INFLUÊNCIA DE ALGUNS PARÂMETROS NOS RESULTADOS DE ANÁLISES TÉRMICAS DO ÁLCOOL POLIVINÍLICO

INFLUENCE OF SOME PARAMETERS IN THE RESULTS OF THERMAL ANALYSIS OF POLYVINYL ALCOHOL

BORGES, Mariana Fornazier^{1*}

¹ Universidade Federal de Uberlândia, Instituto de Química, Av João Naves de Ávila, 2121, cep 38400-902, Uberlândia – MG, Brasil
(fone: +55 34 3226 6372)

* Autor correspondente
e-mail: mariana-for@hotmail.com

Received 23 August 2018; received in revised form 24 August 2018; accepted 10 September 2018

RESUMO

O presente trabalho busca demonstrar por meio de uma série de experimentos como os parâmetros taxa de aquecimento, tipo de panelinha e forma física da amostra, podem influenciar os aspectos qualitativos e quantitativos dos resultados das análises térmicas de TGA e DSC. Para tal, o álcool polivinílico, um polímero sintético foi usado como modelo e seu comportamento térmico foi discutido mediante os resultados obtidos pelas curvas termogravimétricas (TGA) e de DSC, evidenciando o efeito da alteração de cada parâmetro, como o deslocamento na faixa de temperatura em que ocorrem os eventos térmicos nas curvas de TGA, relacionado a alteração da forma física da amostra; a intensificação dos picos de DSC devido ao aumento da taxa de aquecimento, a alteração no fluxo de calor mediante troca da panelinha e mascaramento de alguns eventos como a temperatura de transição vítrea

Palavras-chave: *Termogravimetria, Calorimetria Exploratória Diferencial, Parâmetros*

ABSTRACT

The present work seeks to demonstrate through a series of experiments such as the parameters heating rate, type of stand and physical form of the sample, can influence the qualitative and quantitative aspects of the results of the thermal analyzes of TGA and DSC. To do this, polyvinyl alcohol, a synthetic polymer was used as a model and its thermal behavior was discussed by the results obtained by the thermogravimetric (TGA) and DSC curves, showing the effect of the alteration of each parameter, such as the displacement at the temperature at which the thermal events occur in the TGA curves, related to the alteration of the physical form of the sample; the intensification of the DSC peaks due to the increase of the heating rate, the change in the heat flow by changing the stand and masking some events such as the glass transition temperature.

Keywords: *Thermogravimetry, Differential Scanning Calorimetry, Parameters*

INTRODUÇÃO

Vários estudos relacionados à aplicação das análises termogravimétrica (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) e da influência dos parâmetros experimentais sobre os resultados obtidos, encontram-se descritos na literatura, juntamente com uma classificação das diversas técnicas que compreendem o conjunto de técnicas termoanalíticas (Cavelheiro *et al.*, 1995; Ferguson *et al.*, 2000; Bernal *et al.*, 2002).

A análise térmica é definida como um conjunto de técnicas nas quais uma propriedade física é medida enquanto a amostra é submetida a um programa controlado de temperatura (Mackenzie, 1979; Lever *et al.*, 2014).

Dentre as técnicas termoanalíticas mais utilizadas encontram-se a Análise Termogravimétrica (TGA), na qual as alterações na massa da amostra (perda ou ganho) são determinadas em função da temperatura e/ou tempo em uma atmosfera controlada sob um programa de aquecimento e a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), onde se acompanha a diferença de fluxo de calor entre a amostra e um material de referência em função de um programa de aquecimento ou resfriamento (Canevarolo, 2006; Anvisa, 2010; Haines, 2012).

A crescente utilização das técnicas de TGA e DSC se deve ao fato de que as mesmas podem ser realizadas a diversos tipos de materiais e empregadas para diferentes aplicações, como: identificação e análise da pureza de materiais; determinação de temperaturas e entalpias características de mudanças de estados físicos (fusão e vaporização); transformações de fases e reações e avaliação da cinética de decomposição térmica, entre outras (Machado e Matos, 2004; Ionashiro *et al.*, 2014).

