

EFEITOS DA HISTÓRIA TÉRMICA NAS PROPRIEDADES DO POLÍMERO PET: UM EXPERIMENTO PARA ENSINO DE ANÁLISE TÉRMICA

Gilbert Bannach e Glauco Lini Perpétuo

Departamento de Química, Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Av. Eng. Luiz Edmundo Carrijo Coube, 14-01, 17033-260 Bauru - SP, Brasil

Éder Tadeu Gomes Cavalheiro* e Carla Cristina Schmitt Cavalheiro

Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, Av. Trabalhador São-carlense, 400, 13566-950 São Carlos – SP, Brasil

Rafael Rodrigo Rocha

dpUNION, Rua Monsenhor Basílio Pereira, 50, 04343-090 São Paulo – SP, Brasil

Recebido em 25/1/11; aceito em 12/5/11; publicado na web em 4/7/11

EFFECTS OF THE THERMAL HISTORY ON THERMAL PROPERTIES OF POLYMERS: AN EXPERIMENT FOR THERMAL ANALYSIS EDUCATION. Polyethylenetherephtalate (PET) is commonly used in manufacturing of beverage bottles representing a didactic appeal in thermal analysis education due to its presence in the student's day life. Additionally such polymer presents well defined thermal analytical curves and a well known thermal behavior. TGA curve is used to present the thermal stability. The thermal history effects in the thermal properties of a PET sample from a soft drink bottle are used to demonstrate the effect of different heating/cooling conditions on glass transition, melting, crystallization and crystalline degree using DSC curves.

Keywords: thermal analysis education; polymers, PET.

INTRODUÇÃO

A aplicação de materiais alternativos e do cotidiano é muito útil para o ensino de química, pois esse tipo de material pode atrair atenção para o conteúdo a ser ministrado, aproximando-o da vida diária do aluno e tornando-o mais atreante.¹ A presença de materiais poliméricos em nosso dia a dia tem aumentado significativamente desde a década de 1960 e hoje esses materiais estão presentes em quase tudo o que se consome. Os polímeros são tão amplamente utilizados, que a sua reciclagem é de extrema importância e representa um problema atual na área ambiental e de sustentabilidade.

Para o uso adequado de polímeros novos e reciclados, é muito importante conhecer as propriedades desses materiais, tais como temperatura de fusão, grau de cristalinidade, pureza, transição vítrea e a história térmica. Através do conhecimento de tais propriedades será possível utilizar/reutilizar os polímeros. Para alcançar o entendimento de tais propriedades é necessário o uso de muitas técnicas, inclusive das técnicas termoanalíticas. A aplicação de técnicas termoanalíticas no estudo das propriedades químicas e físicas de polímeros vem aumentando muito, tendo em vista a precisão e rapidez, bem como o número de informações que estas técnicas permitem obter.

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.² Entretanto, uma definição mais recente aprovada pela *International Confederation of Thermal Analysis and Calorimetry* (ICTAC),² afirma que “Análise Térmica (TA) é o estudo das relações entre uma propriedade da amostra e sua temperatura, enquanto a amostra é aquecida ou resfriada de maneira controlada”.³

Tais técnicas permitem obter informações a respeito da variação de massa, estabilidade térmica, grau de hidratação, pureza, temperatu-

ras de sublimação/fusão/ebulição, calor específico, diagramas de fase, cinética de reação, investigações catalíticas, transição vítrea, etc.⁴⁻⁶

Esta gama de aplicações faz das técnicas termoanalíticas ferramentas interdisciplinares, as quais são úteis em vários domínios científicos e tecnológicos, tais como Ciências Naturais: Química, Metalurgia, Cerâmica; Geociências: Mineralogia, Geologia, Oceanografia; Ciências Biológicas: Tecnologia de Alimentos, Botânica, Agronomia, Ecologia, Ciências Forenses. Isto por si só justificaria a inclusão da análise térmica nos currículos de graduação em Química, nos cursos teóricos e práticos de análise instrumental, mas isso ainda não é frequente em nosso país.

