

# ESTUDO TÉRMICO DO PEAD E PEBD ATRAVÉS DE ANÁLISE TÉRMICA *DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETER* (DSC)

GARY, Bruno C; COSTA, Amanda M; BRAGIL, Alexandre F; COSTA, Wanderley  
Bruno\_cpu@hotmail.com  
Grupo Educacional Oswaldo Cruz

**Resumo:** A análise térmica de materiais, que é definida como um grupo de técnicas na qual a propriedade física de um determinado produto é medida em função de sua temperatura é usado em diversos segmentos de estudo e produção, desde química, passando por geologia, mineralogia até tecnologia de alimentos. É um segmento de análise muito abrangente, e dentre as diversas técnicas existentes, para o segmento de polímeros é possível trabalhar com o DSC (Calorimetria exploratória Diferencial), que neste trabalho foi utilizado para análise do PEAD e PEBD.

**Palavras-chave:** Análise Térmic., DSC. Polímeros.

**Abstract:** Thermal material analysis, which is defined as a group of techniques in which the physical property of a given product is measured in terms of its temperature, is used in various study and production segments, from chemistry, geology, mineralogy to food Technology. It is a very comprehensive segment of analysis, and among the several existing techniques, for the polymer segment it is possible to work with the DSC (Differential Exploration Calorimetry), which in this work was used for the analysis of HDPE and LDPE.

**Keyword:** Thermal analysis. DSC. Polymer.

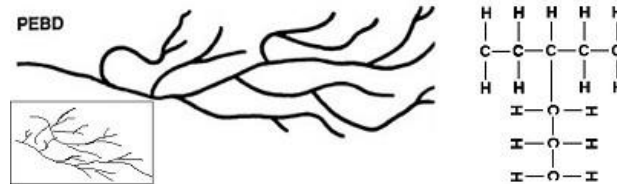
## INTRODUÇÃO

O polietileno (PP) é considerado quimicamente um polímero simples, está representado pela cadeia (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>). Tem alta produção mundial por ser um termoplástico barato e de fácil processamento, se deformando com o calor - sua temperatura de deformação e fusão é entre 110 e 115°C. Todos os polietilenos distribuídos no mercado podem ser reciclados e comercializados como um material recuperado, estes são - PEAD (polietileno de alta densidade), PEBD (polietileno de baixa densidade), PELBD (polietileno linear de baixa densidade ou PEBDL), PEUAPM (polietileno de alto peso molecular) e PEUBD (polietileno de ultra-baixa densidade).

Polietileno de baixa densidade (PEBD), apresentado na *Figura 1*, seu processo trabalha com temperaturas de 100°C a 300°C, sendo que acima desta não é comum a utilização, pois pode ocorrer degradação do polímero. É um polímero com natureza de reação exotérmica, esta reação somada a altas pressões conduz uma grande quantidade de ramificações à cadeia, as quais têm grande importância na relação com as propriedades do polímero, este tipo de ramificação dificulta o ordenamento eficiente das moléculas durante sua cristalização, fazendo que o PEBD consista em um polímero parcialmente cristalino (50-60%). Suas principais características são: resistência ao impacto, flexível, transparência, inerte e

processamento fácil; podendo ser aplicado como filmes para embalagens, peças transparentes, embalagens diversas, revestimento de fios e cabos, sacolas, etc.

**Figura 1:** Estrutura PEAD

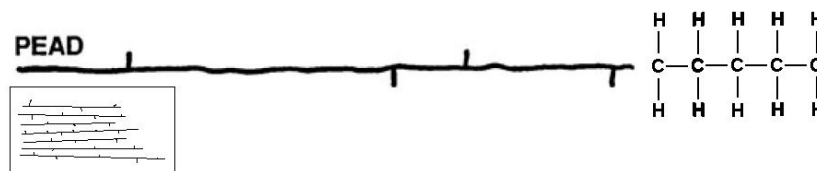


Fonte: tudosobreplasticos.com

O polietileno de alta densidade (PEAD) tem um baixo nível de ramificações conforme apresentado na *Figura 2*, com alta densidade e alta força intermoleculares, sob a ação de catalisadores sua produção está na faixa de temperatura de 20 a 80°C, possui característica de longas moléculas lineares, e é altamente cristalino sendo acima de (90%).

