aquecimento e resfriamento.

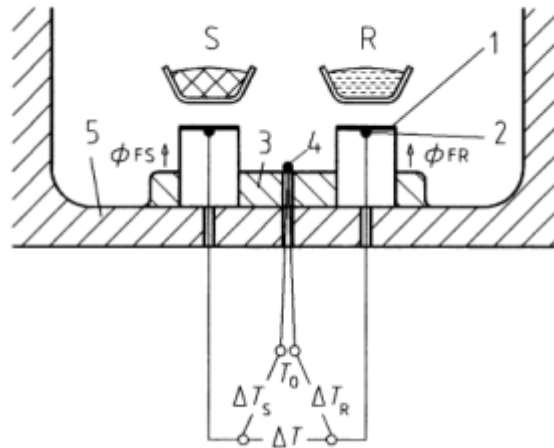


Figura 19. DSC de fluxo de calor do tipo Turret. 1- Plataforma elevada para amostra (S) e referência (R), 2- Termopar, 3- Corpo de liga Cu-Ni, 4- Termopar de Cu-Ni, 5- Forno de prata (Höhne, 2003, p.14).

3) O sistema de medição tipo cilindro: o forno cilíndrico é projetado com duas cavidades cilíndricas em bloco, cada uma das quais abriga um recipiente de amostra cilíndrico fixo. Esses recipientes são conectados ao forno ou entre si por meio de vários termopares (termopilhas), que são os recursos definidores desse sistema de medição. No primeiro modelo criado, a superfície externa de cada contêiner com as amostras está em contato com numerosos termopares conectados em serie entre o contêiner e o forno. Os fios do termopar servem como o único caminho de condução de calor do forno para as amostras e são indistinguíveis dos sensores de diferença de temperatura. Ambos os contêineres de amostras são termicamente desacoplados, e a troca de calor é limitada a partes do forno maciço. O sinal de medição é a diferença média de temperatura entre os recipientes de amostra, gerada pela conexão diferencial de ambas as termopilhas: $\Delta T = \Delta T_{FS} - \Delta T_{FR} = \Delta T_{SR}$ (Höhne, 2003, p.15).

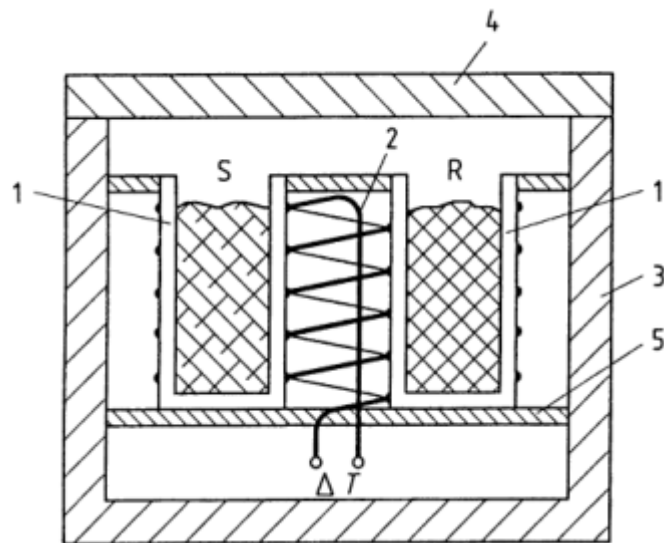


Figura 20. DSC de fluxo de calor do tipo cilindro. 1- Contêiner da amostra, 2- Termopar, 3- Forno, 4- Tampa, 5- Suporte do contêiner, S amostras, R referência, ΔT diferença de temperatura entre os contêiners (Höhne, 2003, p.16).

4.6.2 DSC DE COMPENSAÇÃO DE POTÊNCIA

Diferentemente dos DSC de fluxo de calor, o DSC para compensação de energia é um tipo de calorímetro de compensação de calor. A energia elétrica é usada para compensar todo ou quase todo o calor que está sendo medido e pode ser ajustada. O sistema consiste em dois microfornos idênticos montados dentro de um bloco de alumínio com termostato. Os fornos são feitos de uma liga metálica de platina e irídio e cada um possui seu próprio sensor de temperatura feito em platina e uma resistência para aquecimento também da mesma composição (Höhne, 2003, p.17).

Ao decorrer do aquecimento, o circuito de controle fornece a mesma potência de aquecimento aos dois microfornos com a finalidade de promover uma alteração na temperatura média de acordo com a taxa de aquecimento predefinida. Caso haja simetria térmica, os fornos terão sempre a mesma temperatura. Em contraste, a assimetria térmica é o resultado da diferença de temperatura entre os microfornos em virtude de, por exemplo, uma reação que possa vir a se suceder na amostra. Monitora-se a variação de temperatura a partir do sinal de entrada e de um circuito secundário presente no forno da amostra de referência. Este circuito, por sua vez, compensa a taxa de fluxo de calor da reação por meio de controle proporcional, ajustando a potência de aquecimento do forno de amostras conforme necessário. A potência de aquecimento de compensação é proporcional à diferença de temperatura restante (Höhne, 2003, p.18).

Em comparação ao DSC de fluxo de calor, o DSC de compensação de potência oferece as vantagens de possuir um caminho de condução térmica mais curto entre a amostra e o forno e, por causa da pequena massa dos microfornos, possuem uma resposta quase imediata para a reação da amostra. Além disso, a diferença de temperatura entre os microfornos da amostra e da referência são mínimas devido à compensação de calor por potência elétrica. Há ainda o fato de que a energia total compensada é igual ao calor de reação ou ao calor de transição sendo possível ser calculado a partir da integral sobre a curva do gráfico gerado (Höhne, 2003, p.18).

4.6.3 PARÂMETROS DE ANÁLISE

A. TAXA DE AQUECIMENTO: Este parâmetro expressa a velocidade com qual a amostra é aquecida em °C/min como unidade de medida, sendo crucial para a análise. A taxa de aquecimento influencia o formato da curva do gráfico de DSC e, conseqüentemente, os resultados calculados a partir deles. Por exemplo, o formato da transição vítrea também é afetado pela alteração da taxa de aquecimento. Isto significa que, analisar a velocidades muito altas produz gráficos com curvas alargadas devido aos grandes gradientes de temperatura na amostra fazendo com que o material da amostra demore para aquecer uniformemente, comprometendo o resultado final. Analogamente, utilizar grandes quantidades de massa de amostra produz alargamento de transições de fase pelo mesmo motivo: grandes gradientes de temperatura acarretando aquecimento não uniforme. Portanto, para uma maior precisão de análise, recomenda-se baixas taxas de aquecimento e pouca massa de amostra. Contudo, exceto por este último parâmetro, nem todas as análises performam igualmente sob baixas taxas de aquecimento. Por outro lado, a sensibilidade da técnica pode melhorar com o aumento da massa da amostra e da taxa de aquecimento. Por isso, a depender do material analisado, taxas de aquecimento maiores podem ser mais adequadas. Porém, é importante ter em vista que ao alterar a taxa de aquecimento faz-se necessário uma calibração do equipamento previamente à análise. A taxa de aquecimento mais comumente empregada é de 10°C/min, enquanto para avaliações de pureza é de 1°C/min (Menczel et. al., 2009, p. 32).

B. TAXA DE RESFRIAMENTO: Assim como a taxa de aquecimento, a taxa de resfriamento representa uma importante variável em Análises Térmicas. Em particular, se tratando de polímeros, a taxa de resfriamento pode modificar os resultados. Por

exemplo, a temperatura de cristalização e a temperatura de transição vítrea mudam conforme a taxa de resfriamento é alterada. Neste primeiro caso, se resfriarmos muito depressa, não se alcança a fase de cristalização, mas sim o estado de transição vítrea refletindo diretamente no grau de cristalinidade dos polímeros. Além de desempenhar este papel, os experimentos de resfriamento permitem analisar o histórico térmico reprodutível das amostras quando for necessária a comparação com outras (Menczel et. al., 2009, p. 33).

C. MASSA DA AMOSTRA: Da mesma forma que os parâmetros anteriores, a seleção da quantidade de amostra impacta criticamente análises de DSC. Antes de cada corrida, assim referidas as análises, deve-se pesar as amostras. Amostras muito massivas causam gradiente térmico e defasagem no aquecimento e, para massas ainda mais extensivas, a proporcionalidade linear entre a massa da amostra e o calor medido se perde. No outro extremo, quantidades mínimas arruínam a sensibilidade da análise. A faixa ideal de massa de amostra está entre 3 a 10mg. A utilização de quantias maiores (20 a 40mg) tem por objetivo a determinação de capacidade calorífica específica. Por sua vez, empregam-se frações menores que esta faixa na determinação de pureza (Menczel et. al., 2009, p. 33).

D. GÁS DE PURGA: Os fornos dos equipamentos de DSC, em especial o ambiente onde contém a amostra, necessitam de limpeza constante para:

- Evitar a condensação de água na célula do equipamento e sob a amostra quando realizada análises à baixas temperaturas;
- Remover contaminantes voláteis de tipos específicos de amostras;
- Manter uma atmosfera constante sob a amostra;
- Evitar turbulências durante o aquecimento;
- Evitar acúmulo de produtos de degradação no equipamento;
- Melhorar a transferência de calor para a amostra;
- Evitar oxidação em altas temperaturas.

São comumente usados como gases de purga o gás nitrogênio, o qual cria uma atmosfera inerte e evita a oxidação da amostra. O ar sintético ou gás oxigênio habitualmente empregados em ensaios de teste oxidativo como o teste para Tempo de Indução Oxidativa (OIT), em uma livre tradução do inglês. Como alternativa para ensaios em baixíssimas temperaturas nas quais o gás nitrogênio e o gás oxigênio

condensariam, um gás de purga para estes casos seria o hélio; em análises rápidas, o hélio é uma excelente escolha. Em situações nas quais a temperatura é acima de 600°C, o gás argônio se mostra uma opção devido à baixa condutividade térmica que possui, o que inibe as perdas de calor. Contudo, operar em baixas temperaturas com este gás acarreta em perda de resolução e sensibilidade. Independentemente do gás utilizado todos devem possuir altíssima pureza e serem secos, isto é, não possuem vapor de água em sua composição (Menczel et. al., 2009, p. 33).

No entanto, assim como os demais parâmetros, a calibração requer atenção. Para gases de purga como oxigênio, nitrogênio e ar sintético que possuem condutividades térmicas similares, trocá-los entre cada ensaio de forma alguma afetaria a acurácia do equipamento, porém, o mesmo não é válido quando trocamos de gás nitrogênio para gás hélio, por exemplo (Menczel et. al., 2009, p. 34).

E. CADINHOS: Em análises de DSC, as amostras jamais devem tocar a superfície dos fornos, porque, do contrário, haverá contaminação que produzirão sinais em gráficos de ensaios futuros. Por isso, as amostras são colocadas em cadinhos (adaptação do inglês para *pans*). O calor é transferido do porta-amostra para o cadinho contendo a amostra por condução. Os cadinhos são feitos de materiais com boa condutividade térmica. A escolha do tipo do cadinho depende da finalidade da análise, já que cada material suporta um intervalo de temperatura e pressão diferentes (Menczel et. al., 2009, p. 34).

Os cadinhos são peças cilíndricas pequenas semelhantes às tampas de garrafa. As suas tampas possuem formato parecido, mas são mais rasas. Após adicionar a amostra ao cadinho, a tampa é colocada com a parte abaulada em contato com a amostra e selada com um dispositivo que as compacta. Para cadinhos padrão, as análises podem acontecer tanto com ou sem as tampas. Selar os cadinhos melhora a transferência de calor por condução entre a amostra e o porta-amostras do forno do equipamento, reduzindo gradientes térmicos, evita que a amostra vaze e a preserva caso se deseje realizar outros tipos de estudo. Lembrando a preservação da amostra depende da temperatura trabalhada e do tipo. A pressão interna neste tipo de cadinho permanece constante em qualquer temperatura. Se for necessário que o gás de purga esteja em contato direto com a amostra, realiza-se um pequeno furo na tampa do cadinho selado. Emprega-se esta técnica geralmente quando se analisa amostras que

volatilizam, em análise de filmes ou no estudo de pressão de vapor (Menczel et. al., 2009, p. 35).

Existem ainda cadinhos hermeticamente selado os quais frequentemente são designados para ensaios específicos como, por exemplo, estudos de volatilidade de líquidos incluindo calor específico, estudos de materiais que sublimam, estudos de soluções aquosas em temperaturas superiores a 100°C, estudos de materiais que produzem gases corrosivos ou condensáveis e entre outros. Contudo, cadinhos hermeticamente selados reduzem a transferência térmica por condução entre ele, a amostra e o porta-amostras causando baixa resolução quando comparado aos cadinhos padrão (Menczel et. al., 2009, p. 35).

Os cadinhos podem ser feitos de alumínio, platina, ouro, prata, cobre ou aço inoxidável em alto grau de pureza sendo os de alumínio os mais comuns de serem utilizados. Na Tabela 4 são apresentados cadinhos feitos de vários materiais com os respectivos intervalos de temperatura e de pressão de trabalho (Menczel et. al., 2009, p. 35).

Tabela 4. Tipos de cadinho e suas respectivas temperaturas e pressões de trabalho (TA Instruments TN18, 2001)).

TIPO DO CADINHO	INTERVALO DE TEMPERATURA UTILIZÁVEL (°C)	PRESSÃO INTERNA (MPa)
PADRÃO		
Alumínio	De -180 até 600	-
Cobre	De -180 até 725	-
Ouro	De -180 até 725	-
Platina	De -180 até 725	-
Grafite	De -180 até 725	-
HERMÉTICO		
Alumínio	De -180 até 600	Até 0.3
AL com tampa furada	De -180 até 600	Até 0.3
Alumínio revestido	De -180 até 600	Até 0.3
Ouro	De -180 até 725	Até 0.6

Algumas especificidades a serem consideradas a respeito do uso de cada cadinho:

- i) Cadinhos feitos de platina, cobre ou ouro são usadas quando a amostra a ser estudada interage com o alumínio ou possui uma transição de fase observável entre 600 a 725°C;
- ii) Cadinhos de cobre são usados em estudos de estabilidade térmica oxidativa de materiais poliméricos empregados no recobrimento de cabos e fios;
- iii) Em casos em que ligas são formadas com o material do cadinho ou existe uma interação indesejada, utiliza-se cadinhos fabricados em grafite.
- iv) Cadinhos feito com de alumínio revestido e com ouro são usados para amostras que reagem com alumínio como as amostras biológicas;
- v) Cadinhos de ouro são usados para contextos em que alta pressão interna ou altas temperaturas são necessárias para o ensaio como é o caso da determinação de capacidade calorífica específica para líquidos.

4.6.4 TEMPO DE INDUÇÃO OXIDATIVA

O Tempo de Indução Oxidativa, do inglês *Oxidation Induction Time* (OIT), é um tipo de ensaio realizado com um DSC e é definido como o tempo para o início da oxidação de um corpo de prova exposto a um gás oxidante como ar sintético ou oxigênio em uma temperatura de teste isotérmica elevada. Este parâmetro funciona como um indicador da estabilidade dos materiais à oxidação. No geral, este tipo de ensaio é realizado no controle de qualidade e para verificar a eficácia de vários inibidores de oxidação adicionados em polímeros, lubrificantes, graxas e para gorduras comestíveis. Normalmente, nas medições de OIT, a amostra é programada por temperatura em um recipiente de amostra aberto, desde a temperatura ambiente até a temperatura de teste, sob uma atmosfera inerte. Atingida a temperatura de teste e a isoterma em equilíbrio, altera-se o gás de purga para um gás oxidante e o temporizador é ativado. O tempo decorrido do primeiro instante em que o material é exposto à atmosfera oxidativa (t_0) até o início da oxidação (t_{onset}) é o valor do OIT. Sendo a oxidação um evento térmico exotérmico, nota-se sua ocorrência por um pico mesmo que para vários ensaios deste tipo seja suficiente que surja apenas o início do pico (Schmid, 2003, p.421-422).