Infelizmente, as técnicas de análise térmica nem sempre são apresentadas aos alunos de graduação durante os cursos de análise instrumental. Muitas propostas para a educação em análise térmica têm demonstrado sua importância na investigação e caracterização de materiais poliméricos. Entre elas, podem-se citar as investigações das relações entre estrutura química de polímeros determinadas por modelagem molecular e técnicas termoanalíticas,⁷ introdução ao processamento de polímeros, morfologia e a correlação entre estas propriedades e os resultados obtidos das técnicas termoanalíticas,⁸ bem como a análise térmica de materiais poliméricos⁹ e sua reciclagem.¹⁰

As técnicas termoanalíticas comumente usadas são termogravimetria (TG), análise térmica diferencial (DTA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). No entanto, todas as técnicas apresentadas na Tabela 1 são úteis e podem fornecer informações importantes, quando bem utilizadas. Uma extensa discussão sobre as características e aplicações de cada uma dessas técnicas é apresentada por Wendlandt.⁴ Aqui serão destacadas a termogravimetria e a calorimetria exploratória diferencial, devido à sua maior popularidade e aplicabilidade em polímeros.

A termogravimetria (TG) é a técnica termoanalítica na qual as alterações na massa da amostra (perda ou ganho) são determinadas em função da temperatura e/ou tempo.

*e-mail: cavalheiro@iqsc.usp.br

Tabela 1. Propriedades físicas medidas em análise térmica^{4,5}

Propriedade física	Técnicas	Abreviação
Massa	Termogravimetria	TGA
	Determinação de mudança de massa isobárica	
	Detecção de gás evoluído	EGD
	Análise de gás evoluído	EGA
	Análise térmica de emissão	
Temperatura	Determinação da curva de aquecimento ^a	
	Análise térmica diferencial	DTA
Entalpia	Calorimetria exploratória diferencial ^b	DSC
Dimensões	Termodilatometria	
	Análise termomecânica	TMA
Características mecânicas	Termomecânica	
	Termomecânica dinâmica	
Características acústicas	Termosonimetria	
	Termoacoustimetria	
Características ópticas	Termoptometria	
Características elétricas	Termoelectrometria	
Características magnéticas	Termomagnetometria	

^a Quando o programa de temperatura está em modo de resfriamento, isto se torna a determinação da curva de resfriamento. ^b A confusão que tem surgido sobre este termo parece melhor resolvida, separando dois modos (DSC por compensação de potência e DSC por fluxo de calor)

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) é aquela que acompanha as mudanças do calor na amostra, durante o aquecimento ou resfriamento, em relação a um material de referência inerte. Dependendo do modo pelo qual se mede o calor absorvido ou liberado a partir da amostra, pode-se definir dois tipos de equipamentos DSC.

De maneira resumida, pode-se afirmar que, no primeiro tipo, aquecedores e termopares individuais são usados para manter a amostra e a referência na mesma temperatura durante toda a análise. Esta modalidade é denominada DSC por compensação da potência.^{4,5,11}

Outro tipo de equipamento utiliza um disco condutor para distribuir o calor gerado por um único sistema aquecedor, tanto para a amostra, quanto para a referência, enquanto termopares individuais medem a temperatura da amostra e da referência. Calibrando-se adequadamente o sistema é possível relacionar as temperaturas medidas com a energia envolvida no evento térmico. Este é o DSC por fluxo de calor.^{4,5,11}

Medindo-se o calor liberado ou absorvido, várias propriedades podem ser determinadas e utilizadas para caracterizar uma determinada amostra. Entre essas propriedades importantes utilizadas para caracterizar polímeros, a transição vítrea (*glass transition*) pode ser determinada a partir de curvas DSC, nas quais aparece como uma mudança na linha base.^{10,12}

A temperatura na qual a transição vítrea ocorre é chamada temperatura de transição vítrea, T_g . Fisicamente, a transição vítrea está relacionada com a mobilidade das cadeias poliméricas na fase amorfa. Quando o material tem cadeias desordenadas a baixas temperaturas e é aquecido, essas cadeias adquirem certo grau de liberdade e movimento. Isso provoca uma mudança na sua capacidade calorífica, resultando em uma mudança na linha base da curva DSC, sem picos.^{12,13}

Abaixo da T_g as cadeias poliméricas apresentam pouca mobilidade e o material se apresenta rígido, vítreo, daí o nome transição

vítrea.^{10,12,13} No entanto, quando elas estão em alto estado de ordenação, o polímero é chamado de cristalino e apresenta um processo de fusão relativamente bem definido.

