



ANÁLISE TÉRMICA SIMULTÂNEA E ESPECTROMETRIA POR INFRAVERMELHO DE AMOSTRAS DE ÁCIDO CÍTRICO E DE PET (POLITEREFTALATO DE ETILENO)

Cristiane Witcel - cristiane_eng.ambiental@hotmail.com

Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Avenida Brasil, 4232, CEP 85884-000 – Medianeira - Paraná

Isabela Solana - isabela_solana@hotmail.com

Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Emilene de Carvalho Lourenço - emilene-mel@hotmail.com

Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Ionara Fernanda Hoffmann - ionara_fernanda@hotmail.com

Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Nathiele Thomas - nathieli93@hotmail.com

Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Resumo: As análises térmicas são um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física de uma substância e seus produtos de reação são medidas em função do tempo e da temperatura, enquanto a substância é submetida a um programa controlado de temperatura. Nas análises térmicas algumas técnicas são utilizadas dentre elas a Termogravimetria (TG), a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e a Espectrometria por Infravermelho. A Espectrometria por infravermelho fornece como resultado espectros específicos para cada composto. A Termogravimetria (TG) é o levantamento das curvas de decomposição térmica. Esta pesquisa teve como objetivo determinar a TG (termogravimetria) e a DSC (Calorimetria Exploratória Diferencial) de uma mistura de PET (Politereftalato de etileno) e de ácido cítrico, e analisar as bandas desses componentes por espectrometria de infravermelho. Foram realizado duas análises, utilizando dois equipamentos: Analisador térmico simultâneo STA 6000 (Estudo 1) e o Espectrômetro Infravermelho Frontier (Estudo 2). A amostra foi preparada no laboratório contendo uma mistura com concentrações desconhecidas de PET moído e ácido cítrico. Observando as fórmulas estruturais verificou-se que em termos estruturais do PET e do ácido cítrico possuem como principal diferença o anel aromático que está presente no PET. Verificou-se também que os principais grupos funcionais do ácido cítrico são: OH, C=O e CH₂ e do PET são: CH₂, C=O, anel aromático e C=C de aromáticos. Através da TG observou-se que o primeiro componente apresentou sua decomposição em aproximadamente 200°C e o segundo em aproximadamente 400°C, a primeira substância a se decompor foi o ácido cítrico, pois apresenta menor ponto de fusão. Com a DSC observou-se que os três picos representam reações endotérmicas pois apresentam valores positivos, sendo que o primeiro pico, 155°C, representa a fusão do ácido cítrico e o segundo pico, 250°C, representa a fusão do PET, já o terceiro pico, 440°C, representa a decomposição do PET.

Palavras-chave: Termogravimetria, Calorimetria Exploratória Diferencial, PET, ácido cítrico.



THERMAL ANALYSIS AND SIMULTANEOUS SPECTROMETRY FOR ACID SAMPLES INFRARED CITRUS AND PET (POLYETHYLENE TEREPHTHALATE)

Abstract: *How Thermal Analysis are hum group of techniques in which a physical property of a substance and its reaction products are measures in time function and temperature, while the substance and subjected to hum Controlled Program temperature. In some Thermal Analysis techniques are used among they one Thermogravimetry (TG) a differential scanning calorimetry (DSC) and Infrared Spectrometry IN. BY Spectrometry The Infrared Spectra provides As a result Specific To Each compound. The thermogravimetry (TG) and the Survey of thermal decomposition curves. This research aimed to determine the TG (thermogravimetry) and DSC (differential scanning calorimetry) of a PET blend (ethylene terephthalate) and citric acid, and analyze how these bands Infrared spectrometry BY components. Were Held Two analyzes using Two Equipment: Simultaneous Thermal Analyzer STA 6000 (Study 1) and Infrared Spectrometer Frontier (Study 2). The sample was prepared not containing a mixture of ground Laboratory unknown concentrations of PET and citric acid. Observing as structural formulas verificaou himself that in structural PET TERMS and citric acid have The main difference the aromatic ring that is present in PET. It was Also que the main functional groups are citric acid: OH, C = O and CH₂ and making PET are: CH₂, C = O, C = aromatic ring and C Aromatics. Through the TG was observed-that the first component presented in Approximate decomposition 200 ° C and the second at 400 ° C Approximatif, the first substance to decompose citric acid was due to lower melting point. DSC was observed with that the three peaks represent reactions endothermic POIs present Positive Values, Being que the first peak, 155 ° C, representing a fusion of citric acid EO second peak, 250, represents a PET Fusion, JA the third peak, 440°C, represents a breakdown PET.*