Segundo PEREIRA (1997), fizeram um estudo comparativo da estrutura cristalina lamelar dos polietilenos de alta e baixa densidade e os resultados obtidos confirmaram que as cadeias do PEAD são dobradas e os segmentos entre as dobras contêm cerca de 100 átomos de carbono, enquanto que no PEBD, as cadeias são estendidas, com segmentos de cerca de 70 átomos de carbono na zona cristalina, ligados às zonas amorfas, as quais contêm dobras longas e terminais de cadeia.

**Figura 2:** Estrutura PEAD



Fonte: tudosobreplasticos.com

## ANÁLISE TÉRMICA

De acordo com a *International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry* (ICTAC), análise térmica pode ser definida como “um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física de uma substância e/ou seus produtos de reação é medida como função da temperatura, enquanto a substância é submetida a um programa controlado de temperatura”, são interdisciplinares, sendo importantes em vários setores, dentre os quais pode-se destacar: Química, Metalurgia, Cerâmica, Geologia, Mineralogia, e Oceanografia, Botânica, Agronomia, Ecologia, Tecnologia em Química e Tecnologia de Alimentos.

## DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETER (DSC)

*Differential Scanning Calorimeter*, conhecida por DSC (Calorimetria Exploratória Diferencial em português) e por vezes chamada da forma errada de Calorimetria Diferencial de Varredura (tradução errada), é definida segundo COSTA (2016) por um grupo de técnicas por meio das quais uma propriedade física de uma substância e/ou de seus produtos de reação é medida em função da temperatura, enquanto essa substância é submetida a uma

programação controlada de temperatura e sob uma atmosfera específica. Altamente usada para caracterizar as temperaturas de fusão, cristalização, transição vítrea, entre outros.

Segundo CANEVAROLO (2003), os instrumentos de análise de DSC são baseados em configurações e podem ser divididas em dois formatos: DSC – Fluxo de calor e DSC – Compensação de potência, sendo este último a configuração usada neste artigo.

A configuração de compensação de potência é um calorímetro que mede diretamente a energia envolvida nos eventos térmicos. A atmosfera e a referência são aquecidas ou resfriadas em fornos separados idênticos. O princípio de funcionamento do equipamento pressupõe que amostra e referência sejam mantidas em condições isotérmicas (sistema fechado), assim se a amostra sofre alterações por algum evento endotérmico ou exotérmico, o equipamento detecta a diferença de temperatura entre ela e a referência, modificando a potência de entrada de um dos fornos de modo a igualar prontamente a temperatura de ambos. Os eventos térmicos do DSC são divididos em transições de primeira e segunda ordem.

### Eventos Térmicos – Tipos de Transições

Transições de Primeira ordem apresentam variação de entalpia, sendo endotérmico ou exotérmico e dá origem a formação de picos na análise DSC. Aos eventos endotérmicos que podem ocorrer em amostras, podemos citar fusão, perda de massa da amostra (vaporização de água ou aditivo), dessorção (retirada de substâncias que foram absorvidas ou adsorvidas por um sólido) e reações de redução. Aos eventos exotérmicos pode-se citar a cristalização, reações de polimerização, cura, oxidação e degradação oxidativa. Podemos visualizar melhor essa seqüência de exemplos no *Quadro 1*.

Transições de Segunda ordem caracterizam-se pela variação da capacidade calorífica, porém sem variação de entalpia. Assim, estas transições não geram picos nas curvas de DSC. Como exemplo pode-se citar transição vítrea e relaxações de tensões térmicas da cadeia polimérica. Também podemos visualizar melhor essa seqüência de exemplos no *Quadro 1*.

**Quadro 1:** Exemplos de Eventos Térmicos.

Ordem	Processo	Evento
Primeira Ordem	Endotérmico	Fusão
		Perda de massa da Amostra
		Dessorção
	Exotérmico	Cristalização
		Reação de Polimerização
		Cura
		Oxidação
		Degradação oxidativa
Segunda Ordem	Sem variação de Entalpia	Transição vítrea
		Relaxações de tensões térmicas da cadeia polimérica

Fonte: CANEVAROLO, 2003.

### Transições dos Polímeros que Modificam as Curvas do DSC

## ***Glass Transition ( $T_g$ )***

*Glass Transition* conhecida como  $T_g$  (Transição Vítrea em português) vem sendo descrita com abordagens variadas desde os anos 30 (SOUZA, et al. 2002), ela é característica de materiais amorfos, sendo definida como a passagem do estado vítreo, ou seja, o polímero passa para um estado aonde as cadeias possuem uma maior mobilidade. O DSC é um método valioso para determinar a  $T_g$ . É importante notar que a transição não ocorre de repente a uma temperatura única, mas sim ao longo de uma gama de temperaturas.