Desta forma, o presente trabalho visa demonstrar, com experimentos simples, como alguns fatores experimentais controláveis pelo operador, podem alterar os resultados de TGA e DSC e a importância de fixar condições experimentais para reprodutibilidade dos experimentos térmicos.

Considerações sobre o composto usado como exemplo – álcool polivinílico (PVA)

Nos experimentos aqui apresentados foi empregado o álcool polivinílico, um polímero sintético bastante empregado nos campos industriais e farmacêuticos (Aranha e Lucas, 2001), cuja estrutura é apresentada na Figura 1.

Figura 1. Fórmula estrutural do PVA.

O PVA é obtido pela polimerização do acetato de vinila e subsequente hidrólise do acetato de polivinila. Entretanto, a reação de hidrólise não é completa, formando, consequentemente, polímeros com diferentes graus de hidrólise dependendo da extensão da reação (Jodar, 2014).

Entre suas principais características pode-se citar sua não toxicidade, solubilidade em água, excelente capacidade de formação de filmes, poder emulsificador, adesivo e biodegradação (Marinho, 2005; Choo *et al.*, 2016).

MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Reagentes

O álcool polivinílico (PVA) utilizado foi Kuraray Poval – EXCEVAL™, fornecido por Kuraray Co. Ltd, com grau de hidrólise de aproximadamente 89%.

2.2. Preparação do filme de PVA

O filme de PVA foi preparado pelo método casting, a partir da dissolução de 10,0 g do polímero em 100,00 mL de água deionizada sob agitação magnética e aquecimento até a temperatura de 70 °C. Após 1 hora, a solução foi vertida em placas de silicone e secas a temperatura ambiente por 48 horas.

2.3. Análises Térmicas

2.3.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

As curvas de TGA foram obtidas em um equipamento Shimadzu DTG - 60H, utilizando-se taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de $50\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$. As amostras, na forma de pó e filme, foram aquecidas em cadinhos de alumínio até a temperatura de $650\text{ }^{\circ}\text{C}$.

2.3.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As curvas de DSC foram obtidas em um equipamento modelo Q-20, TA Instruments, em uma única varredura. Nos ensaios utilizou-se atmosfera de nitrogênio com fluxo de $50\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$.

Para demonstração da influência de diferentes parâmetros, em cada caso, fixou-se uma série de parâmetros variando-se o fator analisado, como descrito para cada na seção resultados e discussões.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Comportamento termogravimétrico do PVA

A Figura 2 apresenta as curvas de TGA e DTG das amostras de PVA, onde verifica-se a presença de três estágios de perda de massa, conforme descrito na literatura (Peng e Kong 2007). O primeiro estágio observado se refere a perda de água absorvida ou adsorvida na estrutura do PVA, o segundo evento corresponde ao processo de degradação térmica da matriz de PVA e o terceiro evento a carbonização dos produtos degradados anteriormente (Karin e Islam, 2011).

Figura 2. Curvas de TGA para o PVA na forma de pó e filme. Inserção das curvas de DTG.

Analisando as curvas, verifica-se que a diferença entre os termogramas está na extensão da faixa de temperatura em que ocorrem os eventos térmicos mediante alteração da forma física do PVA, conforme mostra a Tabela 1.

Observa-se que a modificação da forma física do PVA promove um deslocamento nas temperaturas iniciais e finais dos eventos térmicos, sendo o mesmo mais significativo para o segundo e terceiro evento. Comparando os termogramas, vemos que o PVA na forma de pó apresenta uma T_i de degradação inferior ao do PVA na forma de filme, indicando que o mesmo começa a se decompor primeiro, devido a sua maior área superficial. Além disso, o processo de carbonização ocorre em temperaturas mais baixas para as amostra de PVA filme.