Keywords: *Thermogravimetry , Differential Scanning Calorimetry , PET, citric acid.*

1. INTRODUÇÃO

As análise térmica são um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física de uma substância e seus produtos de reação é medida em função do tempo e da temperatura, enquanto a substância é submetida a um programa controlado de temperatura (MACKENZIE, 1970), essas análises são influenciadas por alguns fatores como: amostra (estado físico - sólido ou líquido; forma - pó, filme; tamanho; distribuição; quantidade; diluição; pureza; histórico), atmosfera (reatividade; influência no equilíbrio da reação; condutividade térmica; fluxo) e taxa de aquecimento (resolução; intensidade de sinais diferenciais,; passagem pelo equilíbrio,; eventos dinâmicos e análise cinética) (FREITAS).

Nas análises térmicas algumas técnicas são utilizadas dentre elas a Termogravimetria (TG), a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e a Espectrometria por Infravermelho (IONASHIRO, 2004).

A Espectrometria por infravermelho corresponde à parte do espectro eletromagnético entre as regiões do visível e das micro-ondas e fornece como resultado espectros específicos para cada composto o qual possibilita a identificação das funções químicas do composto devido à interação das moléculas ou átomos com a radiação eletromagnética em um processo de vibração molecular A radiação no infravermelho faz com que átomos e grupos de átomos de compostos orgânicos vibrem



com amplitude aumentada ao redor das ligações covalentes que os ligam desta forma, as linhas se sobrepõem dando origem às bandas observadas no espectro (GUARIEIRO *et al.*, 2008).

A Termogravimetria (TG) é o levantamento das curvas de decomposição térmica, sendo que os fatores que podem influenciar o aspecto das curvas TG, pertencem a dois grandes grupos: Fatores instrumentais (razão de aquecimento do forno, atmosfera do forno, geometria do suporte de amostras e do forno) e fatores ligados às características da amostra (tamanho de partículas quantidade de amostra, solubilidade dos gases liberados na própria amostra, calor de reação, compactação da amostra, natureza da amostra, condutividade térmica da amostra) (IONASHIRO, 2004). A técnica de TG é aplicada quando se deseja acompanhar variações de massa envolvidas em um experimento sendo seus resultados fundamentalmente de ordem quantitativa (CAVALHEIRO *et al.*, 1995).

A Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) é uma técnica na qual mede-se a diferença de energia fornecida à substância e a um material referência, em função da temperatura enquanto a substância e o material referência são submetidos a uma programação controlada de temperatura (IONASHIRO, 2004).

Essas técnicas podem ser utilizadas na determinação de polímeros. Os polímeros são materiais complexos compostos por longas cadeias podendo dispor-se mais ou menos ordenadamente, conforme a sua natureza, resultando em uma estrutura com diferentes graus de cristalinidade. Os polímeros podem ser parcialmente cristalinos como o polietileno e o politereftalato de etileno ou não cristalinos como alguns tipos comercializados de polimetilmetacrilato e poliestireno, sendo que quanto maior é o grupo lateral menos cristalino é o polímero. Atualmente, os polímeros são aplicados em vários setores, como na construção civil, indústria automotiva, produção de eletroeletrônicos e embalagens (SOARES *et al.*, 2002).

Um exemplo de polímero são os PETs. Substâncias típicas de serem observadas no PET virgem, como acetaldeído, 2-metil-1,3-Dioxolano (SANTOS *et al.*, 2009).