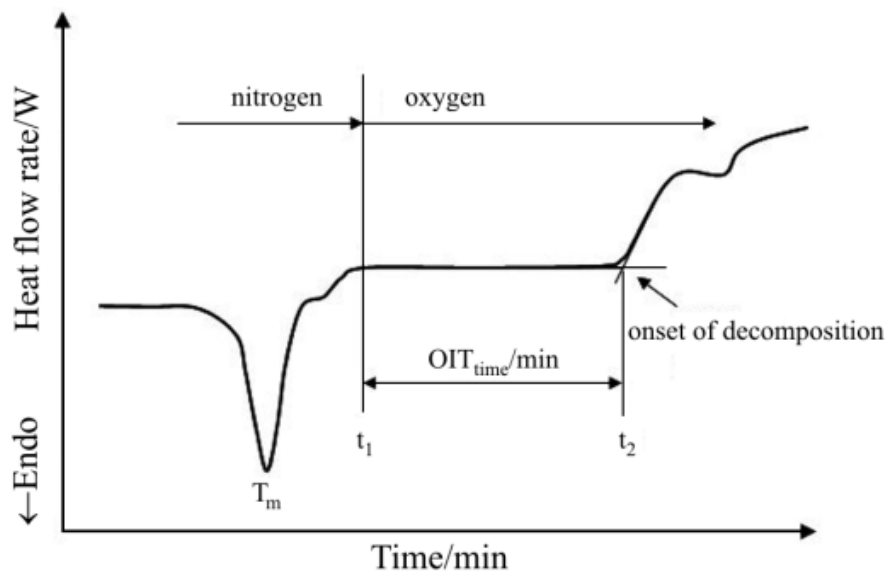


Figura 21. Exemplo de ensaio de OIT (Schmid, 2003, p.422).

As condições para a realização do teste de OIT são programadas em duas partes. A primeira delas consiste em uma taxa de aquecimento mais alta possível, sem ultrapassar a temperatura de teste, que varia da temperatura ambiente até a isoterma desejada. Com respeito a segunda parte, alcançada a isoterma, o ensaio se sucede conforme já mencionado. A temperatura normalmente varia entre 150 e 210°C e produz valores de OIT entre 15 e 100 minutos tendo em mente que que valores superiores torna possível realizar mais testes, no entanto a custo da precisão da medida. Por padrão, 200°C é a temperatura padrão para estes ensaios (Schmid, 2003, p.422).

Algumas estratégias analíticas tornam-se a chave para contornar eventuais problemas durante as análises de materiais. Se o material for estável sob condições oxidativas, os valores de OIT serão bastante longos. Para reduzir o tempo de ensaio, é possível, por exemplo, aumentar a temperatura. Todavia, vários inibidores de oxidação volatilizam em temperaturas superiores a 180°C, por isso, ao invés de medir a eficácia dos inibidores de oxidação, o que será monitorado é o processo de volatilização destes. Outro problema que pode acontecer ao elevarmos demais a temperatura é que, imediatamente à troca da atmosfera inerte para a atmosfera oxidante, o corpo de prova degrada. Ainda assim, o que se pode fazer é aumentar o teor de gás oxidante no gás de purga. Por exemplo, uma atmosfera de ar sintético com 21% oxigênio pode ter seu teor elevado para 100% de oxigênio (Schmid, 2003, p.422).

Uma outra maneira de se contornar o problema seria usando um DSC de pressão (PDSC). A técnica consiste em pressurizar o corpo de prova com oxigênio reativo à temperatura ambiente. Então, a temperatura é programada até a temperatura de teste com taxa de aquecimento constante. O tempo inicial do OIT (t_0) começa a ser contado quando a temperatura de teste programada é alcançada (T_0) (Schmid, 2003, p.422).

4.6.5 TEMPO DE INDUÇÃO OXIDATIVA DINÂMICO

De acordo com Schmid e Affolter, ensaios de OIT dinâmico requerem menos trabalho em comparação com análises de OIT convencionais. Neste tipo de teste, a amostra é submetida a aquecimento constante, por exemplo, $10^\circ\text{C}/\text{min}$ sob atmosfera de gás oxigênio puro ou ar sintético desde o começo, logo, não há troca de gás de purga em um tempo definido. No termograma referente ao ensaio, define-se o OIT dinâmico como a temperatura na qual inicia-se o processo de decomposição da amostra (Schmid, 2003, p.422-423).

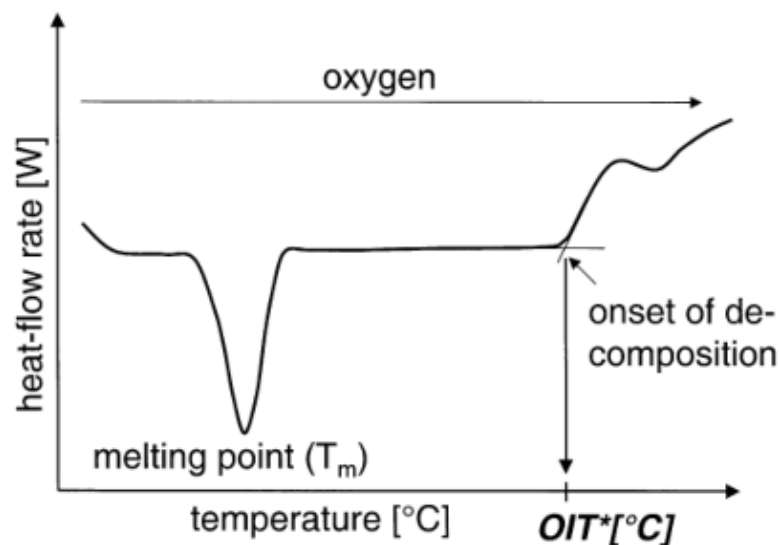


Figura 22. Diagrama esquemático para a determinação de OIT dinâmico como o início da temperatura de decomposição (Schmid, 2003, p.423).

4.7 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

Análise Termogravimétrica, do inglês *Thermogravimetric Analysis* (TGA), é uma técnica analítica na qual a massa de uma amostra é medida em função da temperatura ou do tempo em condições isotérmicas. Assim como é o caso do DSC, TGA também é o nome dado ao equipamento que desempenha este tipo de análise: Analisador Termogravimétrico (*Thermogravimetric Analyzer*). Obtém-se como

resultado de uma análise TGA uma curva das perdas de massa *versus* a temperatura ou tempo. Ao derivarmos esta primeira curva seja em função do tempo ou da temperatura é monitorado as taxas de mudança de massa da amostra, ou seja, com que velocidade há variação de massa. Este tipo de interpretação é conhecido por análise termogravimétrica diferencial, do inglês, *Differential Thermalgravimetric Analysis* (DTA) e possibilita a visualização direta dos eventos térmicos sofridos pela amostra (Ionashiro, M., & Giolito, I., 2005).

Alterações na quantidade de massa se verificam de variadas maneiras sejam por perda ou ganho de massa ou por reação com a atmosfera da vizinhança. Por exemplo:

- i) Evaporação de constituintes voláteis como água de cristalização, gases adsorvidos, umidade;
- ii) Oxidação de metais;
- iii) Decomposição oxidativa de substâncias orgânicas;
- iv) Decomposição térmica ou formação de gases;
- v) Reações químicas heterogêneas. Ex.: redução envolvendo o gás de purga contendo hidrogênio, reação de descarboxilação, reação de condensação, etc.;
- vi) Materiais ferromagnéticos que perdem suas propriedades magnéticas ao serem aquecidos além do Ponto de Curie.

4.7.1 FATORES QUE AFETAM AS CURVAS DE TG

A. TAXA DE AQUECIMENTO: Por via de regra, reduções das taxas de aquecimento do forno são diretamente proporcionais às temperaturas aparentes das reações de decomposição. Em outras palavras, uma diminuição da razão de aquecimento se reflete na diminuição das temperaturas na qual a reação se completa. Em comparação às reações lentas e irreversíveis, verifica-se que este fenômeno possui maior impacto nas reações rápidas de mesma natureza. Segundo o que consta em literatura, a detecção de compostos intermediários na curva de TG também é dependente da razão de aquecimento (Ionashiro, M., & Giolito, I., 2005).

B. EFEITO DA ATMOSFERA DO FORNO: O efeito da atmosfera do forno sobre a curva TG depende do tipo de reação que a amostra pode vir a sofrer, da natureza

do produto de decomposição do material e do tipo de atmosfera empregada na análise.

4.8 EXEMPLOS

Exemplo: Efeito da reciclagem na estabilidade térmica do polipropileno

Com o passar dos anos, a preocupação quanto ao consumo e descarte de polímeros no meio ambiente tem crescido. Todo polímero pode ser degradado, contanto que haja condições adequadas para tal, entretanto, os locais de descarte, onde geralmente estes materiais são destinados após o seu uso, não as possuem. Como consequência direta, eles se acumulam no meio ambiente. Por causa disso, um crescente movimento social tem pautado a importância de se preferir produtos mais amigáveis com o meio ambiente. Uma das maneiras de se alcançar este objetivo é através da reciclagem destes materiais, como o polipropileno (PP), um dos polímeros mais utilizados. Contudo, a reciclagem envolve trituração mecânica e o reprocessamento do material, formas que promovem efeito deletérios nas propriedades físicas e químicas do polímero. Em uma das partes do trabalho de Esmizadeh et. al. (2020), dentre as técnicas empregadas, os autores utilizaram ensaios de TGA para averiguar a estabilidade térmica do polipropileno reciclado em comparação ao polipropileno virgem.

Nas Figuras 23, 24, 25 e 26 mostradas a seguir, temos os termogramas obtidos de uma análise de polipropileno virgem (PP^v), polipropileno processado uma (PP^{x1}), duas (PP^{x2}) e três vezes (PP^{x3}), em atmosfera inerte a 5°C/min e 20°C/min, e, em seguida, o resultado da análise em atmosfera oxidativa sob mesmas taxas de aquecimento, respectivamente. Como primeiro resultado, em todas as análises, o PP degrada em apenas uma etapa. Pensando no tipo de agente iniciador, isto é, o efeito térmico, a forma mais comum de se iniciar a degradação por calor é através de cisões homolíticas. Este tipo de quebra produz macro radicais que, se estáveis o suficiente, se propagam pela massa polimérica induzindo a formações de novos radicais. O polipropileno, por sua vez, possui carbonos terciários ao longo da estrutura química das suas cadeias poliméricas e, macro radicais terciários são bastante estáveis. Isso significa que, esta única etapa de degradação ocorre desta maneira por causa da formação e propagação de macro radicais.

Outro comportamento relevante observado nos termogramas é tendência do polipropileno a degradar mais precocemente conforme o número de processamentos

do material aumenta. Este efeito é mais visível ao contrastarmos os resultados obtidos em taxas de aquecimento menores. Em um ambiente inerte, o PP começa a degradar em 300°C e atinge o apogeu em 475°C. Já em atmosfera oxidativa, a degradação se inicia em 250°C e termina em 425°C. Aqui fica evidente a ação de mecanismos de degradação oxidativa. Note que, os efeitos deletérios são mais pronunciados quando há contato da amostra com gás oxigênio. E, como esperado, a tendência é que o material quanto mais vezes for processado, mais facilmente oxidado ele será.

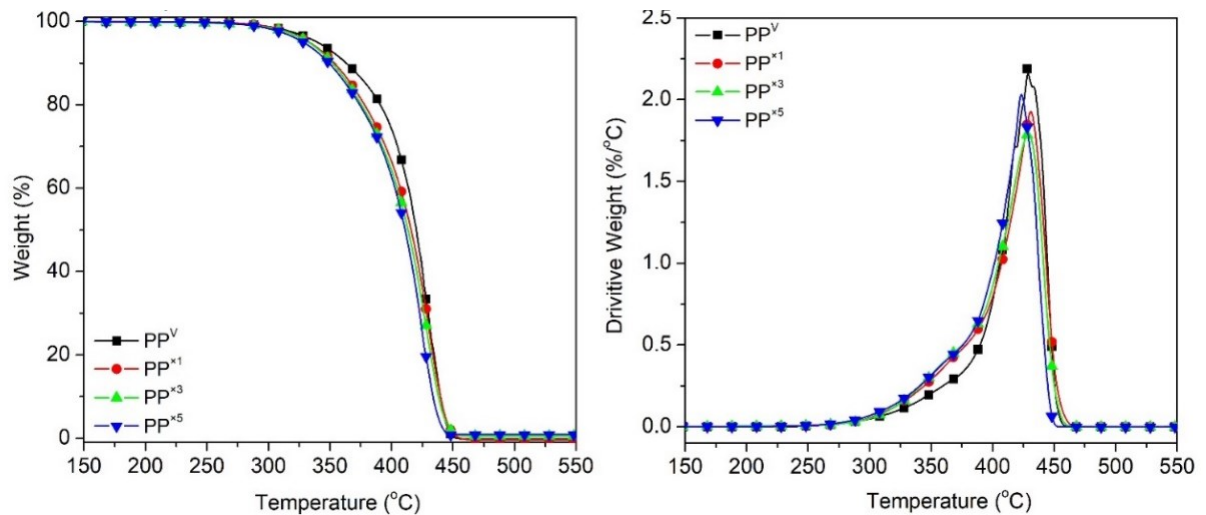


Figura 23. TGA e a derivada de primeira ordem (DTG) das curvas do polipropileno (PP) em atmosfera de gás nitrogênio em 5°C/min (Esmizadeh et. al., 2020).

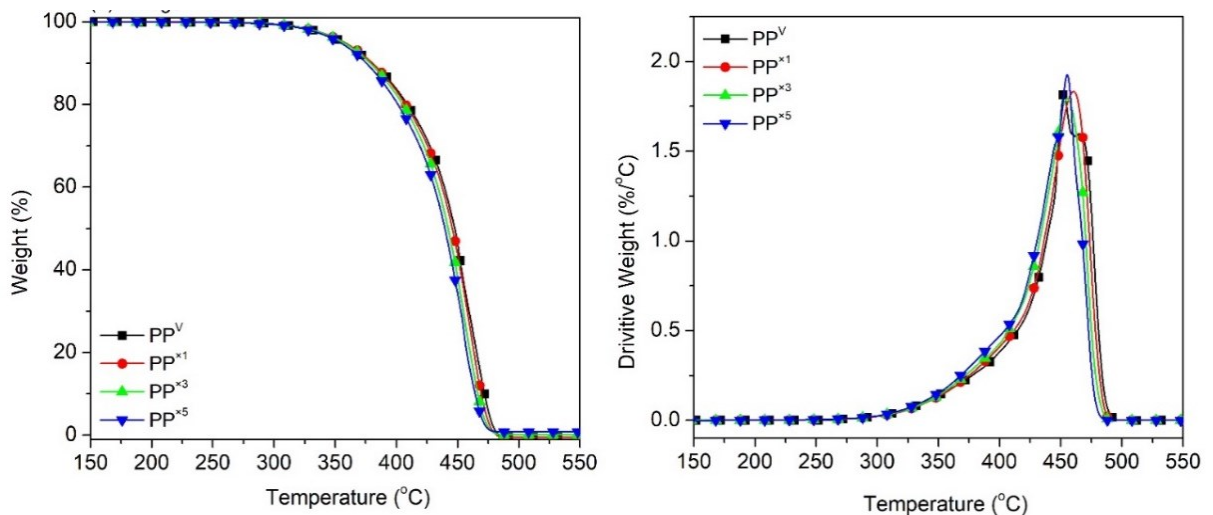


Figura 24. TGA e a derivada de primeira ordem (DTG) das curvas do polipropileno (PP) em atmosfera de gás nitrogênio em 20°C/min (Esmizadeh et. al., 2020).

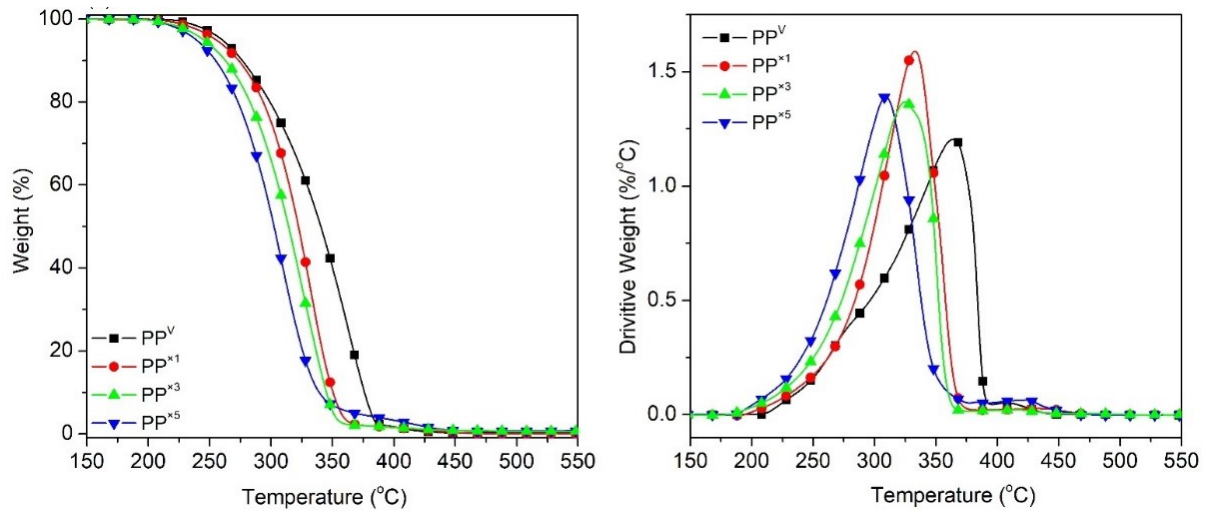


Figura 25. TGA e a derivada de primeira ordem (DTG) das curvas do polipropileno (PP) em atmosfera de gás oxigênio em 5°C/min (Esmizadeh et. al., 2020).