Outra modificação relacionada com a alteração da forma física do PVA é o aumento do teor de água contido na estrutura do filme, devido a seu processo de elaboração que utilizada uma porcentagem significativa de água, favorecendo a presença de água residual na matriz polimérica mesmo após o processo de evaporação do solvente.

3.2. Variação da taxa de aquecimento nos ensaios de DSC

Para verificar a influência da variação da taxa aquecimentos nas curvas de DSC do PVA, cerca de 7,00 mg do PVA na forma na pó foi aquecido sob atmosfera de nitrogênio em panelinhas de alumínio Tzero, variando a razão de aquecimento de 5 e $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ em cada experimento. Os resultados são apresentados na Figura 3.

Figura 3. Curvas DSC do PVA na forma de pó em diferentes razões de aquecimento.

As curvas DSC obtidas variando a taxa de aquecimento apresentaram perfis semelhantes com ocorrência de dois picos endotérmicos, indicando processos que ocorrem mediante consumo de energia. A primeira endoterma, atribuída a evaporação de solventes, como a água, ocorre entre 40 e 140 °C, e a segunda endoterma, referente à fusão do PVA ocorre por volta dos 215 °C, próximo aos valores relatados na literatura ¹¹. De maneira geral, o aumento da taxa de aquecimento promove um deslocamento somente da temperatura máxima de evaporação, que muda de 90 para 105 °C, enquanto que a temperatura de fusão, obtida pelo máximo do pico de fusão, continua igual

Nota-se também, que ao se aumentar a taxa de aquecimento os picos se tornam mais intensos, alterando a área sob a curva dos picos (Wendlandt, 1995). Assim os valores entalpia sofrem variações, como pode ser visto na Tabela 2.

Tabela 2. Valores de entalpia de evaporação e fusão do PVA em diferentes taxas de aquecimento.

Taxa de aquecimento (°C min ⁻¹)	Entalpia de evaporação (J g ⁻¹)	Entalpia de fusão (J g ⁻¹)
5	106,5	70,76
10	84,85	71,83

Neste caso, o efeito da elevação da taxa de aquecimento de 5 para 10 °C ocasionou uma variação mais significativa na entalpia de evaporação do PVA, reduzindo-a em 20%. Assim, nesta taxa de aquecimento o PVA requer uma menor quantidade de calor para que o processo de evaporação ocorra, visto que ele tende a ocorrer mais rápido.

Outro aspecto relacionado com a primeira endoterma e que este pico mascara a mudança de linha de base relativa à temperatura de transição vítrea (T_g) do PVA, uma vez que esta ocorre dentro da faixa de temperatura deste pico. Para contornar esse inconveniente é necessário um segundo aquecimento da amostra após uma etapa de resfriamento a fim de eliminar esta endoterma. Entretanto, ao se aumentar a taxa de aquecimento para 10 °C min⁻¹ foi possível visualizar o processo de transição vítrea do PVA, que ocorre por volta dos 42 °C (Bandi et al. 2006), já que com esse aumento o processo de evaporação tende a ocorrer mais rápido, além de

ter sua temperatura máxima de evaporação deslocada para valores mais elevados.

Logo, como o aumento da razão de aquecimento promove a intensificação na magnitude dos picos, alguns processos podem não ser detectáveis em razões de aquecimento menores, devido à baixa intensidade dos picos. Além disso, em razões de aquecimento altas pode ocorrer mascaramento de picos, por sobreposição. Portanto, é imprescindível definir experimentalmente a taxa de aquecimento adequada para cada amostra, possibilitando observar o máximo de eventos térmicos.

3.3. Variação da panelinha utilizada nos ensaios de DSC

Nestes experimentos, utilizou-se uma taxa de aquecimento constante de 10 °C min⁻¹ sob atmosfera de nitrogênio, variando-se a panelinha utilizada para suporte da amostra de PVA na forma de pó, conforme mostra as curvas da Figura 4. As panelinhas utilizadas foram a panelinha de alumínio Tzero e a padrão de alumínio, ambas com tampas.