Esta pesquisa teve como objetivo determinar a TG (termogravimetria) e a DSC (Calorimetria Exploratória Diferencial) de uma mistura de PET (Politereftalato de etileno) e de ácido cítrico, e analisar as bandas desses componentes por espectrometria de infravermelho.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

A prática foi realizada em laboratório na Universidade Tecnológica Federal do Paraná, campus Medianeira. Foram realizadas duas análises, utilizando dois equipamentos: Analisador térmico simultâneo STA 6000 (Estudo 1) e o Espectrômetro Infravermelho *Frontier* (Estudo 2).

A amostra foi preparada no laboratório contendo uma mistura com concentrações desconhecidas de PET moído e ácido cítrico.

2.1 Infravermelho

Primeiramente foi realizada uma limpeza no local onde é colocado a amostra, utilizando acetona, para remover resíduos e contaminantes. Depois foi feito o background (branco) para descontar o espectro das bandas do cristal do equipamento.

A amostra foi colocada na área de leitura do equipamento e inseriu-se pressão para retirar o ar do meio, após isso, foi realizada a leitura do espectro.

Analisaram-se três amostras: PET moído; ácido cítrico; e a mistura de PET e ácido cítrico. É necessário analisar cada composto separadamente para se conhecer as bandas de cada um, para posterior identificação do material da mistura. Além dessas três análises, também foi feito o infravermelho do PET em bloco, para comparar com o espectro de PET moído.

2.2 TG e DSC

O ajuste de condições no equipamento foram de vazão de atmosfera de N₂ de 20mL/min; temperatura inicial de 50° C e final de 600° C, ou seja, varrendo 550° C, num tempo de 50 minutos de medida; a uma velocidade de 10° C/min.

Inicialmente realizou-se a limpeza da panela de platina, através de contato com chama, a fim de eliminar qualquer tipo de contaminação. Depois a panela foi inserida no equipamento com o auxílio de uma pinça, e tarou-se a balança. Posteriormente, foi adicionada a amostra na panela e feito a leitura da massa. Por fim, zerou-se o fluxo de calor e foi iniciado a análise térmica nas condições ajustadas.

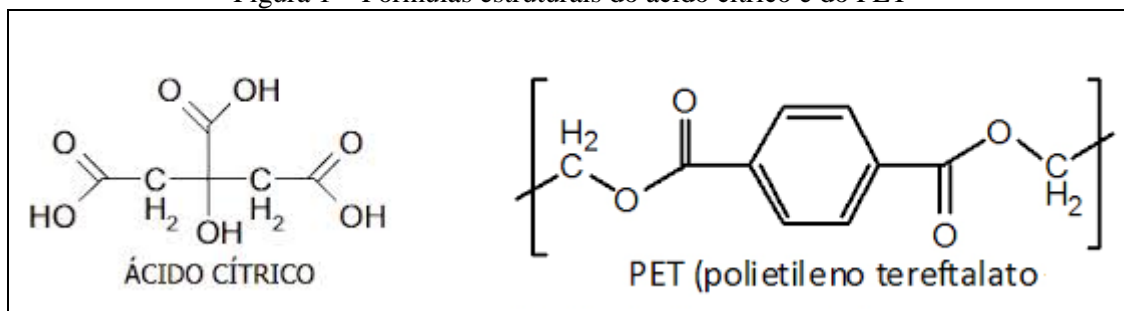
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 ESTUDO 1: Infravermelho

A espectroscopia na região do infravermelho (IR) permite a confirmação dos produtos, seja por comparação entre as bandas de absorção entre um produto e sua referência, ou por comparação com as bandas de absorção de referência do material encontradas na literatura, (DA SILVA *et. al.*, 2008) no estudo os referentes componentes de cada banda foram determinados analisando os grupos funcionais e realizando a comparação com os valores tabelados. A determinação das porcentagens das concentrações foi realizada analisando o cromatograma da TG.