A determinação da T_g é importante para caracterizar as propriedades físicas e mecânicas dos materiais poliméricos, quando aquecidos ou resfriados em torno desta temperatura, uma vez que estas propriedades mudam consideravelmente quando o polímero está na fase vítrea ou não. Muitos materiais poliméricos apresentam transição vítrea.

No presente trabalho optou-se por demonstrar os fenômenos utilizando o polietileno tereftalato, o PET, considerando a sua presença na vida cotidiana tanto na forma de embalagens como de fibras sintéticas e pelo seu comportamento térmico bem conhecido, com transições bem claras no DSC, que oferecem a facilidade de observar e identificar os picos nas curvas, como excelente apelo didático.

Nesse sentido, este trabalho apresenta uma sequência de experiências simples que podem ser utilizadas para demonstrar as potencialidades do DSC no estudo da história térmica de uma amostra de PET obtida a partir de garrafas de água ou de refrigerante, observando-se seus efeitos na fusão, T_g , e cristalização da amostra polimérica.

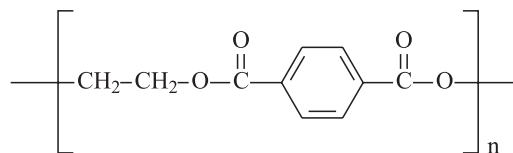
A história térmica de um material refere-se aos processos de aquecimento/resfriamento, aos quais a amostra foi submetida, antes da análise térmica a ser realizada.

É claro que os experimentos são destinados a serem apresentados aos alunos de graduação durante suas aulas de análise instrumental, após haverem adquirido algum conhecimento sobre materiais poliméricos. Os experimentos podem ser feitos em um período de 4 a 6 h.

No final dos experimentos os alunos deverão ter alcançado as seguintes metas: 1 - ter travado contacto com as técnicas de análise térmica, TG/DTG e DSC, bem como perceber e as diferenças entre elas; 2 - manipular uma amostra polimérica do cotidiano e determinar algumas características do material; 3 - identificar os picos presentes nas curvas de análise térmica e, em seguida, relacionar com os fenômenos físicos (ou químicos); 4 - investigar a estabilidade térmica do polímero e outros conceitos importantes, como cristalização e transição vítrea; 5 - os efeitos da história térmica da amostra, nas propriedades observadas, podem ser discutidos e relacionados com os processos de reciclagem e/ou reutilização.

Polí(tereftalato de etileno) – PET

O PET é um copolímero de poliéster preparado pela reação de condensação entre o etilenoglicol e ácido tereftálico, cuja estrutura é representada por:



os meros são ligados uns aos outros pelos grupos éster.¹

A primeira amostra desse material foi preparada por Whinfield e Dickson, em 1941. Entretanto, sua produção em grande escala teve início somente após a II Guerra Mundial. Nos anos 1950, tanto nos EUA como na Europa sua produção foi quase que toda voltada para a indústria têxtil. Desde a década de 1970, o PET começou a ser utilizado também pela indústria de embalagens.^{1,14}

Inicialmente, o PET foi usado como filme, comercialmente conhecido como Mylar®, para embalar alimentos congelados em pacotes que eram usados para aquecer diretamente os alimentos. O filme também foi utilizado na fabricação dos suportes plásticos para

fitas de áudio e vídeo, além de disquetes para computador. Atualmente a principal utilização do PET, em todo o mundo, é a fabricação de garrafas para bebidas.

Nas garrafas PET, o polímero apresenta elevado percentual de cristalinidade, apresentando-se translúcido devido ao tipo de cristais formados durante a preparação da embalagem, que se dá por estiramento e sopro. Estas características são alteradas nos ciclos de aquecimento/resfriamento.