Esta temperatura é o valor médio da faixa de temperatura que, durante o aquecimento de um material polimérico de uma temperatura muito baixa para valores mais altos, permite que as cadeias poliméricas da fase amorfa adquiram mobilidade, ou seja, adquiram possibilidade de mudanças de conformação. CANEVAROLO, 2013.

## ***Fusão***

Segundo COSTA (2016), a fusão é uma transição de primeira ordem, característica de metais, materiais cristalinos e polímeros semicristalinos. Essa transição pode ocorrer em uma temperatura determinada quando o material for altamente cristalino (pico estreito e de grande amplitude) ou ocorrer em uma faixa de temperatura, devido à distribuição de tamanho das regiões cristalinas presentes nas macromoléculas. A temperatura na qual desaparece totalmente a cristalinidade é referida como ponto de fusão do material e corresponde, aproximadamente, ao máximo do pico de fusão na curva de DSC. O calor de fusão ou entalpia de formação pode ser determinado pela área contida sob o pico endotérmico, relacionando-a com a massa de amostra utilizada. A norma ASTM para determinar a temperatura e a entalpia de fusão é a ASTM-E794-06 *Standard Test Method for Melting And Crystallization Temperatures By Thermal Analysis*.

## ***Cristalização***

O Processo de Cristalização tem grande importância em operações práticas na fabricação de plásticos, tais como extrusão e fiação de polímeros fundidos. Ela afeta a cristalinidade do polímero e como consequência, suas propriedades mecânicas, térmicas e ópticas. A cristalização de um polímero é acompanhada da liberação de calor latente, que gera um pico exotérmico na curva DSC.

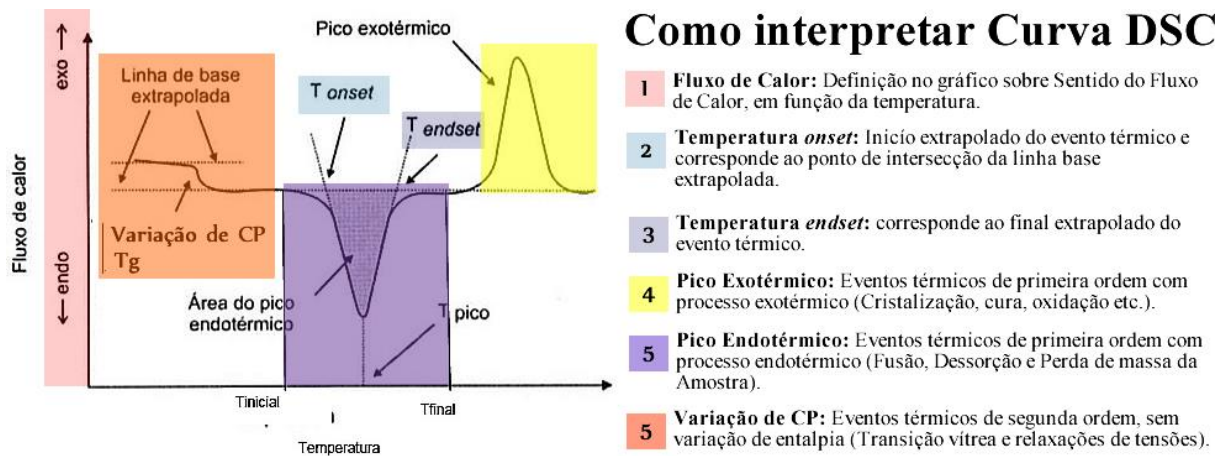
Podemos ter uma cristalização a partir de uma amostra fundida utilizando a norma ASTM- D3417 *Standard Test Method for Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning Calorimetry*, na qual descreve os procedimentos para determinação do calor de fusão e cristalização em polímeros. Se um polímero fundido é rapidamente (cristalização a partir da amostra fria (durante o aquecimento)) resfriado, é possível que não haja tempo para que a cristalização ocorra. Nestas condições, há formação de um grande número de núcleos cristalinos na amostra,

## ***Interpretando Curva DSC***

A análise de uma curva DSC pode ser uma tarefa complexa devido à quantidade de siglas e palavras técnicas para definir eventos mais simples, pensando nisso, foi desenvolvido pelo

grupo a *Figura 3*, apresentando pontos da curva DSC e colocando sua definição em ordem para facilitar a interpretação de quem não teve ainda um contato de análise com essa técnica de caracterização.

**Figura 3:** Como interpretar curva DSC.



Fonte:Desenvolvido pelos integrantes.