Observando as fórmulas estruturais apresentadas na Figura 1, verificamos que em termos estruturais do PET e do ácido cítrico apresentam algumas diferenças sendo que a principal é o anel aromático que está presente apenas na estrutura do PET. Essas diferenças fazem com que seus espectros de absorção na região do infravermelho também sejam diferentes como apresentado nas figuras 2 e 3.

Figura 1 – Fórmulas estruturais do ácido cítrico e do PET

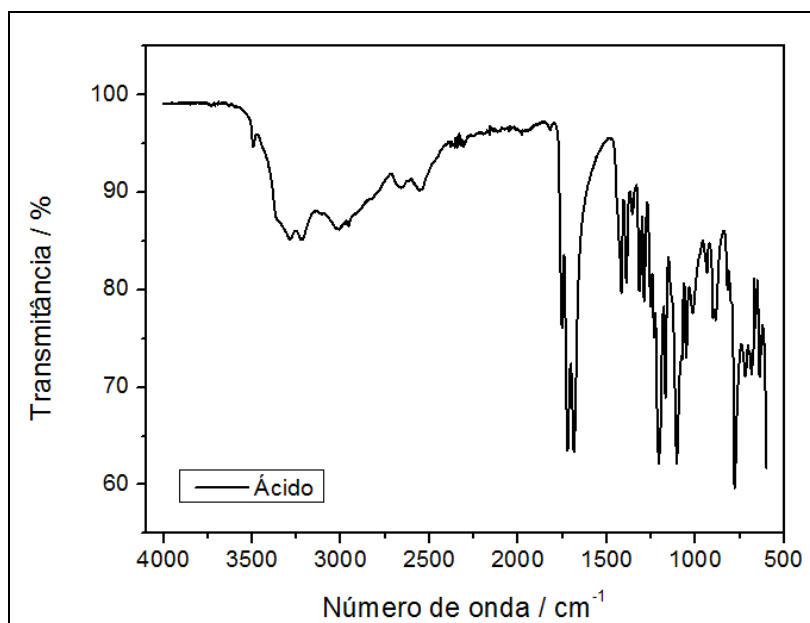


Fonte – Adaptado de <http://www.laboratoriocentralmm.com.br/manual-de-exame-c/>;
http://www.crq4.org.br/quimicaviva_plasticos

Podemos observar na Figura 1 que os principais grupos funcionais do ácido cítrico são: OH, C=O e CH₂ e do PET são: CH₂, C=O, anel aromático e C=C de aromáticos.

Nas figuras 2 esta apresentado o espectro gerado no infravermelho para o ácido cítrico.

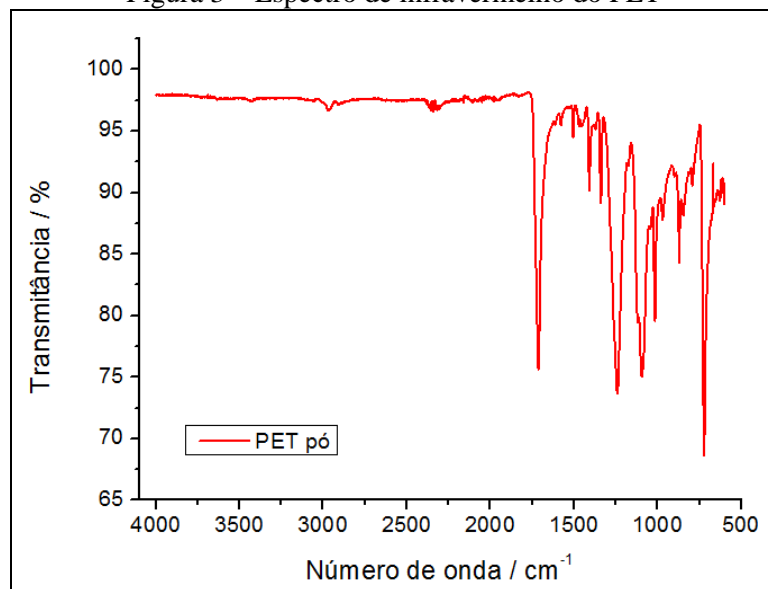
Figura 2 – Espectro de infravermelho do ácido cítrico



Baseado na tabela de absorção no infravermelho para compostos orgânicos verificamos na Figura 2 os valores do número de onda/cm⁻¹ das bandas gerados para o ácido cítrico são: estiramento OH (2500 a 3200 cm⁻¹), estiramento C=O (1710 a 1760 cm⁻¹) e deformação angular CH₂ (1420 cm⁻¹).