PARTE EXPERIMENTAL

Preparação da amostra de PET

Uma garrafa de PET incolor usada para água ou refrigerante deve ser lavada, aberta cuidadosamente com uma tesoura e seca com papel absorvente. Recomenda-se a utilização de uma garrafa incolor, uma vez que não contém corantes que possam interferir nas medidas termoanalíticas. Em seguida, um disco de 3,0 mm de PET é cortado com o auxílio de um furador de rolha ou vazador de couro e pesado em balança analítica (precisão $\pm 0,1$ mg). No caso de resfriamento rápido (*quenching*) da amostra, o disco de PET, com diâmetro *c.a.* 3,0 mm, foi aquecido a 300 °C no DSC e resfriado com a função de resfriamento rápido (*jump cooling*) do programa de resfriamento. Alternativamente, pode ser aquecido em estufa e imediatamente colocado em nitrogênio líquido, antes de ser pesado e colocado no DSC.

Detalhes dos experimentos TG

Um módulo termogravimétrico deve ser apresentado aos alunos, que devem dispor de todas as condições experimentais necessárias para realizar uma medida termogravimétrica: gás de arraste, medidor de vazão e suporte de amostra. Nos exemplos apresentados, as condições experimentais utilizadas foram: módulo SDT Q600 controlado pelo software Thermal Advantage (4.2.1), ambos da TA-Instruments, suporte de amostra aberto de α -Al₂O₃, massa de amostra em torno de 7 mg ($\pm 0,1$ mg), amostra de PET de 3 mm de diâmetro, razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹, intervalo de 25 a 800 °C e atmosfera dinâmica de N₂ com vazão de 100 mL min⁻¹. Em seguida, a atmosfera foi alterada para ar na mesma vazão e a amostra aquecida até 1000 °C. Todos os experimentos foram realizados sob pressão atmosférica e o módulo TG foi previamente calibrado de acordo com as instruções do fabricante.

Detalhes dos experimentos DSC

A exemplo do caso anterior, um módulo calorimétrico diferencial deve ser apresentado aos alunos, que também devem dispor de todas as condições experimentais necessárias para realizar uma medida DSC: gás de arraste, medidor de vazão, suporte de amostra, prensa para suporte de amostra e, alternativamente, sistema de refrigeração. Neste trabalho, um módulo DSC-Q10 controlado pelo software Thermal Advantage (4.2.1), ambos da TA-Instruments, suporte de amostra de alumínio com tampa perfurada, massa da amostra de 7,0 mg ($\pm 0,1$ mg), representada pelo disco de PET de 3 mm de diâmetro, razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹, intervalo de aquecimento de 25 a 300 °C, atmosfera dinâmica de N₂ com vazão de 50 mL min⁻¹, foram utilizados. Todos os experimentos foram realizados sob pressão atmosférica e o aparelho de DSC foi previamente calibrado para temperatura e energia com índio metálico (99,99%), de acordo com as instruções do fabricante. Os programas de aquecimento-resfriamento utilizados em cada experimento são descritos a seguir.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O objetivo principal destas propostas de experimentos didáticos é demonstrar as alterações causadas pela história térmica da amostra em seu comportamento térmico. O termo história térmica é usado para descrever eventuais processos de aquecimento e resfriamento aos quais a amostra tenha sido eventualmente submetida. Assim, as amostras de PET devem ser usadas antes e depois do tratamento térmico nas medidas de DSC, para comparar as alterações provocadas por estes processos.

Curva TG antes do tratamento

A primeira proposta experimental deste conjunto de experimentos envolve a caracterização térmica do PET, em relação à sua estabilidade térmica, a qual pode ser observada na curva TG. Uma vez que esta técnica mede as perdas de massa, não consegue fornecer dados sobre a transição vítrea ou outras informações sobre a estrutura do material. Assim, a história térmica não deve interferir nos resultados e basta obter uma curva TG do material não tratado para esta fase. Caso seja objetivo demonstrar que não há mudanças na curva TG, pode-se obtê-la para o material sem tratamento e tratado.