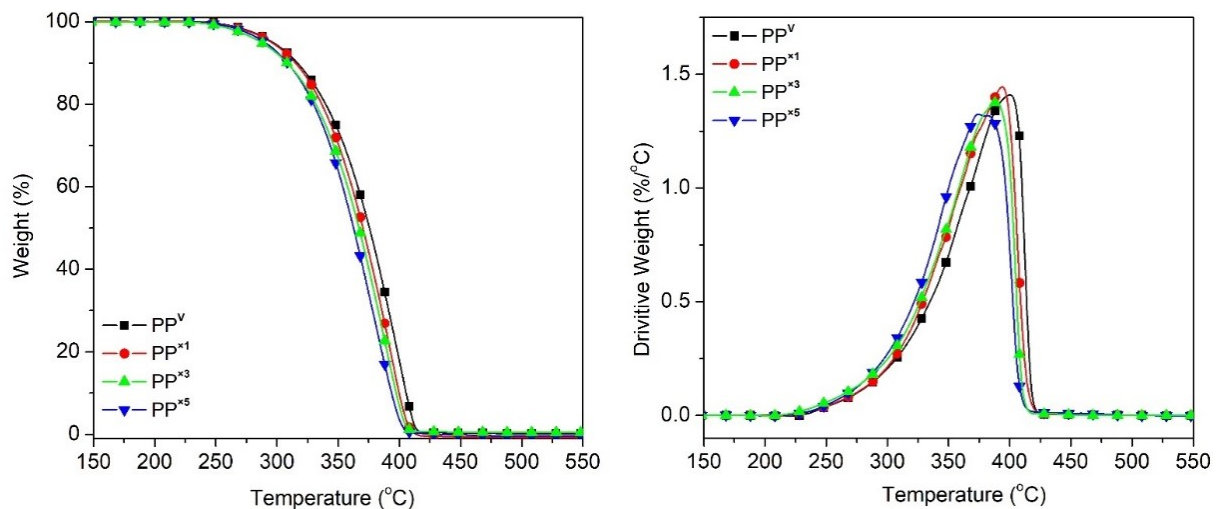


Figura 26. TGA e a derivada de primeira ordem (DTG) das curvas do polipropileno (PP) em atmosfera de gás oxigênio em 20°C/min (Esmizadeh et. al., 2020).

Exemplo: Determinação de pigmento negro de fumo em Nylon 6,6

Negro de Fumo é o carbono elementar na forma de partículas coloidais produzidas por combustão parcial ou decomposição térmica de gases ou líquidos de hidrocarbonetos sob condições controladas. Algumas de suas aplicações são como pigmento, devido a sua alta absorvância, como agente para melhorar a condutividade elétrica em alguns materiais, e na forma de fotoestabilizante. O Nylon 6,6, uma poliamida (PA 66), é utilizada em uma variedade de aplicações, como na produção de fibras, moldes, vidros reforçados e cintos de segurança. E, nestas aplicações, o Nylon 6,6 geralmente é pigmentado. A maneira mais comum de se fazer isso é utilizando menos de 3% m/m de Negro de Fumo.

Entretanto, o processo de pigmentação do Nylon 6,6 requer atenção, porque pode não ocorrer homoganeamente e a adição exacerbada de Negro de Fumo

compromete as propriedades mecânicas do material. Assim, uma forma de realizar um controle da qualidade do polímero pigmentado é determinando o teor do aditivo utilizando análises térmicas, mais especificamente, uma TGA.

O ensaio realizado utilizou em torno 13 mg de Nylon 6,6 pigmentado e não pigmentado desde a temperatura ambiente até 1000°C a uma taxa de aquecimento de 20°C/min. Da temperatura ambiente até 650°C, sob atmosfera de gás nitrogênio e de 650°C a 1000°C sob atmosfera de gás oxigênio. Espera-se que, após a poliamida ser totalmente consumida, na troca de atmosfera haja uma nova etapa de degradação, dado que o Negro de Fumo é um composto inteiramente de carbono. A mudança de linha base nesta etapa será importante para determinarmos a quantidade de aditivo utilizado na pigmentação do polímero.

A partir do termograma exibido na Figura 27, nota-se que, após o Nylon 6,6 não pigmentado degradar em 410°C em uma só etapa, sob atmosfera inerte, forma-se um platô indicando a presença de um resíduo de 1.53% da massa inicial de amostra. Na troca de atmosfera em 650°C, um outro evento de degradação ocorre e agora todo o resíduo formado até então, carboniza por completo.

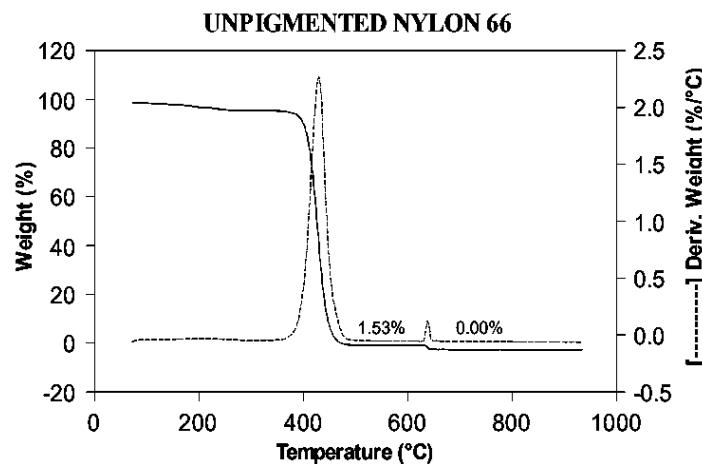


Figura 27. Termograma para o Nylon 6,6 não pigmentado (TA Instruments, TA 122).

Analisando o termograma exibido na Figura 28, nota-se que o Nylon 6,6 pigmentado segue o mesmo comportamento observado no ensaio anterior: degrada na mesma temperatura e, sob atmosfera inerte, produz um platô, agora de 3.05% da massa inicial de amostra. Da mesma maneira, posterior à troca de atmosfera em 650°C, um outro evento de degradação ocorre, resultado da carbonização completa do resíduo. Com uma simples operação de subtração entre o teor de resíduo restante da análise de Nylon 6,6 pigmentado (3.05%) e o teor de resíduo restante da análise

de Nylon 6,6 não pigmentado (1.53%), conclui-se que o teor de Negro de Fumo adicionado para tingir o polímero foi de 1.52% em relação à massa total da poliamida.

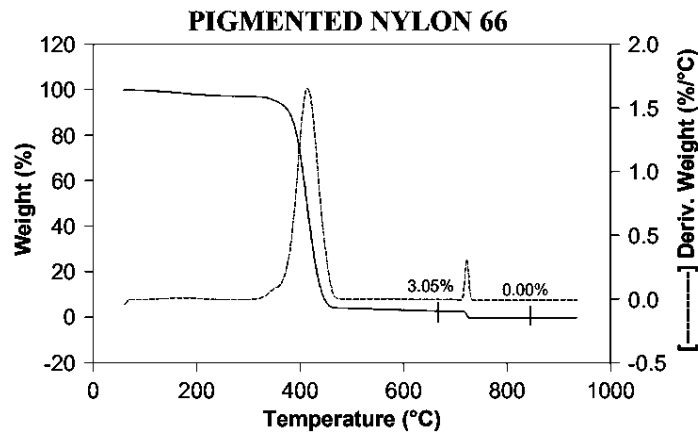


Figura 28. Termograma para o Nylon 6,6 não pigmentado (TA Instruments, TA 122).

Exemplo: Efeito do histórico térmico nas propriedades do PET

A história térmica ou histórico térmico de um material refere-se aos processos de aquecimento/resfriamento, aos quais a amostra foi submetida, antes da análise térmica a ser realizada (Bannach et. al., 2011). Ou seja, as formas de processamento que o material foi submetido prévio à análise alteram algumas propriedades dos polímeros e provocam mudanças na organização das cadeias poliméricas, que geram mudanças nas curvas DSC. Algumas vezes, por se sobreporem a eventos térmicos de interesse, convém um primeiro aquecimento seguido de um resfriamento para então aquecer a amostra novamente e obter os dados das propriedades físicas e químicas do polímero.

O polietileno tereftalato (PET) é um copolímero de poliéster produto da reação de condensação entre etilenoglicol e ácido tereftálico, no qual os meros, representados por $[-CH_2-CH_2-O-(C=O)-Ph-(C=O)-O-]_n$, são unidos ao longo da cadeia polimérica através dos grupos éster.

Em um artigo, Bannach et. al., (2011) utilizou amostras obtidas de garrafas incolores de PET, uma vez que não possuem corantes que possam interferir nos resultados, para ensaios de TGA e DSC e investigar os efeitos que o histórico térmico possui nas propriedades do PET. Foram testadas três condições: o PET não tratado, o PET resfriado rapidamente (*quenching*) e o PET resfriado lentamente.

Para o PET não tratado, performou-se uma análise de TGA sob atmosfera de gás nitrogênio de 25°C até 800°C a 10°C/min e, de 800°C a 1000°C, sob atmosfera de oxigênio. Como resultado, obteve-se o termograma apresentado na Figura 29. O

primeiro resultado observado é que a degradação deste polímero envolve duas etapas. A primeira delas se inicia em 350°C até 510°C com uma perda de 88% da massa inicial de amostra. Nesta primeira etapa, a redução da massa se dá pelas clivagens homolíticas nas ligações entre os carbonos (348 kJ/mol) e, em seguida, nas ligações éster (358 kJ/mol). Após a troca de atmosfera, o resíduo degrada em voláteis que são arrastados pelo gás de purga: monóxido de carbono e dióxido de carbono.

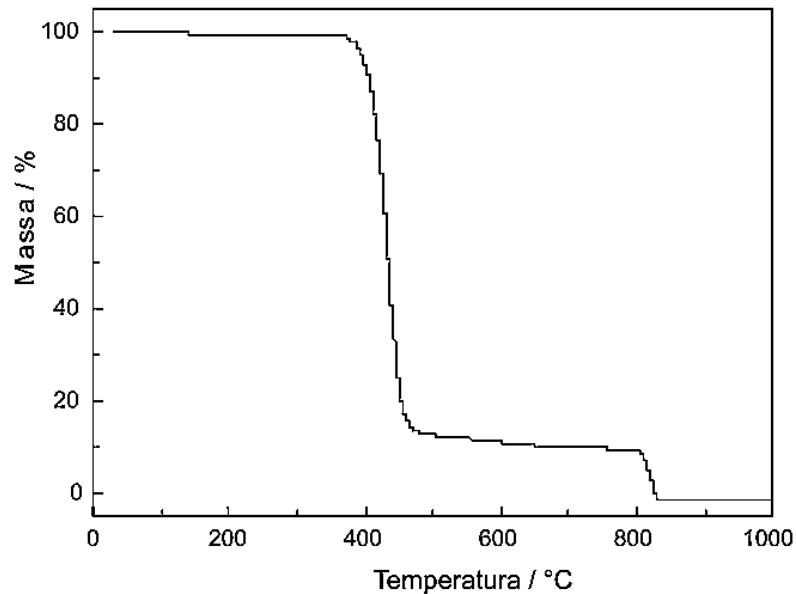


Figura 29. TGA do PET não tratado (Bannach et. al., 2011).

Como mostrado na Figura 30, a curva DSC obtida para uma amostra de PET cortado de uma garrafa de refrigerante, sem qualquer tratamento térmico prévio. Apenas um pico endotérmico de fusão é observado em 249.7 °C (entalpia de fusão, $\Delta H_m = 47.2$ J/g). Com o dado do valor da entalpia de fusão, Bannach et. al. (2011) determinaram o grau de cristalinidade em 33.7%. Dado que a amostra obtida veio de uma garrafa de bebida gaseificada, uma propriedade desejável em polímeros destinados a este tipo de aplicação é a propriedade de barreira, isto é, a garrafa precisa ser capaz de reter o gás carbônico dissolvido na bebida pelo máximo de tempo possível, isso pensando desde o tempo de prateleira até o armazenamento caseiro e o consumo total da bebida. Conforme discutido anteriormente, uma forma de se melhorar a propriedade de barreira em um polímero é aumentando o seu grau de cristalinidade, já que as regiões cristalinas em um sistema polimérico dificultam a difusão de gases e líquidos. Assim sendo, embalagens de PET destinadas para o envasamento de bebidas precisam possuir um alto grau de cristalinidade. Neste termograma, não se observa nenhum outro evento térmico além da fusão. Não se

observa o pico da temperatura de transição vítrea, porque este fenômeno diz respeito ao ganho de mobilidade das cadeias poliméricas em fase amorfa. Dado que a cristalinidade do PET em garrafas é alta, esta propriedade térmica é bastante difícil de ser observada tal qual no exemplo.

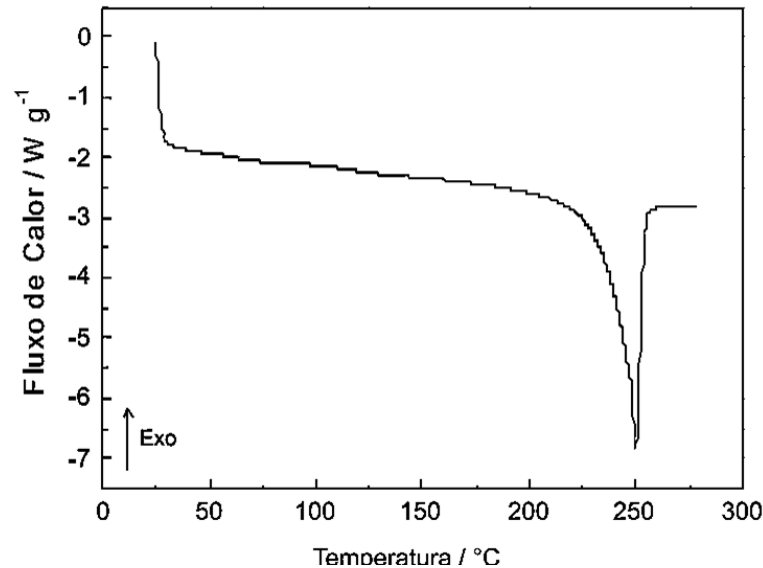


Figura 30. Curva de DSC para a amostra de PET não tratada (Bannach et. al., 2011).

Na segunda parte do experimento conduzido pelos autores, uma amostra da mesma garrafa PET foi aquecida até em torno de 300°C e rapidamente resfriada em nitrogênio líquido. Em seguida, a amostra foi aquecida até 280°C e a curva DSC resultante é apresentada na Figura 31, mostrando que, quando a amostra é aquecida a 10°C/min de 0 a 280°C três eventos são observados.

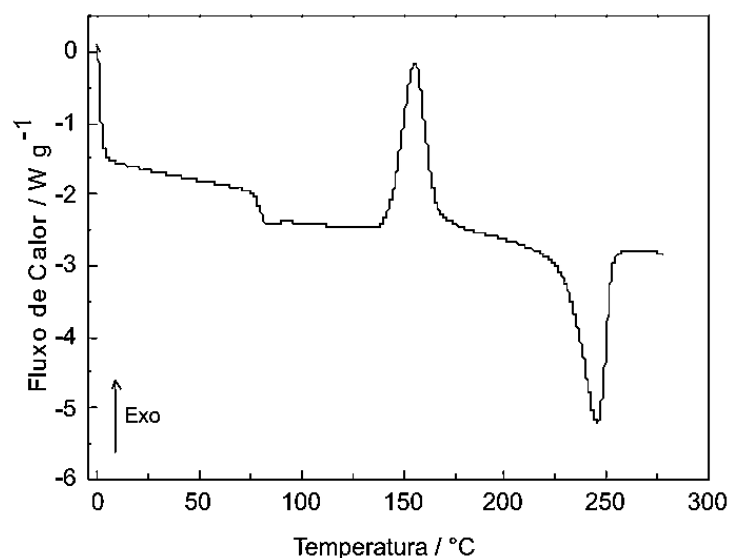


Figura 31. Curva de DSC do PET após resfriamento rápido a 0°C (Bannach et. al., 2011).