Nas figuras 3 esta apresentado o espectro gerado no infravermelho para o PET.

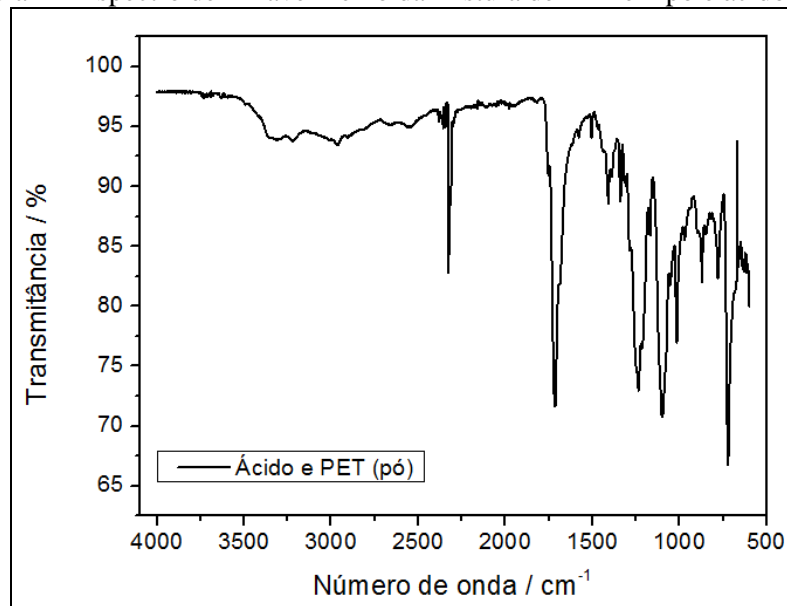
Figura 3 – Espectro de infravermelho do PET



Baseado na tabela de absorção no infravermelho para compostos orgânicos verificamos na Figura 3 os valores do número de onda/cm⁻¹ das bandas gerados para o PET em pó são: deformação angular anel aromático (735 a 750 cm⁻¹), estiramento C=O (1740 a 1750 cm⁻¹), deformação angular CH₂ (1430 a 1470 cm⁻¹) e estiramento C=C de aromáticos (1450 cm⁻¹)

Na Figura 4 esta apresentado o espectro gerado para a mistura de PET moído e de ácido cítrico.

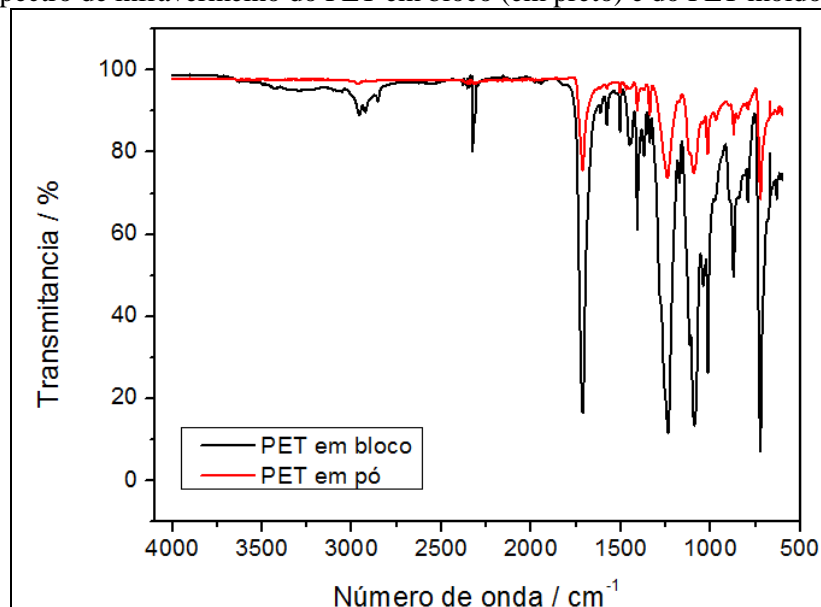
Figura 4 – Espectro de infravermelho da mistura de PET em pó e ácido cítrico