A curva TG para amostras de PET (Figura 1) não mostra variação de massa até 350 °C, quando se inicia uma perda de massa entre 350 e 510 °C, na qual 88% da massa inicial é perdida. Isso gera um resíduo carbonizado que foi queimado, ao se mudar a atmosfera do forno para ar a 800 °C. Quando esta alteração é realizada, ocorre a queima dos resíduos carbonizados entre 800 e 840 °C, não restando nenhum resíduo no porta-amostras no final do experimento.

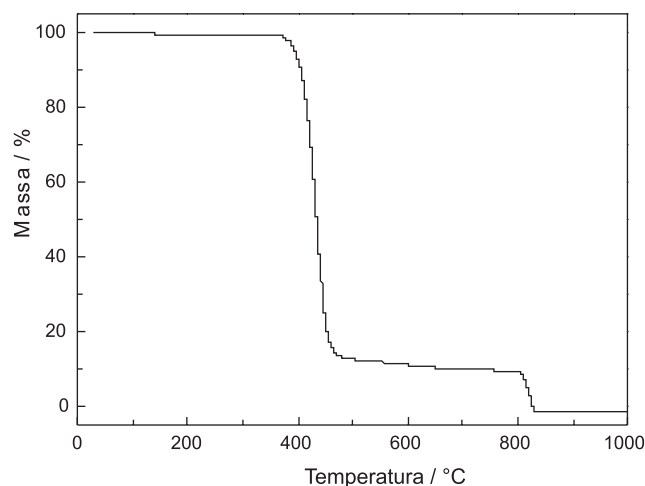


Figura 1. Curva TG do PET, obtida com massa de amostra de 7 mg, em cadinho aberto de alumina, sob atmosfera de nitrogênio (vazão 50 mL min⁻¹, até 800 °C, quando foi alterada para ar seco (vazão 50 mL min⁻¹))

Neste experimento é possível demonstrar princípios da termogravimetria, como os dados podem ser tratados e como as alterações na atmosfera do forno influenciam nos resultados.

Experimentos com DSC

Neste caso, a história térmica provoca mudanças na organização das cadeias poliméricas, que produzem mudanças nas curvas DSC e se sugere realizar experimentos com amostras de PET obtidas da mesma garrafa plástica, porém após serem submetidas a diferentes tratamentos térmicos.

Curva DSC antes do tratamento

A Figura 2 mostra a curva DSC obtida para uma amostra de PET cortado de uma garrafa de refrigerante, sem qualquer tratamento térmico prévio. Devido ao seu alto grau de cristalinidade, apenas um pico endotérmico de fusão é observado em 249,7 °C (temperatura *onset* de 244,9 °C; entalpia de fusão, $\Delta H_m = 47,2 \text{ J g}^{-1}$). Temperatura de *onset* é aquela na qual ocorre cruzamento do prolongamento da linha base com o prolongamento do ramo do pico.

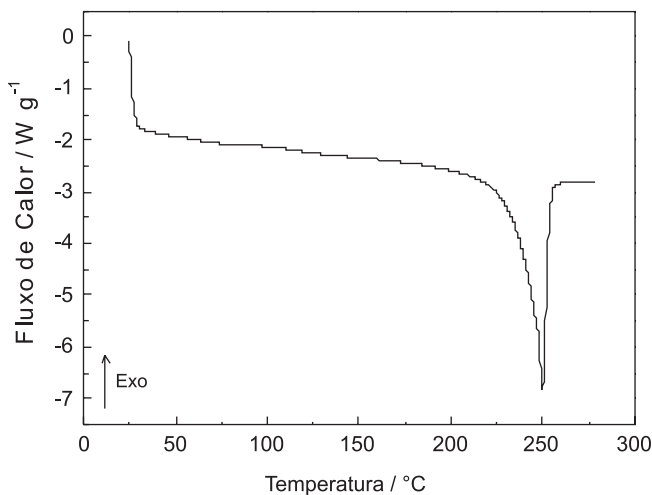


Figura 2. Curva DSC de uma amostra de PET, como retirada da garrafa, sem nenhum tratamento térmico. Programa de temperatura: 1 - temperatura inicial de 25,0 °C; 2 - razão de aquecimento de 10,0 °C min⁻¹ até 280,0 °C