O primeiro é a transição vítrea a partir de 76,6 °C. Diferentemente da situação anterior, aqui a transição vítrea aparece. Devido ao resfriamento rápido, não há tempo

suficiente para a organização das cadeias poliméricas devido à altíssima taxa de resfriamento; o material aumenta sua porção amorfa. Após a T_g , um pico exotérmico de cristalização a frio é observado em 143.5°C (pico em 156.1°C ; $\Delta H_c = 36 \text{ J/g}$), o que quer dizer que parte do material se cristalizou, embora a velocidade de resfriamento. Apesar disto, a partir terceiro e último evento térmico observado, o pico de fusão em 229°C (pico em 245.6°C , $\Delta H_m = 40.6 \text{ J/g}$) calcula-se o grau de cristalinidade em 29%. Mesmo que parte da amostra tenha cristalizado a frio, houve redução da cristalinidade do PET pelo motivo já citado. Outra evidência da diminuição do grau de cristalinidade é a redução da temperatura de fusão. Como discutido anteriormente, a temperatura de fusão é influenciada diretamente pelo grau de cristalinidade.

De acordo com o observado na Figura 32, a curva de DSC apresenta um pico referente à cristalização em 190.2°C na curva DSC (pico em 201.8°C , $\Delta H_c = 44.6 \text{ J/g}$) que surge em razão da baixa razão de resfriamento, a qual oferece tempo suficiente para permitir a cristalização do PET. Contudo, por causa do mesmo fator, não é possível observar a T_g . Nesta situação, a amostra possui 31.8% de cristalinidade.

Ao término do ciclo de resfriamento lento, o PET é aquecido até 280°C a $10^\circ\text{C}/\text{min}$. A amostra então apresentou uma pequena transição vítrea a partir de 82.7°C . Este processo é retardado pelo lento resfriamento, pois este fator possibilita a reorganização das cadeias poliméricas. Por outro lado, o pico de cristalização não é observado, porque a amostra cristaliza no ciclo de resfriamento. Por fim, a fusão em 238.5°C .

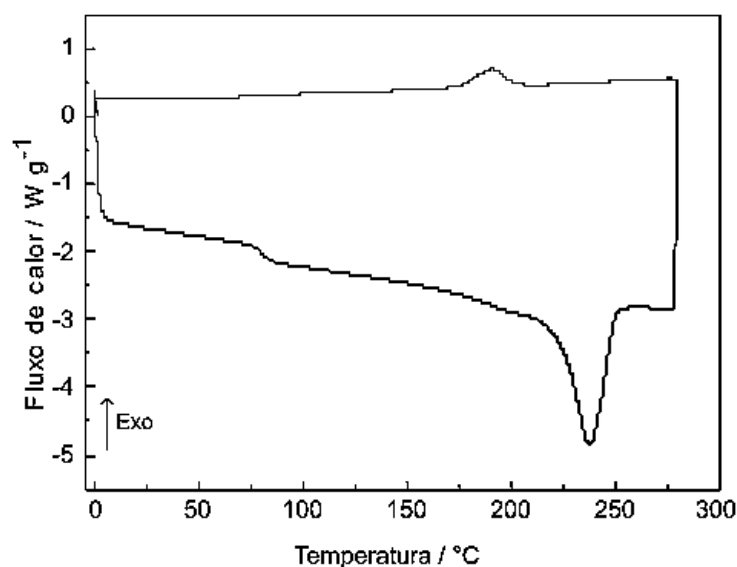


Figura 32. Curvas de DSC para o PET após resfriamento lento a $1^\circ\text{C}/\text{min}$ (Bannach et. al., 2011).

4.9 INTERPRETAÇÃO DAS CURVAS

A seguir será mostrada uma série de figuras explicando as mudanças na linha de base das curvas de TGA que representam um evento térmico bem como figuras mostrando como identificar as temperaturas de início e término para cada evento térmico. Cada evento é bastante característico, por isso, localizá-los contribui para a interpretação do que está acontecendo com a amostra conforme a análise se procede. Para além dos exemplos reais discutidos ao longo do trabalho, no Apêndice A estão presentes outros exemplos que não são relacionados a polímeros.

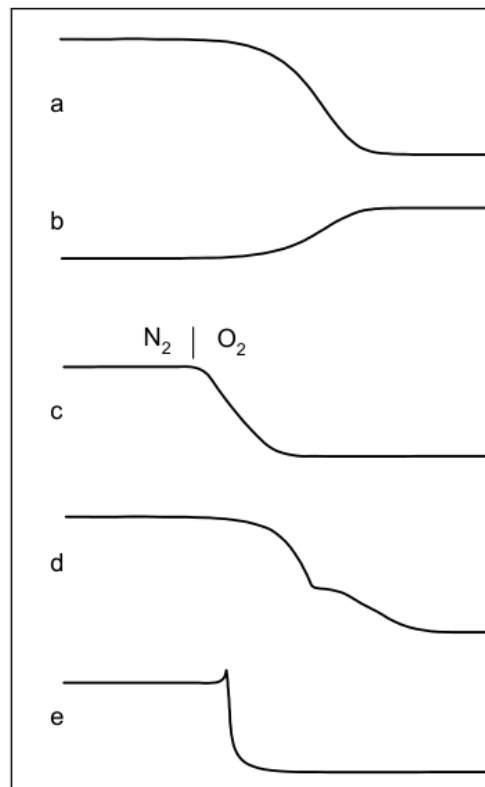


Figura 33. Curvas de TGA de diferentes reações químicas. a) Decomposição térmica com formação de volátil; b) Corrosão, oxidação de metal (óxido não-volátil); c) Combustão de negro-de-fumo em troca de atmosfera; d) Decomposição em várias etapas; e) Decomposição explosiva.

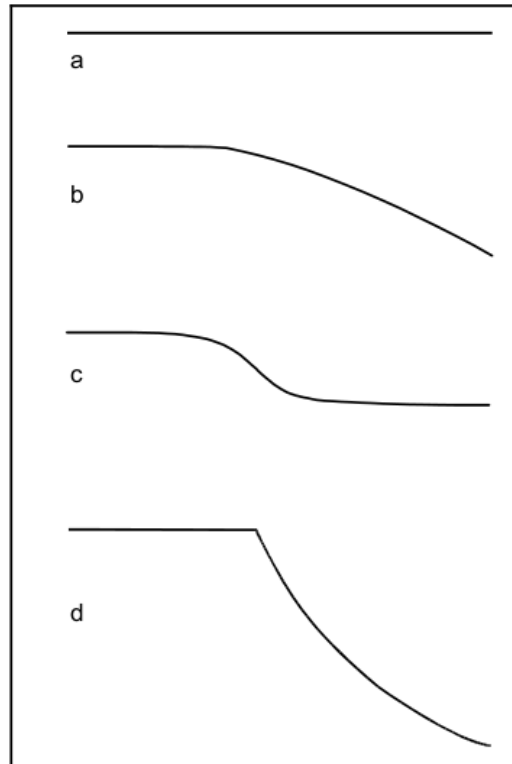


Figura 34. Efeito termogravimétrico durante a fusão. a) Amostra com baixa pressão de vapor (sem efeito); b) Fusão volátil (amostra líquida evapora); c) Umidade sai com a fusão da amostra; d) Amostra funde e decompõe.

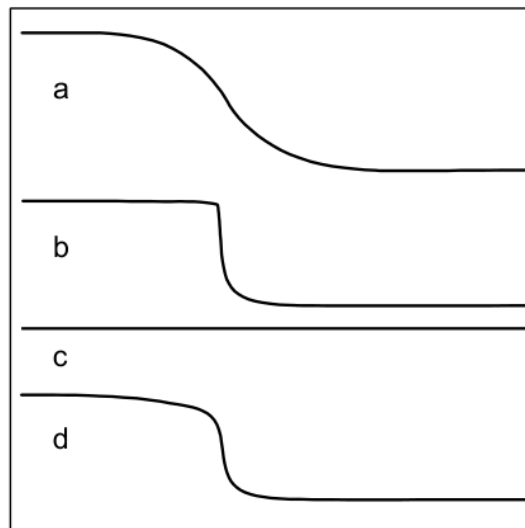


Figura 35. Outros efeitos termogravimétricos. a) Secagem, dessorção, sublimação; b) Ebulição no cadinho com furo na tampa; c) Transição Curie em material ferromagnético sem imã (sem efeito); d) Transição Curie em material ferromagnético com imã.

A partir da curva TG (Figura 36), são determinados os pontos A, B e C, obtidos por meio de tangentes, e as temperaturas correspondentes T_A (inicial), T_B (final) e T_C (ponto médio). Em um gráfico de tempo de massa, os tempos t_A , t_B e t_C são avaliados. A porcentagem de perda de massa M_L é calculada a partir das massas m_s (no início,

antes do aquecimento) e m_f (na temperatura final T_B). Se houver ganho de massa como durante uma oxidação, por exemplo, para calcular o ganho, devemos subtrair o valor máximo obtido no termograma pela massa inicial (Ehrenstein, 2012, p.143).

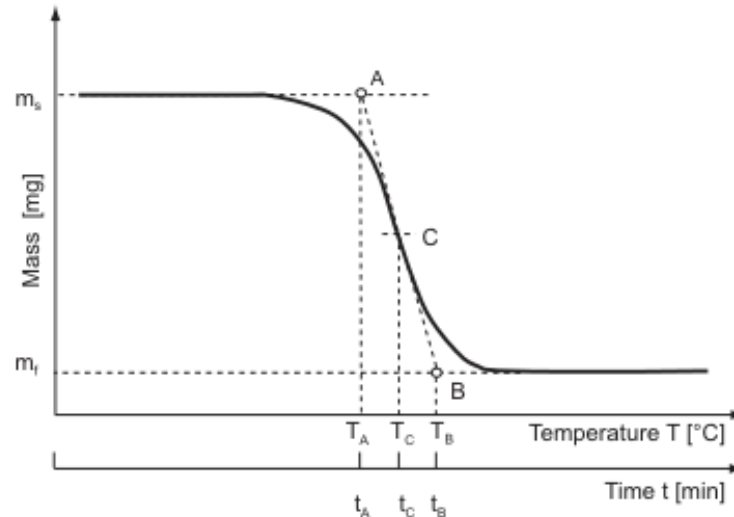


Figura 36. A: Intersecção da massa inicial extrapolada com a tangente aplicada à inclinação máxima da curva TG; B: Intersecção da massa final extrapolada com a tangente aplicada à inclinação máxima da curva TG; C: Intersecção da curva TG com a linha paralela à abscissa no ponto médio entre A e B; T_A/t_A Temperatura ou tempo de início; T_B/t_B Temperatura ou tempo final. T_C/t_C : Temperatura ou tempo do ponto médio; m_s : Massa inicial antes do aquecimento; m_f : Massa final após o aquecimento (Ehrenstein, 2012, p.143).

Note que para análises com mais etapas de perda de massa, o raciocínio se estende. No entanto, as curvas TG de várias etapas geralmente não têm uma seção da curva na qual a massa permanece constante. Isso ocorre devido a uma sucessão próxima de alterações sobrepostas de massa. Nesses casos, m_i , o ponto médio entre m_{B1} e m_{A2} , é determinado como mostra na Figura 37 (Ehrenstein, 2012, p. 144).

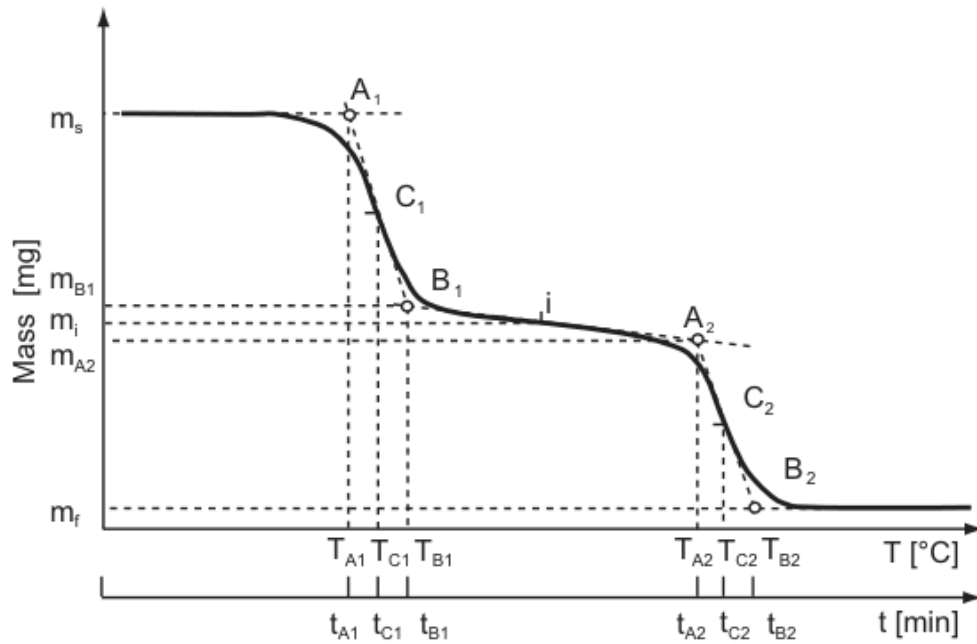


Figura 37. Ensaio com perda de massa em várias etapas em que a massa não permanece constante (Ehrenstein, 2012, p.144).

Quando isso também não for útil, o sinal derivado de tempo dm/dt fornecerá mais informações. Além da curva TG, ele contém a curva DTG diferencial, que pode ser usada para estabelecer m_i , o menor valor na curva entre as duas etapas (Figura 38) (Ehrenstein, 2012, p. 144).

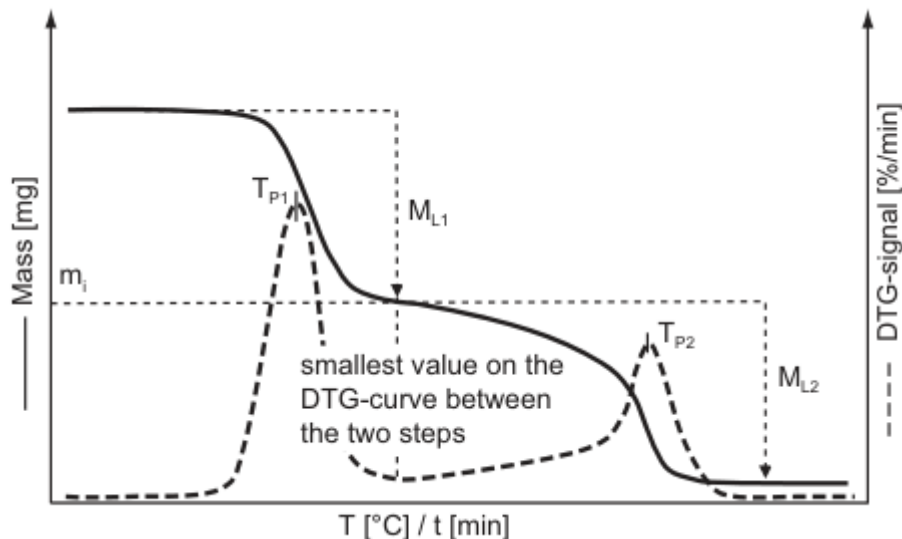


Figura 38. DTG para determinar m_i entre dois eventos sucessivos próximos (Ehrenstein, 2012, p.144).

O pico máximo T_p na curva DTG representa o ponto de inflexão da curva TG e, portanto, a temperatura da taxa máxima de mudança de massa. Esse valor é frequentemente usado na prática para fins de comparação porque a avaliação é simples e reproduzível. Assim como em outros testes termoanalíticos, as temperaturas

avaliadas devem ser registradas apenas com aproximação de 1 °C, devido ao número de fatores que podem influenciá-las (Ehrenstein, 2012, p. 145).

A seguir, nas próximas figuras serão mostrados exemplos para a interpretação de termogramas de análises de DSC. Por convenção, a temperatura de transição vítrea (T_g) é a temperatura na qual ocorreu metade da alteração na capacidade térmica específica. É ilustrado na Figura 39 uma transição vítrea típica para um processo endotérmico. Ocorre uma alteração semelhante a uma etapa no fluxo de calor (ou capacidade de calor) (Ehrenstein, 2012, p. 7).