## ESTUDOS TÉRMICOS DO PEAD / PEBD

Os níveis de cristalinidade afetam significativamente as propriedades dos polímeros. Polímeros com alta cristalinidade apresentam maior temperatura de transição vítrea e possui maior módulo, tenacidade, rigidez, resistência à tração, dureza e maior resistência a solventes, porém menor resistência ao impacto (FARUKKAWA, et al. 2006). Para investigar as propriedades dos polímeros após o aquecimento em certa faixa a taxa específica, a técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) é amplamente utilizada. No experimento estudado, a técnica de DSC foi utilizada para investigar a influência do peso molecular do polietileno no processo de cristalização. Dois polietilenos (alta e baixa densidade) foram utilizados durante o experimento. Experimento realizado por ASHRAF na *Qatar University* em dezembro de 2014.

### Experimental

O instrumento DSC utilizado foi o modelo *Perkin Elmer*, da marca JADE. A faixa de temperatura de operação do instrumento é de  $-50^{\circ}\text{C}$  a  $450^{\circ}\text{C}$ , enquanto a máquina é calibrada para alterar a temperatura na taxa de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  e  $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . A Pressão de 2 bar na barçaa de nitrogênio através da câmara para eliminar qualquer ar indesejável. Possui duas câmaras para segurar a panela, uma é para a amostra e outra para a referência. Painelas geralmente são feitas de alumínio puro. Duas amostras diferentes de polietileno de peso molecular foram utilizadas durante o experimento, polietileno de baixa densidade (PEBD) e polietileno de alta densidade (PEAD), respectivamente. A taxa de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  e  $30^{\circ}\text{C}$  a  $400^{\circ}\text{C}$  foi utilizada como método do experimento. É essencial mencionar que o processo de aquecimento do DSC é executado duas vezes. Normalmente, a 1ª execução é realizada para remover quaisquer impurezas da amostra.