Rearranjos estruturais, também conhecidos como transições de segunda ordem, são representados por um desvio da linha de base, mas com baixa definição na faixa de 50-110 °C. A literatura¹⁵ descreve a fusão de amostras comerciais de PET em 250,0 e 265,0 °C, o que está de acordo com os resultados aqui apresentados. Considerando a entalpia de fusão para amostras de PET 100% cristalino como sendo $\Delta H_m = 140 \text{ J g}^{-1}$,^{15,16} é possível calcular o grau de cristalinidade (χ_c) da amostra, usando a Equação 1:

$$\chi_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^c} = \frac{47,2 \text{ J g}^{-1}}{140 \text{ J g}^{-1}} \times 100\% = 33,7\% \quad (1)$$

em que ΔH_m^c é o calor de fusão do PET totalmente cristalino e ΔH_m é entalpia de fusão para a amostra.¹⁵

Curva DSC após o tratamento térmico

Resfriamento rápido

Uma amostra da mesma garrafa PET foi aquecida até aproximadamente 300 °C e rapidamente resfriada em nitrogênio líquido. Em seguida, a amostra foi aquecida até 280,0 °C e a curva DSC resultante é apresentada na Figura 3, mostrando que, quando a amostra é aquecida a 10 °C min⁻¹ de 0,0-280,0 °C três eventos podem ser observados.

O primeiro é a transição vítrea a partir de 76,6 °C (temperatura média de 79,9 °C). Esta transição vítrea aparece devido ao resfriamento rápido, situação na qual não há tempo suficiente para a acomodação completa das cadeias poliméricas.¹⁷

Brandrup et al.¹⁶ descreveram uma transição vítrea em 75 °C (temperatura inicial), para uma amostra de PET não cristalina. No entanto, segundo Khanna e Kuhn,¹⁵ este valor é de 67 °C para amostras não cristalinas, mostrando que estes valores podem variar

ligeiramente de autor para autor, dependendo, é claro, das condições experimentais utilizadas.¹¹

No exemplo aqui apresentado, depois da transição vítrea, um pico exotérmico de cristalização é observado em 143,5 °C (temperatura de pico de 156,1 °C; $\Delta H_c = 36,0 \text{ J g}^{-1}$; $\chi_c = 25,7\%$, segundo a Equação 1). A cristalização se deve ao rápido resfriamento, tendo em vista que não há tempo para a cristalização ocorrer durante a etapa de resfriamento. Este processo é conhecido como cristalização a frio (ou *cold crystallization*).

Por último, observa-se um pico de fusão endotérmico do polímero em 229,0 °C (temperatura de pico de 245,6 °C; $\Delta H_m = 40,6 \text{ J g}^{-1}$). Após o processo de cristalização o valor de χ_c de acordo com a Equação 1 é de 29,0%. As diferenças podem ser atribuídas a uma cristalização de pequena parte da amostra, que ocorreu durante o ciclo de resfriamento da mostra.

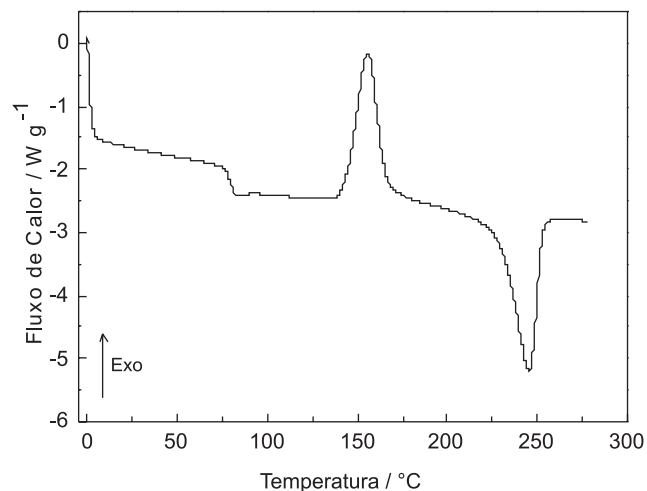


Figura 3. Curva DSC do PET após o resfriamento rápido a 0,0 °C. Programa de temperatura: 1 - salto de temperatura de 280,0-0,0 °C (curva não registrada); 2 - razão de aquecimento de 10,0 °C min⁻¹ até 280,0 °C