Analisando a Figura 4, podemos observar que na mistura, pose-se identificar quais elementos estão presentes através dos grupos funcionais. As bandas de ácido cítrico que se apresentaram foram: estiramento OH, e para o PET em pó foram: estiramento C=O, deformação angular anel aromático e deformação axial C-O de éster.

Na Figura 5 esta apresentado o espectro do infravermelho para de PET moído e para o PET em bloco.

Figura 5 – Espectro de infravermelho do PET em bloco (em preto) e do PET moído (em vermelho)



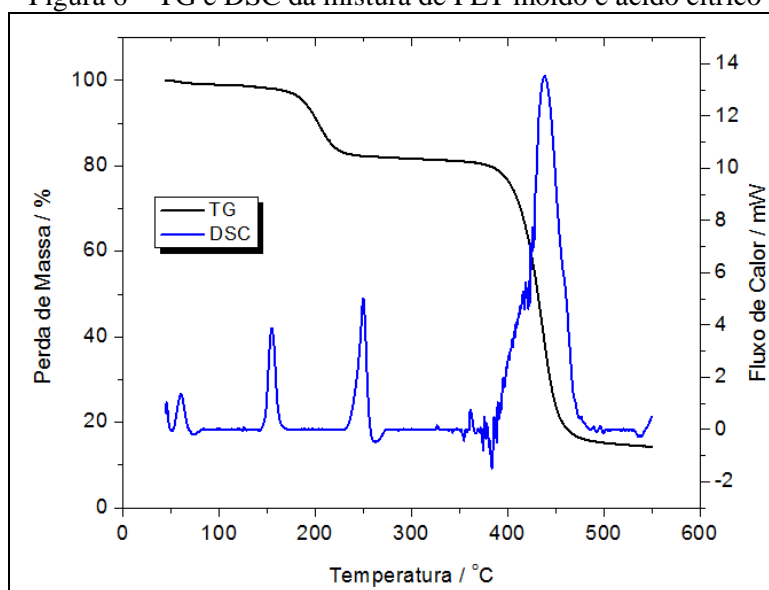
Como podemos observar na Figura 5, as bandas geradas para o PET em bloco se apresentaram com uma transmitância superior a transmitância gerada pelo PET em pó, isso ocorre pois

as moléculas do PET em bloco se encontram mais próximas e com menos espaços livres entre si o que faz com que a densidade do PET em bloco seja maior (maior massa em um mesmo volume, concentração maior) e conseqüentemente a absorvância do equipamento também seja maior (gerando bandas maiores, mais visíveis).

3.2 Estudo 2 – TG e DSC

A curva de decomposição térmica (TG) e a DSC da análise realizada com a composição contendo PET e ácido cítrico são apresentadas na Figura 6.