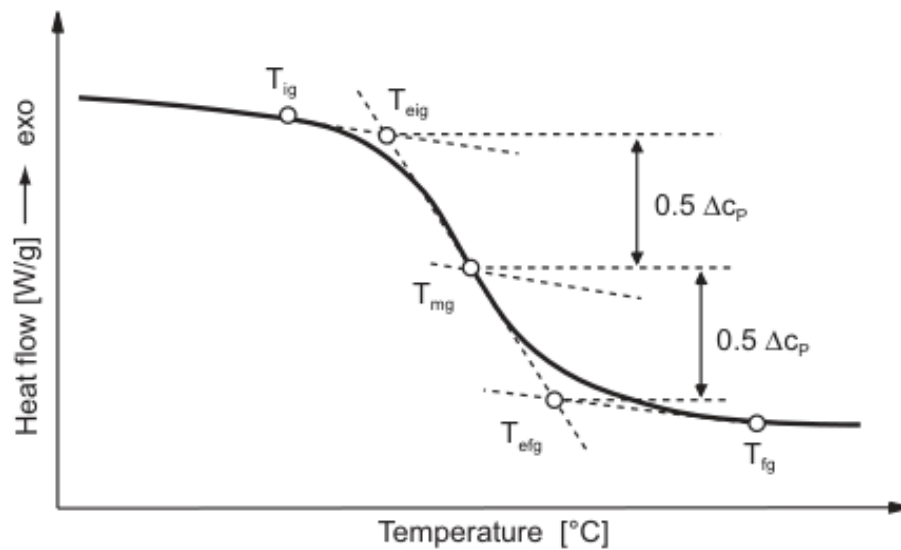


Figura 39. T_{ig} (temperatura de início): Temperatura do primeiro desvio detectável da linha de base, T_{eig} : Interseção da tangente de inflexão com a linha de base extrapolada para temperaturas abaixo da transição vítrea, T_{mg} (temperatura de transição vítrea): Temperatura na qual metade da mudança na capacidade térmica específica ($0.5\Delta C_p$) a temperatura na qual ocorreu uma linha que conecta as linhas de base extrapoladas antes e depois da transição vítrea faz interseção com a curva DSC, T_{efg} : Interseção da tangente de inflexão com a linha de base extrapolada a partir de temperaturas acima da transição vítrea, T_{fg} (temperatura de fim): Temperatura do último desvio detectável da linha de base, ΔC_p : Variação do calor específico da transição vítrea endotérmica (Ehrenstein, 2012, p. 7).

O ponto em que a tangente de inflexão se cruza com a curva de aquecimento nem sempre é idêntico ao ponto em que a linha que conecta as linhas de base se cruza com a curva de aquecimento. O motivo é que nem sempre é óbvio onde aplicar as tangentes à linha de base. Essa dificuldade é agravada pelo fato de que a aplicação das tangentes depende muito da escolha das temperaturas de referência. Considera-se os valores de repetibilidade de 2,5 °C (duas medições sucessivas) e os valores de reprodutibilidade de 4,0 °C (medições em diferentes laboratórios) para medições de transição vítrea (Ehrenstein, 2012, p. 8).

A fusão é uma mudança de um estado sólido e cristalino para um estado líquido amorfo. Não ocorre perda de massa ou mudança química. Ela é acompanhada por

uma alteração endotérmica de entalpia. A curva do evento térmico correspondente é mostrada conforme na Figura 40, as temperaturas características, a entalpia de fusão e os rótulos usados em uma curva de DSC (Ehrenstein, 2012, p. 10).

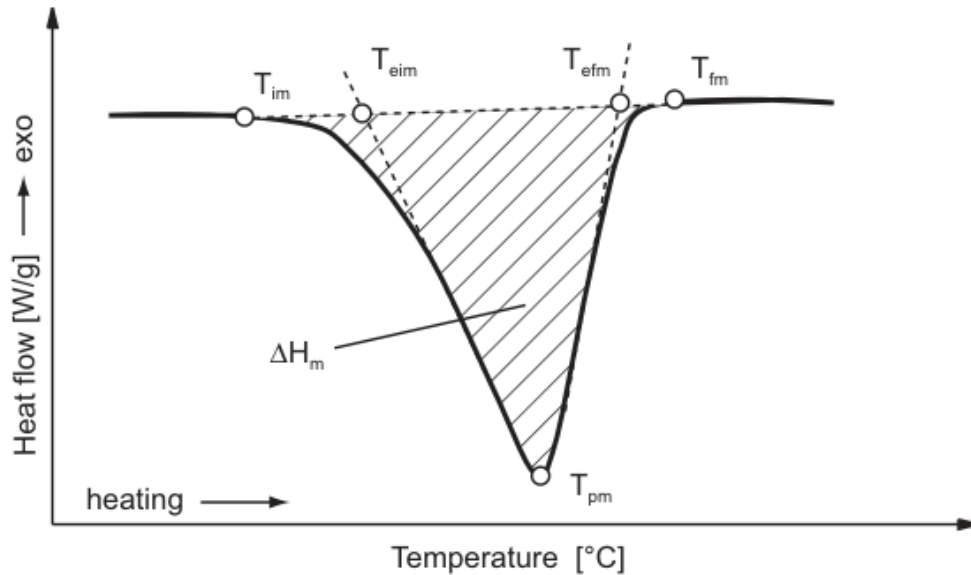


Figura 40. T_{im} : Início mensurável da fusão; temperatura do primeiro desvio detectável da linha de base; limite inferior de integração para determinação da entalpia; T_{eim} : Temperatura de início: Intersecção da seção linear extrapolada da borda do pico descendente com a linha de base extrapolada das temperaturas abaixo do pico; T_{pm} : Temperatura do pico máximo; T_{efm} : Temperatura final: Intersecção da seção linear da borda do pico ascendente com a linha de base extrapolada das temperaturas acima do pico; T_{fm} : Ponto final mensurável da temperatura de fusão do último desvio detectável da linha de base; limite superior de integração para determinação da entalpia; amostra em estado líquido; ΔH_m : A quantidade de calor absorvida (ΔH positivo) Ehrenstein, 2012, p. 10.

Ao contrário dos metais, cujo ponto de fusão representa a temperatura de equilíbrio entre o sólido e o líquido, os polímeros semicristalinos fundem em uma faixa relativamente ampla. Assim como a faixa de transição vítrea, a faixa de fusão é regida essencialmente pela estrutura dos polímeros. O processo de fusão real, a forma da curva de fusão e, portanto, os valores característicos obtidos a partir deles dependem muito do histórico térmico e mecânico da amostra. Além disso, o perfil de fusão é influenciado pelo regime de temperatura-tempo durante o aquecimento (por exemplo, taxa de aquecimento); baixas taxas de aquecimento promovem a reorganização ou recristalização de cristais, ou ambos, em polímeros. Uma curva típica para polímeros semicristalinos é semelhante à da Figura 41 (Ehrenstein, 2012, p. 11-12).

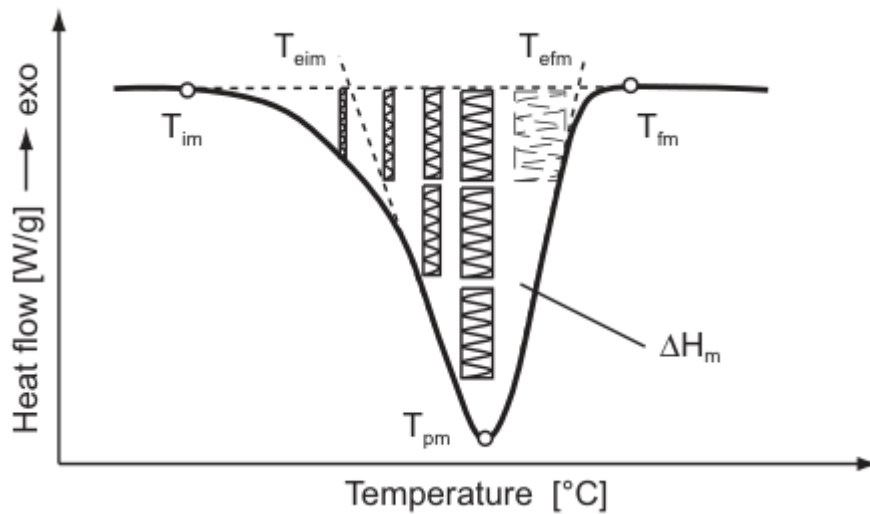


Figura 41. Curva de fusão e distribuição de espessura lamelar para um termoplástico semicristalino (Ehrenstein, 2012, p. 12).

A entalpia ΔH de um corpo de prova, expressa em termos da massa inicial do corpo de prova [J/g], é calculada a partir da área delimitada pela curva e pela linha que liga a temperatura inicial T_{im} à temperatura final T_{fm} (linha de base para a integração). No caso da fusão, essa mudança de entalpia é chamada de calor de fusão ΔH_f , ΔH_m ou ΔH_s e é a energia necessária para fundir a fração cristalina existente (Ehrenstein, 2012, p. 13).

Para determinar essa temperatura por DSC, começamos medindo a diferença entre as temperaturas de fusão e cristalização em cristaltos reais. A amostra é fundida e resfriada a partir do derretimento até uma determinada temperatura T_c , chamada de temperatura de cristalização isotérmica. Após a ocorrência da cristalização completa, a amostra é aquecida novamente e a temperatura de fusão (T_m) da curva de ponto de fusão resultante é medida. As medições são repetidas em diferentes temperaturas de cristalização isotérmica. Cada temperatura de fusão T_m é plotada em relação à temperatura de cristalização T_c , e uma relação retilínea é obtida. Essa linha é extrapolada linearmente até que se cruze com uma linha traçada através da origem, representando $T_m = T_c$. O ponto em que as duas linhas se cruzam é T_m^0 assim como mostrado na Figura 42. A temperatura de equilíbrio, T_m^0 , ou equilíbrio termodinâmico ponto de fusão é uma constante intrínseca ao material. É o ponto de fusão de um cristal perfeito, infinitamente grande, no qual T_m e T_c são iguais (Ehrenstein, 2012, p. 13).

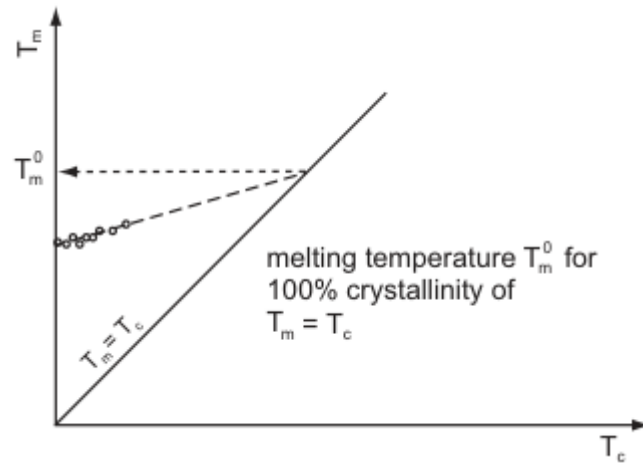


Figura 42. Determinação da temperatura de equilíbrio, T_m^0 (Ehrenstein, 2012, p. 13)

O calor de fusão ΔH_m^0 de um material 100% cristalino também pode ser determinado por DSC. Nesse caso, usamos os resultados da determinação da temperatura de equilíbrio. O calor de fusão ΔH_m , obtido após a cristalização isotérmica, é plotado em relação à temperatura de cristalização T_c . Em seguida, extrapolamos linearmente os valores e lemos o valor que corresponde à temperatura de fusão de equilíbrio determinada anteriormente; esse é o calor de fusão de um material teoricamente 100% cristalino. Observe a Figura 43 (Ehrenstein, 2012, p. 14).

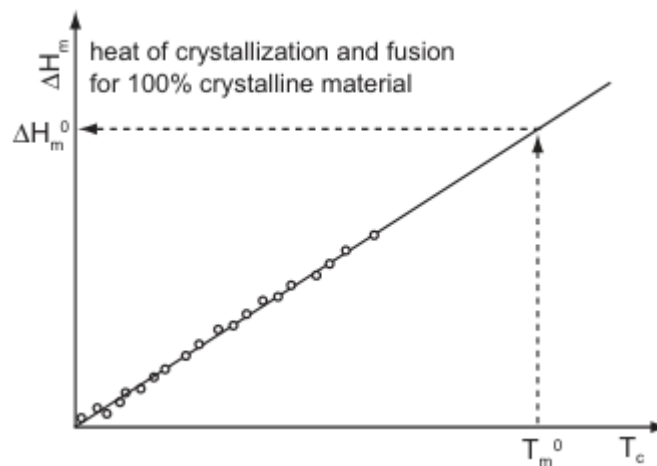


Figura 43. Determinação da entalpia de cristalização ou calor de fusão na temperatura de equilíbrio (Ehrenstein, 2012, p. 14).

A cristalinidade do material pode ser calculada com base no calor de fusão experimental e no valor da literatura para material 100% cristalino, conforme visto em exemplos discutidos anteriormente.

No DSC, a curva de cristalização ou resfriamento (exotérmica) caracteriza a mudança na entalpia que ocorre quando, a partir de altas temperaturas, um material no estado líquido e amorfo é transformado em um estado sólido cristalino. Possui um

perfil semelhante ao pico de fusão, mas no sentido exotérmico do termograma e durante o resfriamento (Ehrenstein, 2012, p. 14).

A capacidade térmica específica a pressão constante, C_p , é a quantidade de calor que deve ser aplicada a um material para aumentar sua temperatura em 1°C. Ela é sempre necessária para cálculos que envolvem processos térmicos. Para determinar a capacidade térmica específica de um material desconhecido, precisamos fazer três medições (Figura 44). Elas são realizadas em três corridas:

1. Dois cadinhos vazios;
2. Um cadinho com o material de referência e o outro vazio;
3. Um cadinho com o analito e outro vazio.

Para a calibração, a primeira etapa é estabelecer a diferença nos fluxos de calor (cadinhos vazios e material de referência padrão; a amostra geralmente é de safira ou, para medições de capacidade térmica em baixa temperatura, o ácido benzoico é usado como padrão, pois sua capacidade térmica é mais linear com a temperatura na região de baixa temperatura do que a da safira). Em todas as três execuções, a célula DSC é mantida isotérmica por um curto período de tempo na temperatura T_1 e, em seguida, o aquecimento é iniciado para produzir uma taxa de aquecimento constante. Após o início do aquecimento, o sinal de DSC se desloca de forma exponencial, e isso continua até que as condições de estado estacionário sejam alcançadas. Na temperatura T_2 , o aquecimento é interrompido e a temperatura da célula é mantida isotermicamente nessa temperatura, onde há outra mudança de sinal exponencial da condição de estado estacionário para a linha de base isotérmica. A capacidade de calor específica da amostra desconhecida é calculada a partir da diferença no fluxo de calor entre a panela vazia e o material da amostra. Este parâmetro é calculado pela equação (Ehrenstein, 2012, p. 15):

$$C_p = [Q(\text{analito}) - Q(\text{cadinho vazio})]/\Delta T$$

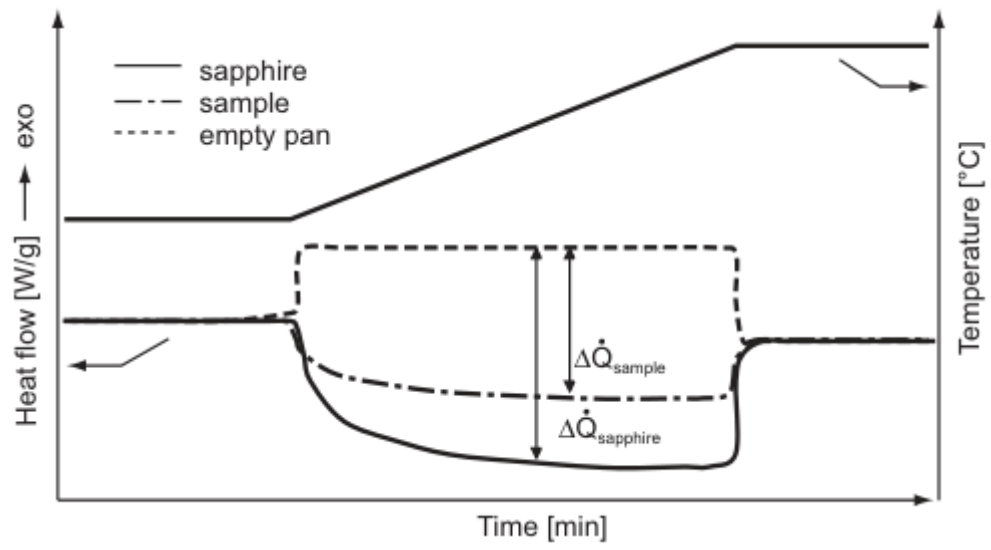


Figura 44. Termograma para determinação da capacidade calorífica (Ehrenstein, 2012, p. 15).

5. ESTUDO DE CASO I

Antes de serem destinados à aplicação final, os polímeros precisam ser processados. Comumente, algumas das formas de processamento dos polímeros envolvem o aquecimento do material como, por exemplo, na extrusão, na prensagem a quente e moldagem por injeção. Para que alcançar este fim, a temperatura necessária para o processamento precisa ser acima da temperatura de fusão e abaixo da temperatura de degradação do polímero. Contudo, temperaturas elevadas induzem alterações nas propriedades físicas do polímero. Uma maneira de analisar os efeitos da degradação térmica nas propriedades térmicas dos polímeros é utilizando uma análise de TGA, para analisar a degradação do material, e uma análise de DSC, para verificar as mudanças nas propriedades físico-químicas do polímero.