Resfriamento lento

Uma nova peça da mesma garrafa foi resfriada no intervalo de 280,0-0,0 °C, a uma razão de resfriamento de 1,0 °C min⁻¹, dentro do DSC. A baixa razão de resfriamento oferece tempo suficiente para que ocorra cristalização da amostra, como pode ser observado na Figura 4, pelo pico em 190,2 °C na curva DSC (temperatura *onset* de 201,8 °C, $\Delta H_c = 44,6 \text{ J g}^{-1}$). Uma vez que a razão de resfriamento é muito lenta, a transição vítrea não é observada durante a etapa de resfriamento.¹² De acordo com a Equação 1, a amostra apresenta agora um $\chi_c = 31,8 \%$.

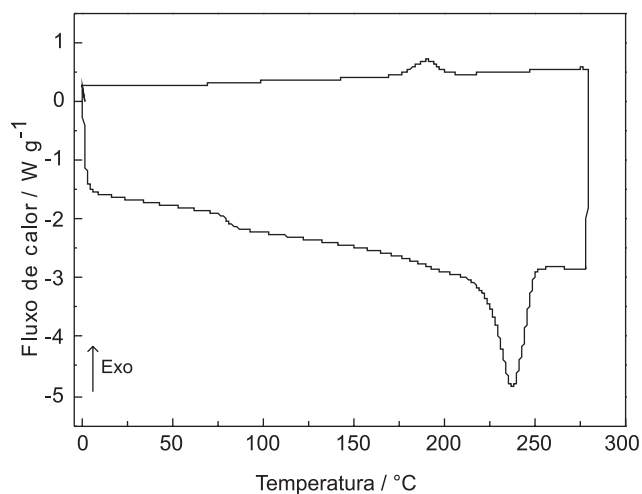
No final do ciclo de resfriamento lento, a mesma amostra foi imediatamente aquecida até 280,0 °C a 10,0 °C min⁻¹. Durante o aquecimento, a amostra apresentou uma pequena transição vítrea a partir de 82,7 °C (temperatura média 80,2 °C). Este processo é minimizado pelo resfriamento lento que torna o polímero mais organizado e menos mudanças podem ser observadas. De acordo com Khanna e Kuhn,¹⁵ a transição vítrea de amostras de PET cristalino pode ser observada em 81 °C.

A cristalização não é observada porque a amostra cristaliza durante o ciclo de resfriamento. Finalmente, um pico de fusão aparece em 238,5 °C (temperatura *onset* 224,0 °C, $\Delta H_m = 47,5 \text{ J g}^{-1}$; $\chi_c = 33,9 \%$).

A Tabela 2 resume as propriedades térmicas da amostra de PET submetidas a diferentes tratamentos térmicos obtidos através das curvas DSC. As diferenças em χ_c obtidos durante os ciclos de resfriamento e aquecimento podem ser atribuídas a uma cristaliza-

Tabela 2. Propriedades térmicas obtidas a partir da amostra de PET, por DSC sob diferentes condições

Tratamento térmico	Temp. transição vítrea (T_g)		Pico de cristalização (T_c)		Pico de fusão (T_m)	
	Onset ($^{\circ}\text{C}$)	Ponto médio ($^{\circ}\text{C}$)	T_c ($^{\circ}\text{C}$)	ΔH_c (J g^{-1})	T_m ($^{\circ}\text{C}$)	ΔH_m (J g^{-1})
Sem pré-tratamento	---	---	---	---	249,7	48,2
Após o resfriamento	76,6	79,9	156,1	36,0	245,6	40,6
Resfriamento a $1,00\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até $0,0\text{ }^{\circ}\text{C}$	82,7	80,2	---	---	238,5	47,5

**Figura 4.** Curvas DSC da amostra de PET submetido a um resfriamento lento. Programa de temperatura: 1 - razão de resfriamento de $1,00\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ $280,0-0,0\text{ }^{\circ}\text{C}$; 2 - razão de aquecimento $10,0\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até $280,0\text{ }^{\circ}\text{C}$

ção durante o ciclo de aquecimento, que é tão pequena que não é observado na curva DSC.¹⁰

CONCLUSÃO

Os experimentos propostos permitem a observação clara de que a história térmica do material influencia suas propriedades.