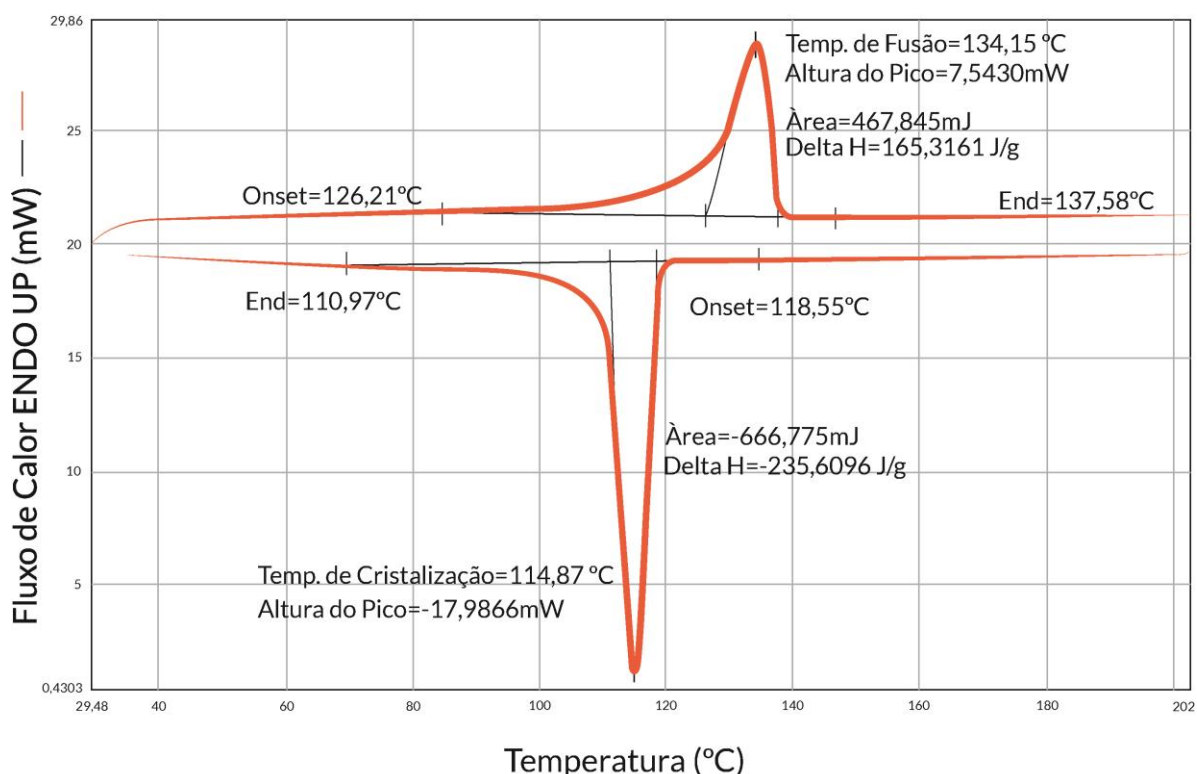
### Resultados

A *Figura 4* mostra a curva DSC para o PEAD. A partir dessa curva, observamos que a temperatura de fusão e cristalização para o PEAD é de 134,15°C e 114,87°C, respectivamente. A partir do gráfico superior, percebe-se que o polímero começou a perder sua forma sólida em torno de 85°C, que é a temperatura de transição vítrea do PEAD e o ponto de fusão inicial apareceu a 126,21°C, que era um processo endotérmico. É importante ressaltar que polímeros totalmente cristalinos não possuem transição vítrea e sua estrutura permanece intacta até o ponto de fusão.

À medida que a temperatura aumenta a taxa de fluxo de calor também aumenta até atingir o ponto de pico a 134,15°C, que é o ponto de fusão do PEAD juntamente com a transição de primeira ordem. O consumo total de energia para o processo foi de 467,85mJ que ocorreu entre o início e o final do ponto de fusão. A quantidade de energia utilizada durante o processo exotérmico foi de 163,31 °C.

O segundo ciclo, que é o ciclo de resfriamento e a taxa de temperatura de resfriamento, foi de 10°C / min. O *onset* apareceu em 118,55°C foi o início do processo exotérmico e o ponto de pico tornou-se totalmente sólido a 114,87°C. A solidificação ou (recristalização) do PEAD terminou em 110,97°C. A energia que tem sido liberada da amostra é a integral sob a curva da área de resfriamento, que é igual a -666,77mJ e a diferença de fluxo de calor ( $\Delta H$ ) por grama foi de -235,6J/g.

**Figura 4:** Curva DSC do PEAD



Fonte: Dados por ASHRAF, 2014. Figura vetorizada pelos integrantes.

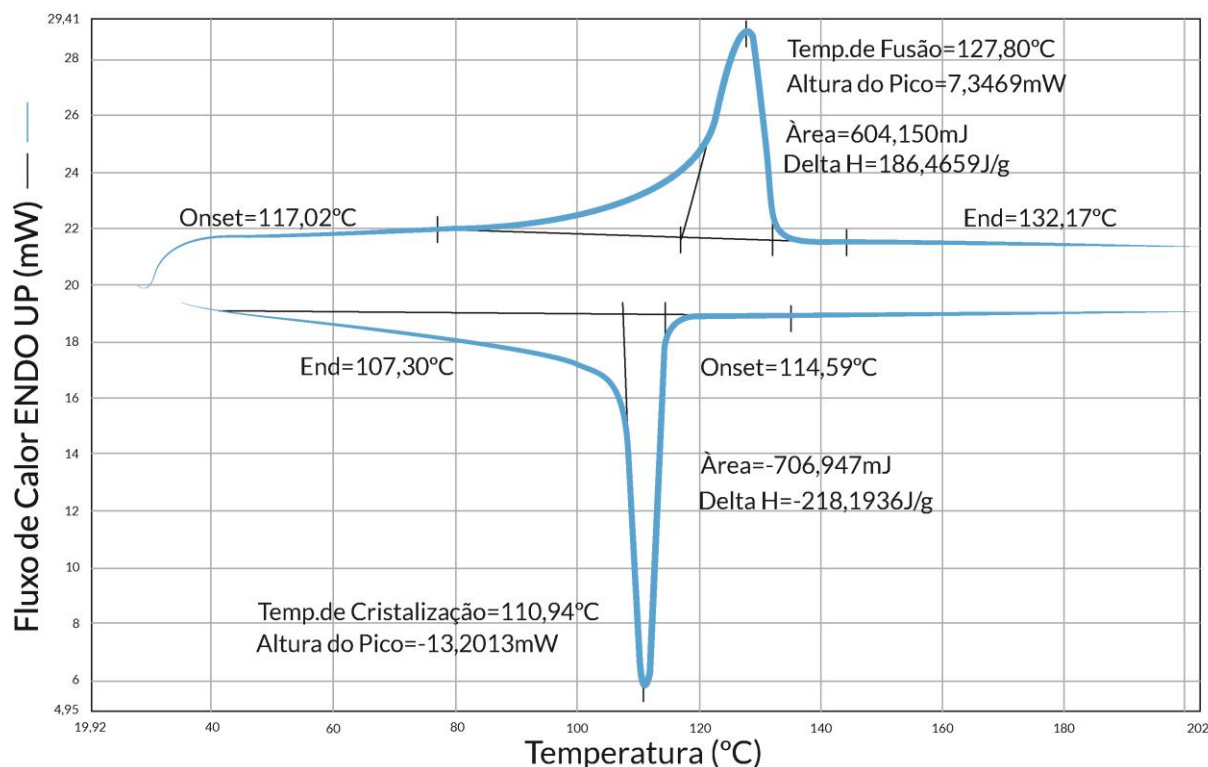
A *Figura 5* mostra a curva DSC para o PEBD. A temperatura de fusão e cristalização observada é de 127,8°C e 110,94°C respectivamente. A partir do gráfico superior,