Figura 4. Curvas DSC do PVA na forma de pó utilizando diferentes panelinhas.

A técnica de DSC analisa a temperatura e a taxa de calor associada à transição do material em estudo, em relação à temperatura e ao tempo. Assim, quando a amostra sofre uma transformação física é necessário calor para manter a amostra e a referência na mesma temperatura. A diferença de energia necessária à amostra, para que sua temperatura seja a mesma da referência, corresponde à energia (entalpia) relacionada às transições físicas e/ou químicas sofridas pela amostra (Kodre et al., 2014).

Dessa forma, a alteração da panelinha Tzero para a padrão gerou uma redução no fluxo de calor, devido a menor quantidade de energia necessária para igualar as temperaturas da amostra de PVA e da referência, visto que esta panelinha propicia uma troca de calor mais efetiva entre a amostra e o termopar, conforme pode ser visto pelos valores de entalpia apresentado na Tabela 3. Além disso, essa alteração promoveu um deslocamento na temperatura máxima de evaporação, que passou de 105 °C para 115 °C.

Tabela 3. Valores de entalpia de evaporação e fusão do PVA variando-se a panelinha utilizada.

Tipo de panelinha	Entalpia de evaporação (J g ⁻¹)	Entalpia de fusão (J g ⁻¹)
Tzero	84,85	71,83
Padrão	59,91	66,71

Em relação a temperatura de transição vítrea, que corresponde a temperatura na qual as cadeias da fase amorfa obtém mobilidade (Lorandi *et al.*, 2016), percebe-se que a mesma é mais fácil de ser visualizada quando se utiliza a panelinha padrão, devido a seu maior contato térmico.

3.4. Variação da forma física do PVA

Nestes experimentos, utilizou-se uma taxa de aquecimento constante de 10 °C min⁻¹ sob atmosfera de nitrogênio, variando-se a forma física do PVA em pó e filme, colocados em panelinhas de alumínio padrão. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 5.

Figura 5. Curvas DSC do PVA na forma de pó e filme.

As curvas de DSC obtidas mostram que alteração da forma física do PVA de pó para filme ocasiona um deslocamento na temperatura máxima de evaporação de 115 para 126 °C. Acredita-se que esse deslocamento ocorre devido à dificuldade do calor se distribuir homogeneamente sobre o filme de PVA quando comparado com o pó, em razão do seu menor contato térmico com a panelinha.

Verifica-se também uma mudança nos valores de entalpia do filme (Tabela 4), uma vez que ocorre um aumento do fluxo de calor em relação a primeira endoterma, já que o filme contém uma quantidade maior de água em sua estrutura (Figura 2), e uma redução em relação a segunda, decorrente da distribuição não homogênea do filme no fundo da panelinha, que dificulta a troca de calor do mesmo com o termopar. Temos ainda, que para o filme não é possível verificar a temperatura de transição vítrea. Tal fato, pode estar relacionado com o empacotamento das cadeias de PVA no filme que apresentam mobilidade reduzida, não sendo assim visualizada pela análise de DSC.

Tabela 4. Valores de entalpia de evaporação e fusão do PVA na forma de pó e filme.

Forma física	Entalpia de evaporação (J g ⁻¹)	Entalpia de fusão (J g ⁻¹)
Pó	59,91	66,71
Filme	120,70	49,52

CONCLUSÕES:

Os resultados obtidos mostram que a alteração dos parâmetros analisados interferem diretamente nas análises térmicas de TGA e DSC, deslocando a faixa de temperatura em que alguns eventos ocorrem, como os eventos de perda de massa e de transição de fases, além de modificar a entalpia relacionada as transições descritas pelas curvas de DSC.

É importante mencionar que a técnica de DSC pode fornecer informações complementares ao TGA, pois mesmo que não haja mudança na massa de amostra podem ocorrer eventos térmicos relacionados a eventos físicos, como a fusão por exemplo.