O uso das técnicas termoanalíticas TG e DSC permite um melhor entendimento das propriedades físico-químicas de materiais poliméricos, tais como temperatura de fusão, grau de cristalinidade, transição vítrea e efeito da história térmica nessas propriedades. A proposta apresentada facilitará o entendimento destes conceitos que, muitas vezes, ficam somente no campo teórico no ensino de graduação.

A curva TG permitiu verificar a estabilidade térmica do PET ($350\text{ }^{\circ}\text{C}$), o que pode ser relacionado com a permanência por longos períodos no meio ambiente e a importância de reciclar este polímero. Foi possível verificar a influência da atmosfera do forno no processo de oxidação/decomposição do PET.

As curvas DSC para os ciclos de aquecimento e resfriamento em diferentes razões de aquecimento evidenciaram claramente os fenômenos de transição vítrea, fusão, cristalização, grau de cristalinidade e a influência da história térmica nestes fenômenos.

O uso das técnicas termoanalíticas como ferramenta didática interdisciplinar pode ser útil em vários domínios científicos, tecnológicos e propicia um melhor entendimento dos conteúdos a serem ministrados pelos docentes no ensino de graduação.

AGRADECIMENTOS

Ao apoio financeiro de agências CNPq e FAPESP (Processos 00/14486-2, 06/06633-1), pelo suporte financeiro e bolsa de pós-doutorado de G. Bannach (08/04296-3).

REFERÊNCIAS

- Snyder, C. H.; *The Extraordinary Chemistry of Ordinary Things*, 2nd ed., John Wiley: New York, 1995.
- <http://www.ictac.org>, acessada em Janeiro 2011.
- Rouquerol, J.; Wadsö, I.; Haines, P. J. Em *Handbook of Thermal Analysis & Calorimetry*; Gallagher, P.; Brown M., eds.; Elsevier: Amsterdam, 2007, vol. 5, p. 21-62.
- Wendlandt, W. W.; *Thermal Analysis*, 3rd ed., John Wiley: New York, 1986.
- Ionashiro, M.; *Fundamentos da Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial / Calorimetria Exploratória Diferencial*, Giz: São Paulo, 2005.
- Bernal, C.; Couto, A. B.; Breviglieri, S. T.; Cavalheiro, E. T. G.; *Quim. Nova* **2002**, 25, 849.
- Kim, A.; Musfeldt, J. L.; *J. Chem. Educ.* **1998**, 75, 893.
- Iler, H. D.; Rutt, E.; Althoff, S.; *J. Chem. Educ.* **2006**, 83, 439.
- D'Amico, T.; Donahue, C. J.; Rais, E. A.; *J. Chem. Educ.* **2008**, 85, 404.
- Kaufman, D.; Wright, G.; Kroemer, R.; Engel, J.; *J. Chem. Educ.* **1999**, 76, 1525.
- Hemminger, W.; *Calorimetry and Thermal Analysis of Polymers*, Hanser: New York, 1994.
- Hatakeyama, T.; Quinn, F. X.; *Thermal Analysis, Fundamentals and Applications to Polymer Science*, 2nd ed., John Wiley: New York, 1999.
- Haines, P. J.; *Thermal Methods of Analysis Principles, Applications and Problems*, Chapman & Hall: London, 1995.
- <http://inventors.about.com/library/inventors/blpolyester.htm>, acessada em Janeiro 2011.
- Khanna, Y. P.; Kuhn, W. P.; *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **1997**, 35, 2219.
- Brandrup, J.; Immergut, E. H.; *Polymer Handbook*, 3rd ed., John Wiley: New York, 1980.
- Auras, R.; Harte, B.; Selke, S. J.; *Appl. Polym. Sci.* **2004**, 92, 1790.