percebe-se que o polímero começou a perder forma sólida a cerca de 75°C, que se diz ser a temperatura de transição vítrea do PEBD. O início do ponto de fusão apareceu a 117,02°C, que era um processo endotérmico. É importante ressaltar que polímeros totalmente cristalinos não têm transição vítrea e sua estrutura permanece intacta até o ponto de fusão.

À medida que a temperatura aumenta a taxa de fluxo de calor também aumenta até atingir para o ponto de pico a 127,80°C, que é o ponto de fusão do PEBD, juntamente com a transição de primeira ordem. Então o processo começou a liberar energia dramaticamente até o *endset* a 132,17°C que foi um processo exotérmico. O consumo total de energia para o processo foi de 604,15mJ e ocorreu entre o início e o final do ponto de fusão. A quantidade de energia usada durante o processo exotérmico foi de 186,47°C.

O 2º ciclo que é o ciclo de resfriamento e a taxa de temperatura de resfriamento foi de 10°C / min. O *onset* apareceu em 114,59°C e foi o início do processo exotérmico e o ponto de pico para se tornar totalmente sólido originou-se em 110,94°C. A solidificação ou (recristalização) do PEBD terminou em 107,3°C. A energia que foi liberada da amostra é a integral sob a curva da área de refrigeração que é igual a -706,947mJ e a diferença de fluxo de calor ( $\Delta H$ ) por grama foi -218,19J/g.

**Figura 5:** Curva DSC do PEBD



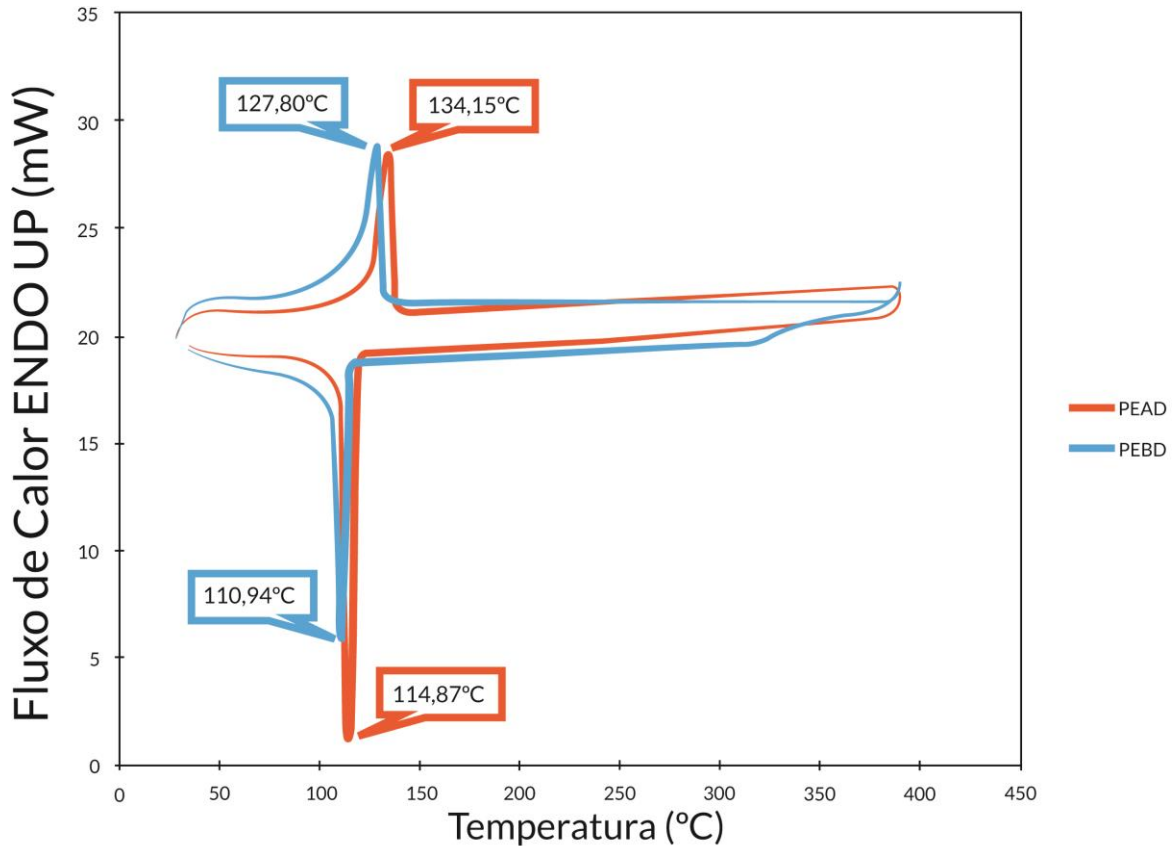
Fonte: Dados por ASHRAF, 2014. Figura vetorizada pelos integrantes.