Figura 6 – TG e DSC da mistura de PET moído e ácido cítrico

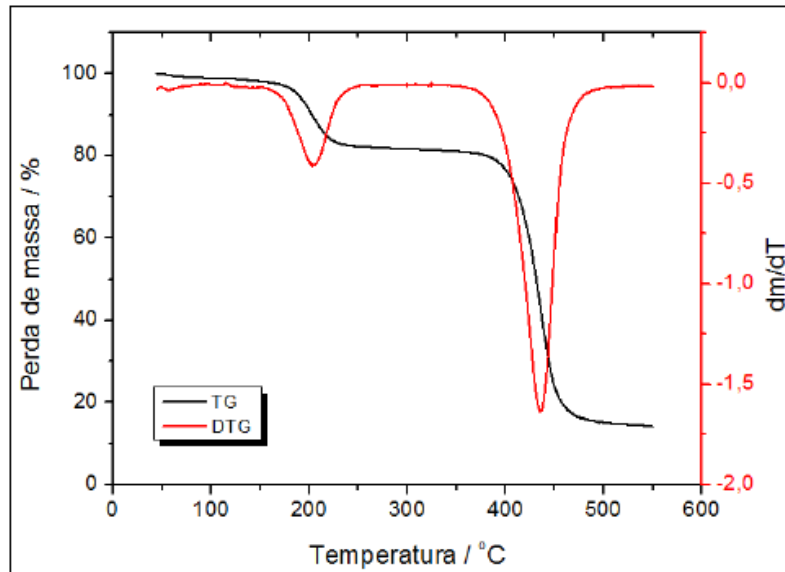


Para TG podemos observar na Figura 6 que o primeiro componente apresentou sua decomposição em aproximadamente 200°C e o segundo em aproximadamente 400°C. Como o ponto de fusão do ácido cítrico é de 153°C e do PET é de 250 a 260°C, concluímos que a primeira substância a se decompor é o ácido cítrico, pois apresenta menor ponto de fusão, sendo assim a substância que se decompôs em aproximadamente 400°C foi o PET.

Para a DSC o primeiro pico, 155°C, representa a fusão do ácido cítrico e o segundo pico, 250°C, representa a fusão do PET. Os picos de fusão são característicos por serem picos finos devido ao rápido aumento do fluxo de calor. Já o terceiro pico, 440°C, representa a decomposição do PET. A partir do DSC também podemos observar que os três picos representam reações endotérmicas pois apresentam valores positivos.

Na figura 7 esta apresentado o gráfico da TG e da DTG (derivada).

Figura 7 – TG e DTG



O ponto máximo do pico da derivada representa a máxima degradação da substância, sendo assim, analisamos pela Figura 7 que dm/dt máximo para o ácido cítrico é de -0,4 e para o PET - 1,6.

Para verificar as porcentagens de cada substância também utilizamos a TG, sendo assim, observamos que a mistura apresentou: 17% de ácido cítrico, 67% de PET, 14% de cinzas e 2% de água.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

As análises térmicas são técnicas nas quais uma propriedade física de uma substância e seus produtos de reação são medidas em função do tempo e da temperatura, e algumas dessas técnicas são: Termogravimetria (TG), a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e a Espectrometria por Infravermelho

5. REFERÊNCIAS

FREITAS, Jair C. C. **Técnicas de análise térmicas: princípios e aplicações. Notas de aula de Laboratório de Materiais Carbonosos e Cerâmicos (LMC).** Departamento de Física – UFES.

IONASHIRO, Massao. **Giolito – Fundamentos da termogravimetria e análise térmica diferencial/calorimetria exploratória diferencial.** Ed. GIZ, Araraquara – SP, 2004.

MACKENZIE, R. C. **Differential Thermal Analysis.** Ed. Academic Press, 1970.

SANTOS, Amélia S. F.; BARALDI, Patrícia T.; AGNELLI, José A. M.; CORREA, Arlene G.; MANRICH, Sati. **Avaliação cromatográfica de amostras de PET pós-consumo antes e pós processo “super-clean” denominado BR-PET.** Anais do 10o Congresso Brasileiro de Polímeros, Foz do Iguaçu, PR, 2009.



SOARES, Eufemia P.; NUNES, Edilene de Cássia D.; SAIKI, Mitiko; WIEBECK, Hélio.
Caracterização de polímeros e determinação de constituintes inorgânicos em embalagens plásticas metalizadas. Ed. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 12, nº 3, 2002.

REALIZAÇÃO



CORREALIZAÇÃO



INFORMAÇÕES

abes-rs@abes-rs.org.br
51 3212.1375