A *T.A Instruments* possui uma nota de aplicação (TA430) na qual o pesquisador Hang Kuen Lau descreve um método que consiste na utilização de um TGA para determinar o teor de umidade, a estabilidade térmica do Nylon 6,6 (PA 66), uma poliamida, e controlar o grau de degradação no intervalo de 1% a 4% de perda de massa após remover a umidade das amostras. Na primeira parte, determinou-se o teor de umidade nas seguintes condições: gás de purga: gás nitrogênio e uma rampa de aquecimento de 10°C/min até 1000°C. A partir do termograma mostrado na Figura 45, temos que o teor de umidade presente na amostra de Nylon 6,6 é de 2.2% e temperatura de início da degradação é em torno de 413°C com uma perda de massa de 96.1%. Com esta informação, pode-se estabelecer uma temperatura suficientemente alta para eliminar da água da amostra sem degradá-la.

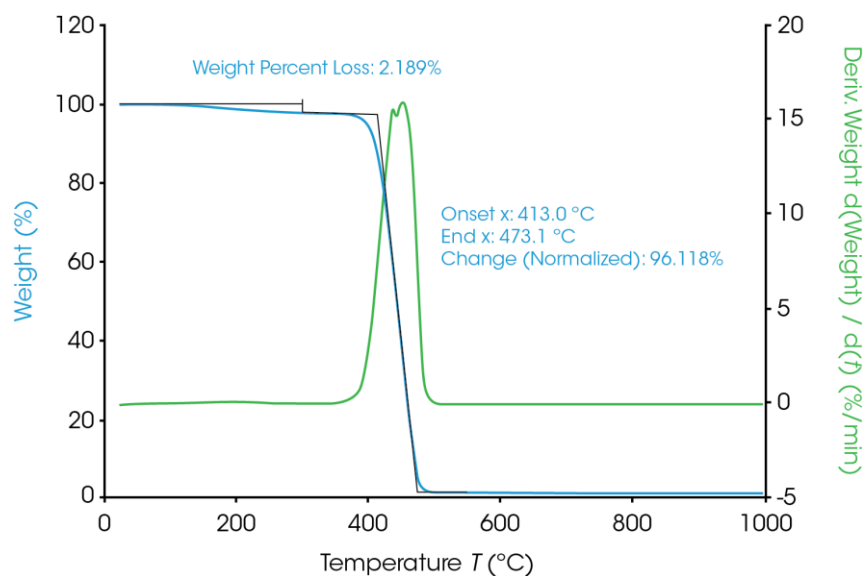


Figura 45. TGA para o Nylon 6,6 (T.A Instruments, 2023).

Mesmo abaixo da temperatura de início da degradação, os polímeros ainda podem ser levemente degradados e isso já oferece impactos em suas propriedades. Sendo assim, com respeito à segunda parte do ensaio, inicialmente, o material foi secado acima de 300°C a 10°C/min sob atmosfera inerte. Em seguida, o TGA foi programado controlar o grau de degradação de cada amostra, ou seja, o equipamento foi configurado para interromper o ensaio sempre que a massa de amostra restante tivesse variado em percentuais de 1% a 4%. Conforme ilustrado na Figura 46, temos os termogramas para cada grau de degradação. Respectivamente, as temperaturas de início da degradação foram 381°C, 391°C, 397°C e 402°C. Algumas observações triviais, mas interessantes: o Nylon 6,6 é um polímero hidrocópico e que degrada em uma única etapa após a perda de água. Isso significa que não há subprodutos voláteis oriundos da degradação ou rearranjos da estrutura molecular para a formação de subprodutos não voláteis. Como mostrado na Figura 36, degradar o Nylon 6,6 ao máximo exige temperaturas mais altas que atingem o auge em torno de 400°C.

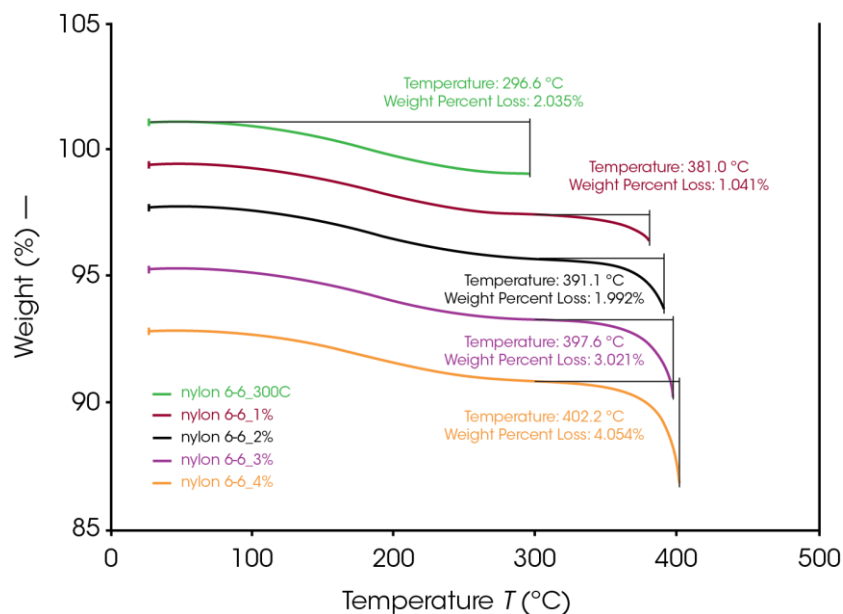


Figura 46. Degradação do Nylon 6,6 em diferentes graus (TA Instruments, 2023).

De acordo com o que foi discutido nos capítulos anteriores, a degradação por calor ocasiona quebra de ligações aleatórias, seja na cadeia principal ou na cadeia lateral, o que modifica a massa molecular, propriedade a qual rege várias propriedades dos polímeros, como a temperatura de transição vítrea e a temperatura de fusão. Para avaliar os efeitos da degradação nas propriedades do Nylon 6,6, conduziu-se um ensaio de DSC *heat-cool-heat* de 0°C a 300°C a 10°C/min nos três estágios. O primeiro aquecimento apaga o histórico de processamento da amostra. A

partir disso, como esperado, a T_g do Nylon 6,6 parte de 61.3°C , referente ao material não degradado, e tende para valores cada vez menores em torno de 50°C , conforme observamos na Figura 47. Se a progressão se mantiver, com base nestes dados, estima-se que a T_g do Nylon 6,6 alcance 40°C em graus mais severos de degradação.

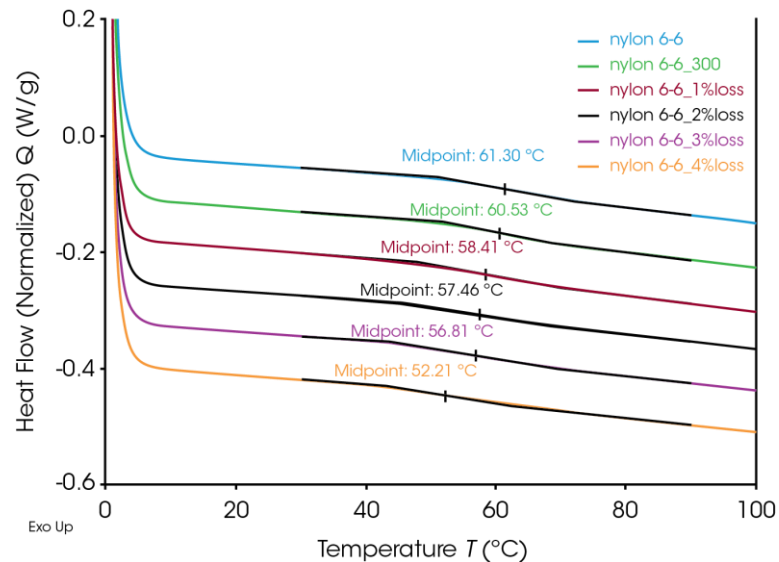


Figura 47. Temperatura de Transição Vítrea do Nylon 6,6 em diferentes graus de degradação (TA Instruments, 2023).

Um efeito semelhante é observado quanto aos picos de fusão do material. Assim como podemos observar na Figura 48, a temperatura em que o material funde diminui de 262°C para valores menores em torno de 250°C .

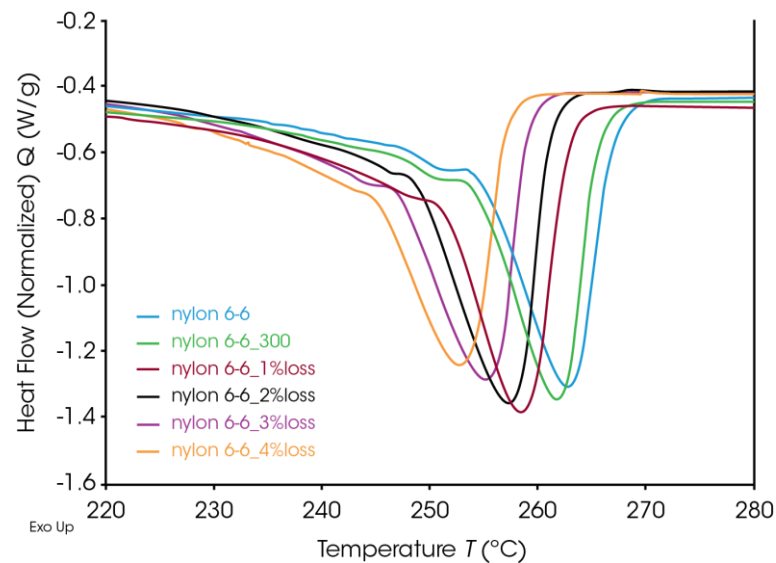


Figura 48. Picos de fusão para o Nylon 6,6 em diferentes graus de degradação (TA Instruments, 2023).

Ao analisarmos a estrutura molecular do mero de Nylon 6,6 (Fig. 49), fica claro que a redução da temperatura de fusão da temperatura de transição vítrea advém

redução da massa molar média do polímero oriunda de cisões na função amida da molécula, por exemplo, onde a ligação química C–N (305 kJ/mol) possui menor energia do que as ligações C–C (348 kJ/mol) (Atkins et al., 2016, p. 293). Contudo, o fato de serem próximas pode justificar o motivo do Nylon 6,6 degradar em uma única etapa, assim que a temperatura atinge os 412°C.

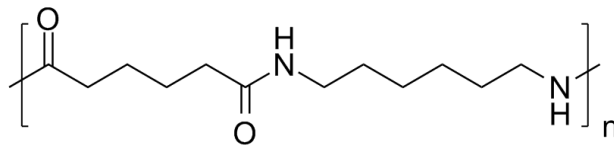


Figura 49. Representação do mero do polímero Nylon 6,6 ou Poliamida 66 (PA 66).

Assim, como esperado, as técnicas de TGA e DSC são técnicas complementares e suplementares. Com o TGA, observamos e avaliamos a degradação do material: em qual temperatura ocorre, em quantas etapas e o que pode ter sido eliminado em cada uma delas. Já com o DSC, podemos investigar os impactos da degradação nas propriedades físico-químicas do polímero, quantificando o fluxo de calor para cada evento térmico e comparando com uma referência para propor possíveis mecanismos causadores dos efeitos deletérios.

6. ESTUDO DE CASO II

Um estudo de 2018 intitulado “*Cable Aging Monitoring with Differential Scanning Calorimetry (DSC) in Nuclear Power Plants*” realizado pelo grupo de pesquisadores eslovenos Marko Pirc, Jurij Avsec, Nataša Čelan Korošin, Urška Lavrenčič Štangar e Romana Cerc Korošec testou o revestimento de cabos elétricos próprios para instalações de usinas nucleares para monitorar o envelhecimento destes materiais e estimar a vida útil deles utilizando DSC. Os polímeros que compõem os revestimentos são o polietileno de ligação cruzada (XLPE) e borracha de etileno propileno (EPR) recobertos por polietileno clorosulfonado (CSPE) para isolamento.

O estudo faz parte de um programa implementado na Usina Nuclear de Krško para assegurar a funcionalidade dos cabos expostos em condições adversas, sejam operacionais ou ambientais. Este programa chamado *Cable-Aging Management Program* (CAMP), baseia-se em uma inspeção visual e medidas dos parâmetros das áreas onde estão os cabos em busca de ambientes potencialmente nocivos como locais com altas temperaturas, radiação, umidade, submersão, desgaste químico ou mecânico. Em usinas nucleares, é muito comum que mais de mil quilômetros de cabos elétricos sejam instalados e dos mais variados empregados em atividades de baixa voltagem, controle instrumentos, média voltagem. Em virtude disto, espera-se que estes cabos sejam funcionais por, pelo menos, 40 anos dada a dificuldade de manutenção, uma vez que estes cabos estão conectados a equipamentos críticos para o funcionamento da planta.

No geral, os cabos empregados são cabos especiais da classe SR (1E), uma categoria de segurança nuclear qualificada. O revestimento deles são feitos de borracha de etileno propileno (EPR) e polietileno de ligações cruzadas (XLPE) revestidos de polietileno clorosulfonado (CSPE), material usado para proteção mecânica, contrafogo e como indicador das condições do ambiente. Todos estes materiais possuem ótima resistência térmica, à umidade e à radiação por tempo superior a 40 anos, contanto que o ambiente possua temperaturas inferiores à 40°C, não haja fonte de radiação, nem que os cabos sejam frequentemente manipulados e que a área esteja seca.

No estudo, as amostras foram envelhecidas em um forno com ar controlado à temperatura de 120°C em diferentes estágios para avaliar as propriedades mecânicas, calorimétricas e químicas dos polímeros. O principal objetivo desta parte é atingir

critérios de aceitação para controle visual considerando mudança de coloração e nas propriedades mecânicas dos polímeros avaliadas com um *Indenter Modulus* (IM) para então correlacionar com os dados obtidos dos ensaios de DSC.

Na elaboração da análise de DSC, foram realizados dois ensaios de oxidação. O primeiro, um ensaio de oxidação indutiva dinâmica (OIT dinâmico) com cerca de 3 a 4 mg de amostra em cadinhos de alumínio com a tampa perfurada. A rampa de aquecimento foi iniciada a 25°C até 325°C a 10°C/min sob atmosfera de gás oxigênio 5.0 (isso significa que a pureza do gás é de 99.999%) a 30 mL/min. E o segundo, um OIT isotérmico começando em 25°C a taxa de aquecimento de 20°C/min até a temperatura teste sob atmosfera de gás nitrogênio 5.0. Anterior à análise, o equipamento foi pré-purgado com gás nitrogênio por cinco minutos. Uma vez alcançada a temperatura de teste, a amostra foi isotermicamente tratada durante três minutos em gás nitrogênio antes da mudança para gás oxigênio a 30 mL/min. A temperatura teste selecionada foi de 15 a 25°C abaixo da temperatura de indução oxidativa, assim os valores de tempo de indução oxidativa permaneciam entre 10 e 60 minutos antes da degradação.

Como resultados obtidos, o estudo concluiu que os materiais poliméricos expostos ao envelhecimento acelerado são mais suscetíveis à oxidação, ou seja, possuem menores tempos de indução oxidativa frente aos não-envelhecidos.

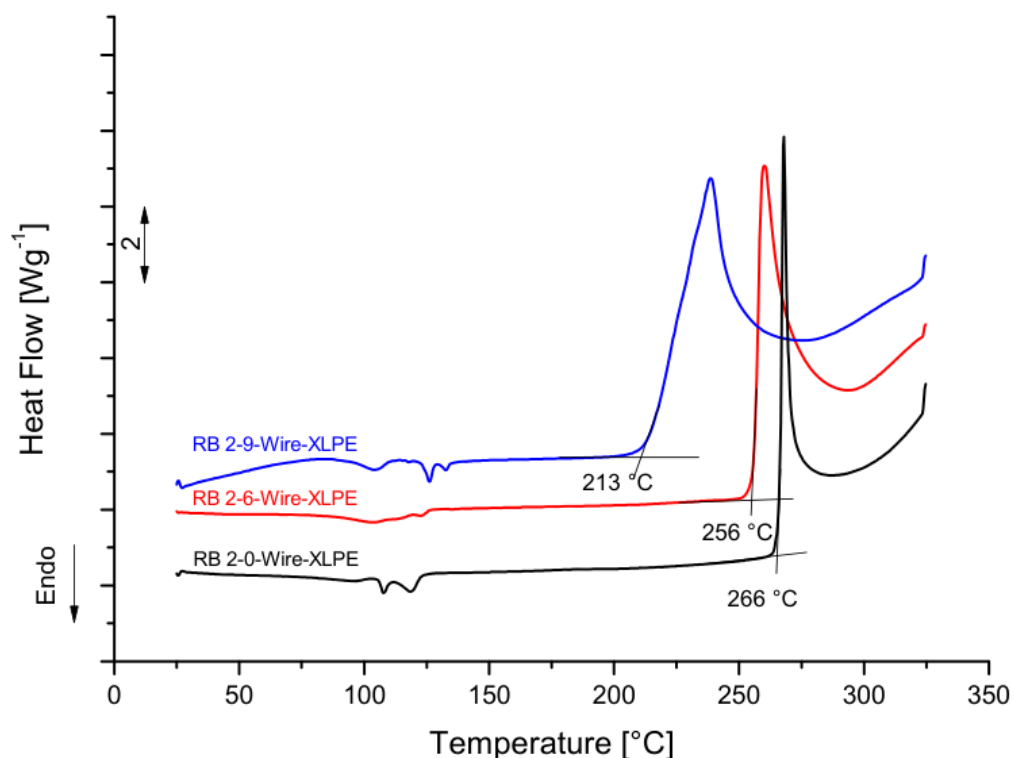


Figura 50. OIT dinâmico do XLPE envelhecido para as amostras 0, 6 e 9 em atmosfera de gás oxigênio.