A *Figura 6* mostra a curva DSC para duas amostras de polietileno. A partir dessas curvas pode-se observar que a temperatura de fusão e cristalização do PEAD é de

134,15°C e 114,87°C respectivamente, enquanto que, para o polímero PEBD, a temperatura de fusão e cristalização observada é de 127,8°C e 110,94°C, respectivamente.

A temperatura de fusão e cristalização de PEAD é maior porque comparado ao PEBD possui maior cristalinidade e precisa de mais energia para alcançar esses eventos. A cristalinidade tem consequências nas propriedades dos polímeros, possui uma influência grande na densidade, transparência e nas propriedades mecânicas dos polímeros.

**Figura 6:** Curva DSC do PEBD x PEAD



Fonte: Dados por ASHRAF, 2014. Figura vetorizada pelos integrantes.

### **Correlação entre Densidade e Fusão**

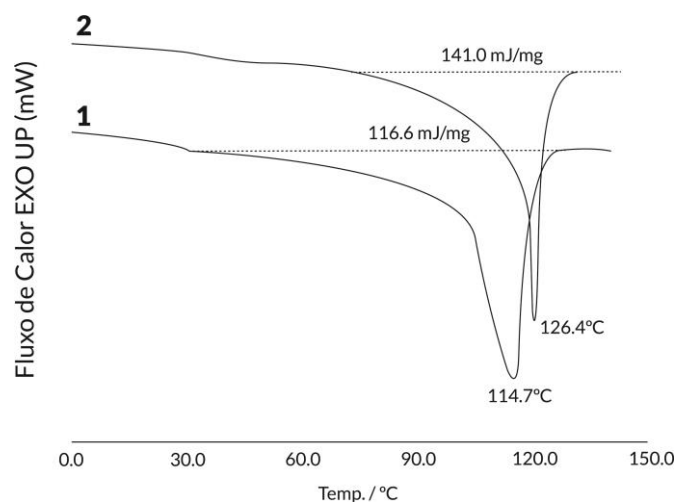
Um estudo realizado pela empresa *Hitachi High-Tech*, analisa com o DSC de compensação de potência a relação entre densidade e fusão dos polímeros PEAD e PEBD comprados para as diversas aplicações em sua empresa.

As Figuras 7e8 mostram os resultados da medição DSC para os polímeros PEBD e PEAD. Para estas medições, pesaram-se amostras pesando cerca de 10mg a 10°C/min.

As figuras demonstram que quanto maior a densidade (podendo ser visualizada no Quadro 2), maior a temperatura de fusão.

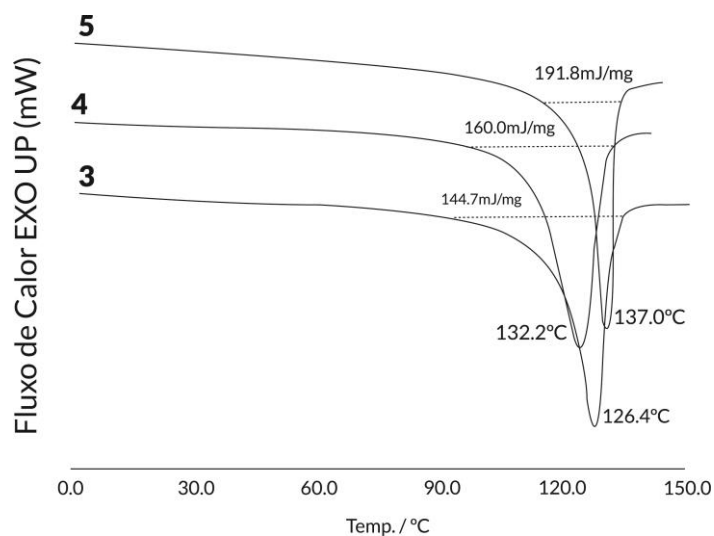
**Figura 7:** Curva DSC do PEBD com densidades diferentes





Fonte:Dados por *Hitachi High-Tec*, 2006. Figura vetorizada pelos integrantes.