Logo, os resultados apresentados demonstram que os fatores taxa de aquecimento, tipo de panelinha utilizada e forma física da amostra, são importantes para a obtenção de resultados reprodutíveis nos ensaios térmicos, visto que os mesmos promovem alterações nos eventos térmicos e nas entalpias relacionadas as transições de fases.

Assim, é fundamental descrever todos os parâmetros usados, como a forma física da amostra, natureza do suporte amostra, vazão e natureza do gás de arraste, razão de aquecimento.

AGRADECIMENTOS:

A autora agradece ao Laboratório Multiusuários do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia pela disponibilidade dos equipamentos utilizados para realização das análises térmicas.

REFERÊNCIAS:

1. Anvisa. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Farmacopeia Brasileira, v. 1. 5ª Ed. Brasília, 2010.
2. Aranha, I. B.; Lucas, E. F. Pol: Cien. e Tecn. 2001, 11, 4.
3. Bandi, S.; Schiraldi, D. A. Macromol. 2006, 39, 19.
4. Bernal, C.; Couto, A. B.; Breviglieri, S. T.; Cavaleiro, E. T. G. Quím. Nova 2002, 25, 5.
5. Canevarolo Jr, S. v. Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros. 2ª. Ed. São Paulo: Artliber editora, 2006.
6. Cavaleiro, E. T. G.; Ionashiro, M.; Breviglieri, S. T.; Marino, G.; Chierice, G. O. Quím. Nova 1995, 18, 3.
7. Choo, K.; Ching, Y. C.; Chuah, C. H.; Julai, S.; Liou, N. S. Mat. 2016, 9, 8.
8. Ferguson, H. F.; Frurip, D. J.; Pastor, A. J.; Peerey, L. M.; Whiting, L. F. Thermochim. Acta 2000, 362, 1-2.
9. Haines, P. J. Thermal Methods of Analysis: Principles, Applications, and Problems. Springer Science & Business Media, 2012.
10. Ionashiro, M.; Caires, C. F. J.; Gomes, D. J. Giolito: fundamentos da
11. termogravimetria e análise térmica diferencial/calorimetria exploratória diferencial. 2ª Ed. São Paulo: Giz Editorial, 2014.
12. Jodar, K. S. P. Dissertação de Mestrado, Universidade de Sorocaba, Brasil, 2014.
13. Karim, M. R.; Islam, M. S. JON. 2011, 2011, 5.
14. Kodre, K. V.; Attarde, S. R.; Yedhe, P. R.; Patil, R. Y.; Barge, V. U. JPA. 2014, 3, 3.
15. Lever, T.; Haines, P.; Rouquerol, J.; Charsley, E. L.; Eckeren, P. V.; Burlett, D. J. Pure Appl. Chem. 2014, 86, 4.
16. Lorandi, N. P.; Cioffi, M. O.; Orgaghi Jr., H. Sci. CUM Ind. 2016, 4, 13.
17. Machado, L. D. B.; Matos, J. R. Análise térmica diferencial e calorimetria exploratória diferencial. Técnicas de caracterização de polímeros. São Paulo: Artliber editora, 2004.
18. Mackenzie, R. C. Thermochim. Acta 1979, 28, 1.

19. Marinho, J. D. Macromolécula e polímeros. Ilha Solteira: Manole, 2005.
20. Peng, Z.; Kong L. X. Polym. Degrad. Stab. 2007, 92, 6.
21. Wendlandt, W. W.. Thermal Analysis, 3ª Ed. Wiley: Nova Iorque, 1985.

Tabela 1. Valores de temperatura inicial (T_i), final (T_f) e porcentagem de perda de massa (PM) dos eventos térmicos

PVA	1º evento			2º evento			3º evento		
	T_i (°C)	T_f (°C)	PM (%)	T_i (°C)	T_f (°C)	PM (%)	T_i (°C)	T_f (°C)	PM (%)
Pó	60	150	5	225	470	85	490	575	10
Filme	70	175	10	250	400	75	420	600	15