É ilustrado na Figura 50 as curvas obtidas no ensaio de OIT dinâmico para as amostras em diferentes graus de envelhecimento: não envelhecido, 6º e 9º estágio de envelhecimento. Interpreta-se a partir da Figura 50 que o isolamento feito do polímero XLPE tem sua temperatura de indução oxidativa reduzida de 266°C para 213°C em virtude do processo de degradação. Com estas informações, determinou-se a temperatura de teste para o ensaio de tempo de indução oxidativa como a média aritmética entre os valores de OIT dinâmico para as amostras do material não-envelhecido e o mais envelhecido. Assim, ao realizar o ensaio de OIT isotérmico, as mesmas amostras apresentaram, respectivamente, os tempos de 21.6, 26.9 e 23 minutos cada qual nas temperaturas de 240°C, 230°C e 200°C conforme pode ser constatado na Figura 51.

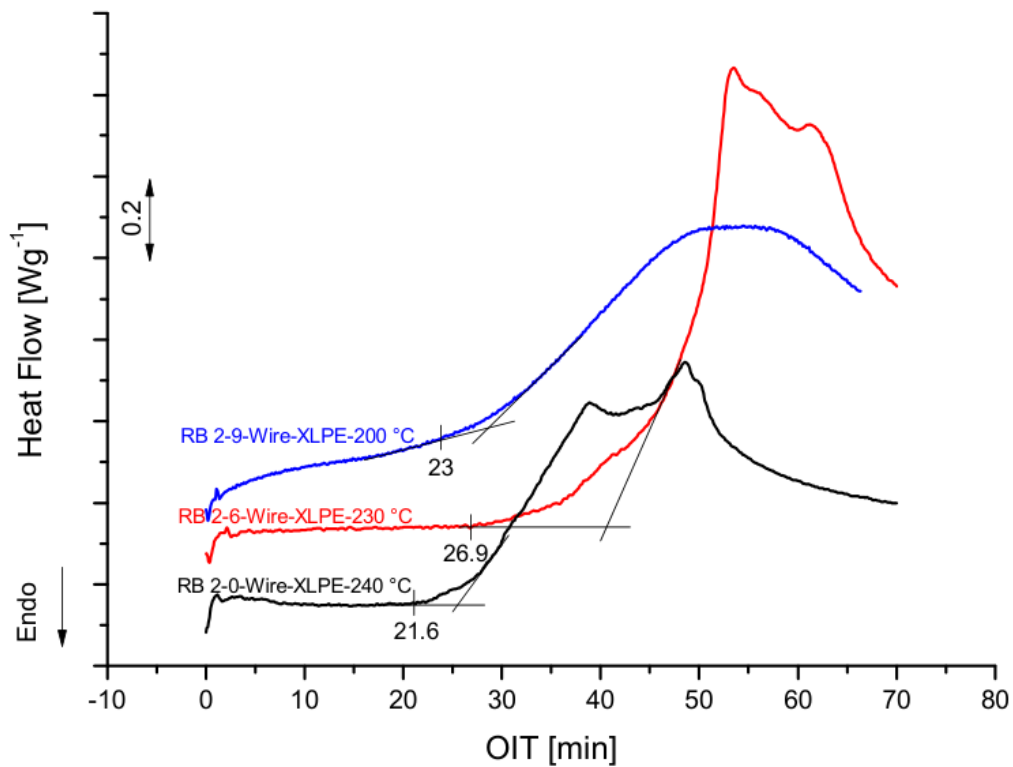


Figura 51. OIT isotérmico de amostras envelhecidas de XLPE 0, 6, 9 - determinação do tempo por aquecimento isotérmico aquecimento em atmosfera de oxigênio na temperatura de teste.

Comportamentos similares foram observados ao realizar os mesmos ensaios para os cabos feitos de EPR. Os resultados estão apresentados na Tabela 5. Para este tipo de material isolante, o processo de degradação do EPR se inicia em temperaturas menores em comparação ao XLPE; cerca de 30 a 40°C.

Tabela 5. Dados do ensaio de OIT dinâmico e OIT isotérmico para as amostras de XLPE e EPR das amostras 0, 6, 7 e 9.

XLPE			EPR		
Amostra	T _{OIT} /°C	t _{OIT} /min (T _{ISO})	Amostra	T _{OIT} /°C	t _{OIT} /min (T _{ISO})
2-0-Wire-XPLE	266	21.6 (240°C)	3-0-EPR	238	32 (220°C)
2-6-Wire-XPLE	256	26.9 (230°C)	3-6-EPR	215	23 (190°C)
2-9-Wire-XPLE	213	23.0 (200°C)	3-9-EPR	175	10 (150°C)

Com respeito ao material que reveste os cabos, o CSPE, quase nenhuma mudança foi percebida independentemente do grau de envelhecimento de cada amostra.

7. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A estabilidade e a complexidade das ligações químicas realizadas pelo átomo de carbono entre si e com outros elementos produzem uma vasta gama de compostos complexos e com longas cadeias, como os polímeros, tornando possível a vida na terra, no sentido ambíguo do termo. Os polímeros abrangem desde os naturais como os carboidratos que servem como fonte de energia e partes estruturais tal qual a celulose da madeira, as proteínas que atuam nos mecanismos biológicos da respiração celular catalisando o processo, o DNA que carrega a informação genética dos seres vivos até as aplicações industriais, os polímeros sintéticos, como foi tratado neste trabalho. Os colchões onde dormimos, as roupas que vestimos, tintas, esmaltes, adesivos, parte dos equipamentos que utilizamos, dos veículos que nos transportam; onde quer que olhemos, encontraremos polímeros.

Ao passo que as demandas sociedade contemporânea aumentam é de extrema importância avaliar as propriedades de interesse dos materiais para destiná-los às finalidades desejadas e pelo máximo de tempo possível para mitigar este efeito de poluição. Com base nisto, concentrar esforços em entender como esta classe de materiais se deteriora ganha imensa notoriedade. Não obstante, entender estes mecanismos nos possibilita desenvolver materiais poliméricos com propriedades de interesse mais arrojadas pensando nas aplicações, armazenamento e transporte. Um caminho eficaz e preciso de se realizar este tipo de estudo encontrado por vários pesquisadores foi através do uso de análises térmicas, mais especificamente, a análise de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e a Análise Termogravimétrica (TGA). O presente trabalho abrangeu, dentro do tempo limitado, informações básicas sobre os principais mecanismos de degradação e seus agentes iniciadores bem como os efeitos nas propriedades mecânicas e térmicas dos principais polímeros utilizados no dia-a-dia. Foram apresentados estudos de caso e dados da literatura sobre o assunto para aproximar o leitor do tema. Felizmente, a ciência de materiais poliméricos possui um inesgotável campo de pesquisas, por isso, a importância em se expandir as pesquisas acerca do tema.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Ahmad, Z., Abdullah, M. K., Ali, M. Z., & Zawawi, M. A. M. (2023). *Polymers in electronics: optoelectronic properties, design, fabrication, and applications*. (No Title).
- Auras, Rafael A. (2007). Thermodynamics, Solubility and Environmental Issues || Solubility of Gases and Vapors in Polylactide Polymers, 343–368. doi:10.1016/b978-044452707-3/50021-5.
- Bannach, G., Perpétuo, G. L., Cavalheiro, É. T. G., Cavalheiro, C. C. S., & Rocha, R. R. (2011). Efeitos da história térmica nas propriedades do polímero PET: um experimento para ensino de análise térmica. *Química Nova*, 34, 1825-1829.
- Ball, D. W. (2007). The electromagnetic spectrum: a history. *Spectroscopy*, 22(3), 14.
- Bitter, H., Lackner, S. (2021). Fast and easy quantification of semi-crystalline microplastics in exemplary environmental matrices by differential scanning calorimetry (DSC). *Chemical Engineering Journal*. doi: 10.1016/j.cej.2021.129941.
- Brady, J. (2017). Developing Solid Oral Dosage Forms || Polymer Properties and Characterization. 181–223. doi:10.1016/B978-0-12-802447-8.00007-8.
- Cevolani, M. Análise termobarométrica aplicada à decomposição do oxalato de cálcio hidratado. Orientador: Alfredo Gonçalves Cunha. 2017. 115 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Espírito Santo, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Vitória, 2017.
- Denari, Gabriela B.; Cavalheiro, Éder Tadeu G. (2012). Princípios e Aplicações de Análise Térmica. Experimento Demonstrativo DSC: Ácido Benzoico. Tese (Material de Apoio. Curso Teórico/Prático) - Universidade de São Paulo, IQSC – São Carlos, 2012. Disponível em: https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/75/75135/tde-04042013-151955/publico/GabrielaBuenoDenari_Revisado_Anexo.pdf. Acesso em: 5 mar. 2024.
- Ehrenstein, G. W., Riedel, G., & Trawiel, P. (2012). *Thermal analysis of plastics: theory and practice*. Carl Hanser Verlag GmbH Co KG.
- Esmizadeh, E., Tzoganakis, C., & Mekonnen, T. H. (2020). Degradation behavior of polypropylene during reprocessing and its biocomposites: thermal and oxidative degradation kinetics. *Polymers*, 12(8), 1627.

Gabbott, P. (2008). *Principles and Applications of Thermal Analysis*. Garsington Road, Oxford, United Kingdom: Blackwell Publishing Ltd. Doi:10.1002/9780470697702.

Harris, D. C., & Bertolucci, M. D. (1989). *Symmetry and spectroscopy: an introduction to vibrational and electronic spectroscopy*. Courier Corporation.

Höhne, G., Hemminger, W. F., & Flammersheim, H.-J. (2003). *Differential Scanning Calorimetry* (2nd ed.). Berlin, Germany: Springer.

Instruments, T. A. (2001). Guide for choosing DSC pans. TN-18. New Castle, DE: TA Instruments. <https://www.tainstruments.com/pdf/literature/TN18.pdf>.

Instruments, T.A (1997). Determination of Carbon Black Pigment in Nylon 66 by TGA. TA122. <https://www.tainstruments.com/pdf/literature/TA122.pdf>.

Instruments, T.A (2023). Effects of Thermal Degradation on Polymer Thermal Properties. TA430. <https://www.tainstruments.com/applications-notes/effect-of-thermal-degradation-on-polymer-thermal-properties/>.

International Carbon Black Association Carbon Black User's Guide. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <https://static1.squarespace.com/static/5fd161c5b1bc2872873bd5ee/t/5fdcecfb8f882041f1b03849/1608314109006/2016-ICBA-Carbon-Black-User-Guide_english.pdf>.

Ionashiro, M., Caires, F. J., & Gomes, D. J. C. (2005). *Giolito: fundamentos da termogravimetria e análise térmica diferencial*. São Paulo: Giz, 28-39.

Lu, T., Solis-Ramos, E., Yi, Y., & Kumosa, M. (2018). UV degradation model for polymers and polymer matrix composites. *Polymer degradation and stability*, 154, 203-210.

Marcus, S. M., Blaine, R. L., & Instruments, T. A. (1997). Estimation of bias in the Oxidative Induction Time measurement by pressure DSC. ASTM special technical publication, 1326, 172-183.

Menczel, J. D., Jodovits, L., Prime, R. B., Bair, H. E., Reading, M., & Swier, S. (2009). Chapter 2 *Differential Scanning Calorimetry (DSC)*. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.

- Panowicz, R., Konarzewski, M., Durejko, T., Szala, M., Łazińska, M., Czerwińska, M., & Prasuda, P. (2021). Properties of polyethylene terephthalate (PET) after thermo-oxidative aging. *Materials*, 14(14), 3833.
- Pavia, D. L., Lampman, G. M., Kriz, G. S., & Vyvyan, J. R. (2015). *Introduction to spectroscopy*.
- Pielichowski, K., Njuguna, J., & Majka, T. M. (2022). *Thermal degradation of polymeric materials*. Elsevier.
- Pirc, Marko; Avsec, Jurij; Čelan Korošin, Nataša; Lavrenčič Štangar, Urška; Cerc Korošec, Romana (2018). Cable Aging Monitoring with Differential Scanning Calorimetry (DSC) in Nuclear Power Plants. *Transactions of FAMENA*, 42(Si1), 87–98. doi:10.21278/tof.42si108.
- Pitts, D. G., & Kleinstein, R. N. (1993). *The electromagnetic spectrum*. Environmental Vision. Boston, Butterworth-Heinemann, 87-135.
- Prime, R. B., Bair, H. E., Vyazovkin, S., Gallagher, P. K., & Riga, A. (2009). Chapter 3 Thermogravimetric Analysis (TGA). In *Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications*. New Jersey, United States of America: John Wiley & Sons, Inc.
- Rijavec, T., Strlič, M., & Cigić, I. K. (2020). Plastics in heritage collections: poly (vinyl chloride) degradation and characterization. *Acta Chimica Slovenica*, 67(4), 993-1013.
- Rodriguez, F., Cohen, C., Ober, C. K., & Archer, L. A. (2015). *Principles of Polymer Systems* (6th ed.). Boca Raton, FL: CRC Press.
- Rodríguez-Ramírez, J., Méndez-Lagunas, L., López-Ortiz, A., & Torres, S. S. (2012). True density and apparent density during the drying process for vegetables and fruits: A review. *Journal of food science*, 77(12), R146-R154.
- Romano, R. S. G., Oliani, W. L., Parra, D. F., & Lugao, A. B. (2018). Accelerated environmental degradation of gamma irradiated polypropylene and thermal analysis. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 131, 823-828.
- Schmid, M., & Affolter, S. (2003). Interlaboratory tests on polymers by differential scanning calorimetry (DSC): determination and comparison of oxidation induction time (OIT) and oxidation induction temperature (OIT*). *Polymer Testing*, 22(4), 419–428. doi:10.1016/s0142-9418(02)00122-8.

- Schmid, M., Ritter, A., & Affolter, S. (2006). Determination of oxidation induction time and temperature by DSC: results of round robin tests. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 83(2), 367-371.
- Shi, Y., Qin, J., Tao, Y., Jie, G., & Wang, J. (2019). Natural weathering severity of typical coastal environment on polystyrene: Experiment and modeling. *Polymer Testing*, 76, 138-145.
- Shi-Ru Hu; Thein Kyu; Richard S. Stein (1987). Characterization and properties of polyethylene blends I. Linear low-density polyethylene with high-density polyethylene. 25(1), 71–87. doi:10.1002/polb.1987.090250106.
- Shrivastava, A. (2018). Introduction to plastics engineering. William Andrew.
- Skoog, D. A., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2018). Principles of Instrumental Analysis. Cengage learning.
- Torikai, A., & Hasegawa, H. (1999). Accelerated photodegradation of poly (vinyl chloride). *Polymer Degradation and Stability*, 63(3), 441-445.
- Vohlídal, J. (2021). Polymer degradation: A short review. *Chemistry Teacher International*, 3(2), 213-220.
- Wagner, M. (Ed.). (2017). Thermal analysis in practice: fundamental aspects. Carl Hanser Verlag GmbH Co KG.
- Y. Kong; J.N. Hay (2002). The measurement of the crystallinity of polymers by DSC. 43(14), 3873–3878. doi:10.1016/s0032-3861(02)00235-5.
- Young, R. J., & Lovell, P. A. (2011). Introduction to Polymers (3rd ed.). Boca Raton, FL: CRC Press.
- Yusoff, S. N. H. M., Ramli, H., Zainal, N. F. A., Halim, S. I. A., & Chan, C. H. (2023). Thermoplastic-based polymer blend nanocomposites for energy storage. In *Polymer Blend Nanocomposites for Energy Storage Applications* (pp. 109-160). Elsevier.

APÊNDICE A

Exemplo: Decomposição do Aspartame

O aspartame é um adoçante muito utilizado na indústria de alimentos como um substituto da sacarose. É importante compreender sua estabilidade térmica para determinar o tempo de prateleira de produtos que o contenham em sua composição. É mostrado na Figura 52 um termograma do aspartame.