**Figura 8:** Curva DSC do PEAD com densidades diferentes



Fonte:Dados por *Hitachi High-Tec*, 2006. Figura vetorizada pelos integrantes.

**Quadro 2:** Grau de Cristalização do Polietileno

Amostra	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Temperatura do Pico (°C)	Fluxo de Calor (J/g)
1	0,922	114,7	116,6
2	0,934	126,4	141,0
3	0,935	126,4	144,7
4	0,944	132,2	160,0
5	0,958	137,0	191,8

Fonte:Dados por *Hitachi High-Tec*, 2006.

## CONCLUSÃO

Através dos estudos pelos integrantes durante o módulo de caracterização de polímeros na faculdade Oswaldo Cruz, o grupo concluiu que a técnica de caracterização DSC é um método muito seguro e necessário para determinar eventos de primeira e segunda ordem em polímeros.

Os polímeros estudados, PEAD e PEBD, apresentaram dados nas curvas DSC com variações de acordo com sua densidade, o polímero PEAD apresenta temperaturas de picos endotérmicos e exotérmicos maiores comparados ao PEBD, devido sua densidade ser maior, são polímeros produzidos a partir da mesma molécula, porém em densidades diferentes, o que diferencia suas propriedades, fazendo a aplicação de cada polímero estudado ser diferente.

## REFERÊNCIAS

CANEVAROLO, S. V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo: Artliber, 2003.

CANEVAROLO, S. V. **Ciência dos Polímeros – Um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. São Paulo: Artliber, 2013.

COSTA, M. L. **Análise Térmica na Caracterização de Materiais**. Palestra realizada na CBRATEC 2016 – SP – Disponível em: <<http://www.analisestermicas.com.br/>> acessado em: <29 de Agosto de 2018>.

SOUZA, et al. **O Cotidiano é Meio Amorfo – Transição Vítre**a. São Paulo: Artigo XII ENEQ – 20 de Novembro de 2018.

Universidade HUMBOLDT em Berlim – *Investigation of Polymers with Differential Scanning Calorimetry* – Instituto de Física e Matemática – 2016.

Escola Politécnica da Universidade de São Paulo – **Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Aplicação de Métodos Termoanalíticos aos Materiais** – Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais – PMT 5872.

FARUKKAWA, T. et. al.; (2006) *Molecular Structure, Crystallinity and Morphology of Polyethylene/Polypropylene Blends studied by Raman Mapping, Scanning Electron Microscopy, Wide Angle X-Ray Diffraction, and Differential Scanning Calorimetry*, *Polymer Science*; 38, 1127–1136

ASHRAF, A. *Thermal Analysis of Polymers (LDPE, HDPE) by Differential Scanning Calorimetry Technique*. ResearchGate- DOI: 10.13140/2.1.1558.0963 – Dez. de 2014 - Qatar University.

Hitachi High-Tech Science Corporation – **DSC Measurement of Polyethylene – The correlation of Polyethylene density and melting** – TA n.26 Application Brief – Fevereiro de 2006. Disponível em: <<http://hitachi-hitec-science.com>>. Acessado em: <30 de Agosto de 2018>.

Química Seed Química **Sintética Polipropileno de alta e baixa Densidade**. Disponível em: <<http://www.quimica.seed.pr.gov.br/modules/>>. Acessado em: 02 set. de 2018.

HARPER, Charles A.; **PETRIE, Edward M. *Plastics Materials and Process***: A Concise Encyclopedia Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2003. Disponível em: <<http://www.tudosobreplasticos.com/materiais/polietileno.asp>>. Acessado em: <02 de setembro de 2018>.

PEREIRA, R. A.; Mano, E. B.; Dias, M. L.; Acordi, E. B., *Polymer Bulletin*, 38, p.707 (1997).

TUDO SOBRE PLÁSTICOS - <<http://www.tudosobreplasticos.com>>- Acessado em: <20 de outubro de 2018>.