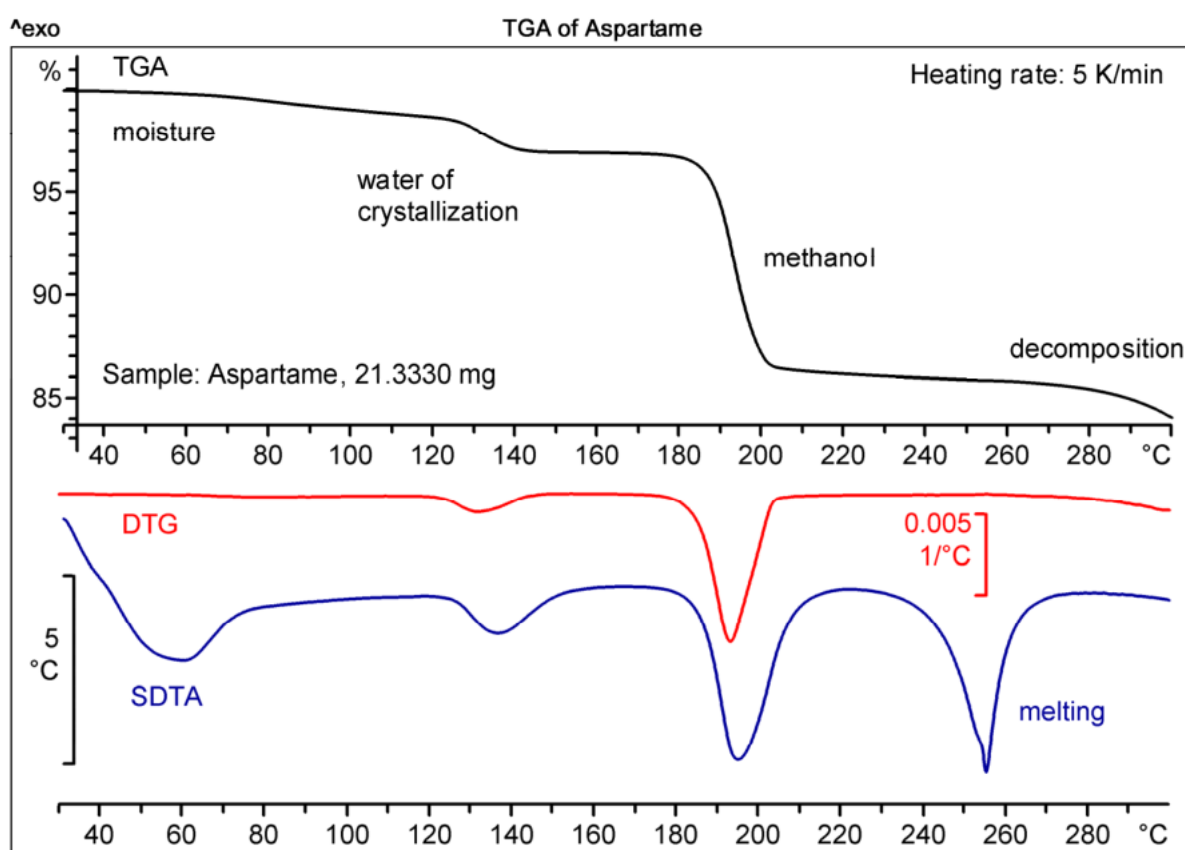


Figura 52. TGA da decomposição térmica do aspartame.

Neste exemplo da literatura (Wagner, 2017), para a análise da decomposição térmica do aspartame, utilizou-se 21.3330 mg do material em um cadinho de alumina com uma taxa de aquecimento de 5 K/min em atmosfera de gás nitrogênio. Note que até por volta de 130°C, o perfil da curva é muito próximo ao exibido na Figura 9a, logo, infere-se que o aspartame perde umidade. Em 130°C, nota-se que na curva de DTG há um evento endotérmico correspondente à perda de uma molécula de água. Adiante, na mesma temperatura, o primeiro evento térmico acontece: a perda de água de cristalização. A massa molar do aspartame é de 312 g/mol. Na segunda etapa, há uma perda de 10.4% da massa inicial a 180°C o que corresponde, portanto, a 32

g/mol. As possibilidades são O₂, S ou CH₃OH. Entretanto, como o aspartame não é um peróxido e não contém enxofre, o metanol é o produto de decomposição mais provável. A eliminação de uma molécula de metanol é assistida pela da formação de um anel de piperazina. Este composto intermediário, por sua vez, se mantém até sua decomposição térmica marcada em 250°C. O mecanismo proposto para as reações da decomposição térmica do aspartame pode ser acompanhado na Figura 53.

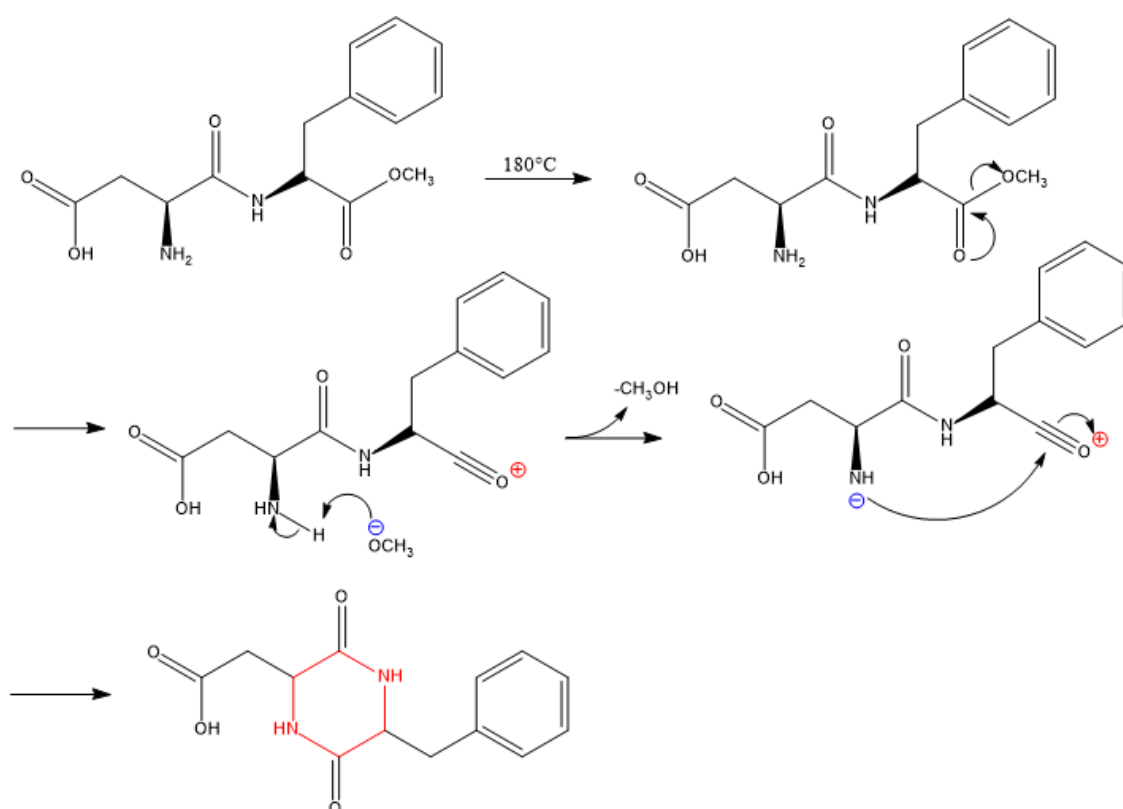


Figura 53. Possível mecanismo de decomposição térmica do aspartame.

Exemplo. Decomposição térmica do oxalato de cálcio

Por causa do seu perfil característico de decomposição térmica, baixa higroscopicidade e baixo custo, o oxalato de cálcio pode ser empregado como padrão primário para a calibração dos equipamentos de TGA (Cevolani, 2017, p. 55). A seguir, na Figura 54 é apresentado o termograma deste composto. Este material apresenta três etapas de decomposição em temperaturas distintas.

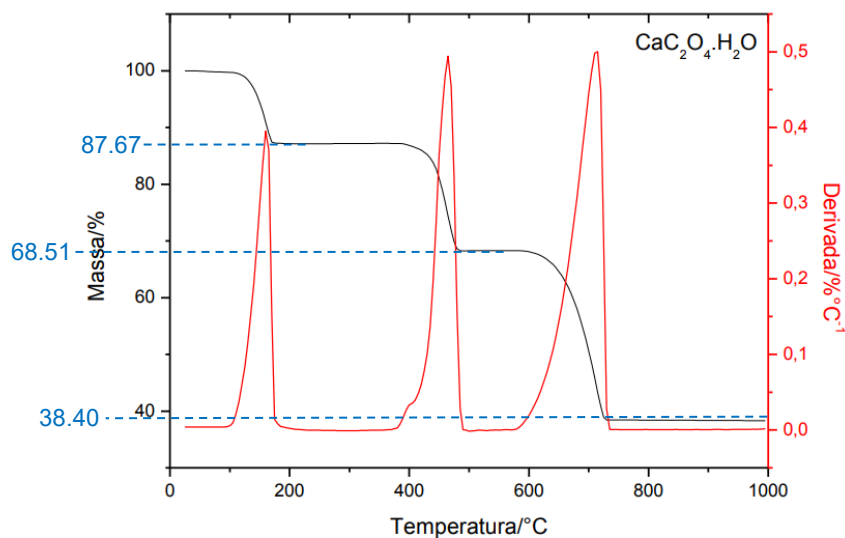
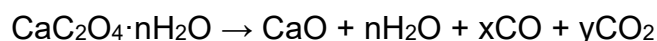


Figura 54. TGA/DTG do CaC_2O_4 . Razão de aquecimento $10^\circ\text{C}/\text{min}$; atmosfera de ar sintético $100\text{ mL}/\text{min}$; cadinho de alumina aberto; $m = 8.000\text{ mg}$.

Sabe-se que, ao ser continuamente aquecido, o oxalato de cálcio degrada até restar apenas óxido de cálcio segundo a equação estequiométrica a seguir:



Note que a partir do DTG, observa-se que o primeiro evento térmico é endotérmico e ocorre em torno de 180°C . A massa molar do oxalato de cálcio é de $146.12\text{ g}/\text{mol}$ e o primeiro evento térmico corresponde a uma perda de 12.33% dessa massa, o que equivale a $18.02\text{ g}/\text{mol}$. Dado o perfil da curva e este dado numérico, têm-se que este evento térmico condiz com uma desidratação. Seguindo, o segundo evento térmico também endotérmico acontece próximo a 500°C e representa a perda de 19.16% ($28\text{ g}/\text{mol}$) do total de oxalato de cálcio. Esta variação de massa confere com a eliminação de monóxido de carbono. Por fim, o terceiro e último evento térmico marcado próximo a 700°C equivale a 30.11% ($44\text{ g}/\text{mol}$). Para determinar os índices estequiométricos, divide-se o percentual pela massa molar do respectivo composto eliminado e divide-se os totais obtidos pelo menor quociente:

$$H_2O = \frac{\text{Percentual}}{\text{Massa molar}} = \frac{12.33}{18.02} = 0.684$$

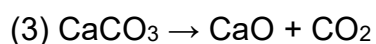
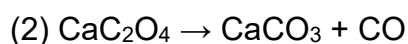
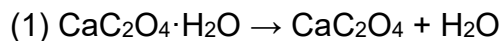
$$CO = \frac{\text{Percentual}}{\text{Massa molar}} = \frac{19.16}{28.00} = 0.684$$

$$CO_2 = \frac{\text{Percentual}}{\text{Massa molar}} = \frac{30.11}{44.00} = 0.684$$

Como os resultados foram idênticos, isto significa que os coeficientes estequiométricos n , x e y são todos iguais a 1. A equação geral da decomposição térmica então se torna:



Particularizando para cada evento térmico, temos as respectivas reações:



Exemplo. Análise de DSC do ácido benzóico

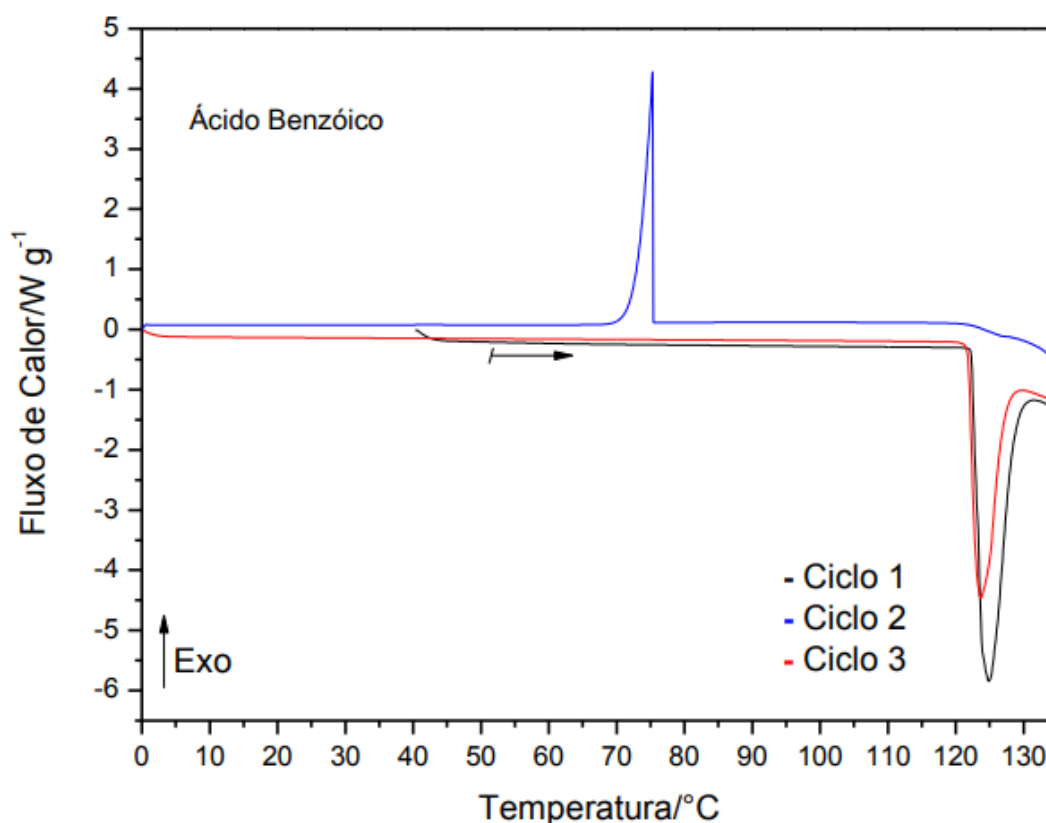


Figura 55. Curvas DSC para uma amostra de 5 mg de ácido benzóico em cadinho de alumina fechado hermeticamente com razão de aquecimento 10°C/min, vazão de 50 mL/min sob atmosfera de gás nitrogênio em três ciclos de aquecimento e resfriamento.

O primeiro ciclo é um aquecimento que acontece até a temperatura de 135°C a uma taxa de aquecimento de 10°C/min. Já o segundo ciclo é um resfriamento de 135°C até 0°C. O terceiro ciclo, por sua vez, é um aquecimento de 0 a 135°C. Todos com a mesma taxa de aquecimento/resfriamento e sob atmosfera de gás nitrogênio com vazão de 50 mL/min.

Conforme dados fornecidos pelo autor (Denari, 2012), o primeiro evento térmico se inicia à temperatura de 122.3°C e tem seu pico máximo em 124.6°C. Note que se trata de um evento térmico endotérmico, o que significa que o material absorveu calor e mudou da fase sólida para líquida, ou seja, uma fusão. Para determinar a quantidade de energia envolvida nesta transformação, calcula-se a integral sob a curva deste pico, obtendo-se como resultado um valor de entalpia de $\Delta H = 120.8 \text{ J/g}$.

Durante o segundo ciclo, um resfriamento, nota-se um pico exotérmico que começa a temperatura de 67.7°C e possui seu pico máximo em 77.8°C. Aqui, o material libera energia ao retornar ao estado líquido. Atribui-se, portanto, este evento à cristalização do material com uma entalpia de $\Delta H = 74.9 \text{ J/g}$. Note que a diferença entre a entalpia de cristalização e entalpia de fusão se sucede, porque o material não se torna totalmente cristalino, portanto, a energia é liberada parcialmente.

Por fim, no último ciclo, há a presença de um pico endotérmico em uma região muito próxima a do primeiro ciclo; inicia-se em 121.9°C com máximo em 123.7°C e entalpia de $\Delta H = 79.8 \text{ J/g}$, bastante semelhante à liberada na fase de cristalização.