

**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**  
**CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**Comparação entre as técnicas difração de raios-x e DSC na  
obtenção do grau de cristalinidade do PP e do PEAD**

**Bruno Henrique Ferreira Magalhães**

**Belo Horizonte**  
**2017**

**Bruno Henrique Ferreira Magalhães**

**Comparação entre as técnicas difração de raios-x e DSC na  
obtenção do grau de cristalinidade do PP e do PEAD**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado no Curso de Graduação em Engenharia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Aline Bruna da Silva

**Belo Horizonte  
2017**

## RESUMO

A cristalinidade dos polímeros é uma característica muito importante que irá influenciar em suas propriedades e consequentemente aplicações. Existem duas principais técnicas para caracterizar o grau de cristalização dos polímeros, DSC e o DRX. Esse trabalho compara as técnicas de DSC e DRX na obtenção do grau de cristalinidade do PP e do PEAD. Através de um banho isotérmico em três diferentes temperaturas 0°C, 40°C e 80°C. Amostras dos polímeros PP e PEAD foram caracterizadas pelas técnicas DSC e DRX obtendo-se grau de cristalinidade para cada amostra. Tanto as amostras de PEAD quanto as amostras de PP obtiveram o maior teor de cristalinidade em uma temperatura de 40°C, isso mostra que existe uma temperatura preferencial para formação de cristais que favorece energeticamente o sistema. As técnicas utilizadas para determinação da cristalinidade apresentaram valores diferentes, isso ocorre devido a influência do operador para obtenção dos resultados. Na técnica de DSC é necessária uma linha de base definida pelo operador, no DRX são necessários duas ou mais linhas definidas pelo operador. Dessa forma, a cristalinidade obtida por DSC é mais segura, já que está sujeita a menos erros. O trabalho atingiu seu objetivo de encontrar a cristalinidade dos polímeros PEAD e PP por DSC e DRX e discute a importância da temperatura de resfriamento para cristalização final dos polímeros.

**Palavras-chave: cristalinidade; DSC; DRX; PP; PEAD.**

## ABSTRACT

The polymers's crystallinity is a very important feature that will influence in their property and consequently applications. There are two main techniques to feature the crystallization's degree: DSC and XRD. This project compare the techniques of DSC and XRD to measure the crystallinity's degree of the PP and the HDPE by a isothermal shower in three differents temperatures: 0°C, 40°C and 80°C. Samples of the polymers PP and HDPE were featured by the techniques DSC and XRD, yielding the crystallinity's degree of each sample. Both samples HDPE and PP obtained the higher content of crystallinity at the 40°C temperature, this show us that there is a preferential temperature to the crystals formation which favors the system's energy. The used techniques to determine the crystallinity showed many different values, that happens due the operator's influence to obtain results. In the DSC technique, the operator needs to define a baseline. But in the XRD two or more lines must be defined by the operator. In this way, the crystallinity obtained by the DSC is more secure, since it has less mistakes. The project reached his objective, which is find the crystalinity of the polymers HDPE and PP by DSC and XRD. It also discusses about the importance of the cooling temperature to the polymers's final crystallization.

**Keywords: crystallinity; DSC; XRD; PP; HDPE.**



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades mecânicas do polietileno com variação da cristalinidade.....	25
Tabela 2 - Amostras de PEAD e PP .....	29
Tabela 3 – Cristalinidade do PEAD via DSC.....	36
Tabela 4 – Cristalinidade do PEAD via DRX.....	39
Tabela 5 – Cristalinidade do PP via DSC.....	45
Tabela 6 – Cristalinidade do PP via DRX. ....	48

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática de polímeros amorfos e semicristalinos .....	09
Figura 2 - Diferença do grau de cristalinidade entre dois polietilenos.....	10
Figura 3 - Estrutura do poli(carbazol de vinila).....	11
Figura 4 - Estrutura do poli (álcool vinílico).....	12
Figura 5- Estrutura do poliisopreno cis e trans. ....	12
Figura 6 – Polímeros com as configurações isotática, sindiotática e atática.....	13
Figura 7 – Grau de cristalinidade ( $\phi_c$ ) em função do tempo (t) para o polietileno. ....	14
Figura 8 – Embrião que formará o núcleo de raio r. ....	15
Figura 9 – Energia livre em função do raio r. ....	16
Figura 10 – Gráfico de Avrami. ....	18
Figura 11 – Modelo de crescimento de acordo com a teoria LH. ....	19
Figura 12 - Energia livre de formação do cristais em função do número de hastes.....	20
Figura 13 - Regime I de crescimento .....	21
Figura 14 – Regime II de crescimento .....	21
Figura 15 - Regime III de crescimento .....	22
Figura 16 – Taxa de crescimento em função da temperatura .....	22
Figura 17 – Termograma característico de DSC. ....	23
Figura 18 – Difratograma do polipropileno isotático. ....	24
Figura 19 – Estrutura do PEAD e PEBD.....	26
Figura 20 – Estrutura do PP.....	27
Figura 21 – Fluxograma do processamento das amostras.....	28
Figura 22 – Formato “sanduíche” do molde. ....	28
Figura 23 – DSC da amostra 1 de PEAD resfriada a 0°C.....	31
Figura 24 – DSC da amostra 2 de PEAD resfriada a 0°C.....	32
Figura 25 – DSC da amostra 1 de PEAD resfriada a 40°C .....	33
Figura 26 – DSC da amostra 2 de PEAD resfriada a 40°C .....	34
Figura 27 – DSC da amostra 1 de PEAD resfriada a 80°C .....	35
Figura 28 – DSC da amostra 2 de PEAD resfriada a 80°C .....	36
Figura 29 – DRX de PEAD resfriadas a 0°C. ....	37
Figura 30 – DRX de PEAD resfriadas a 40°C. ....	38
Figura 31 – DRX de PEAD resfriadas a 80°C. ....	39
Figura 32 – DSC da amostra 1 de PP resfriada a 0°C. ....	40
Figura 33 – DSC da amostra 2 de PP resfriada a 0°C. ....	41
Figura 34 – DSC da amostra 1 de PP resfriada a 40°C .....	42
Figura 35 – DSC da amostra 2 de PP resfriada a 40°C .....	43
Figura 36 – DSC da amostra 1 de PP resfriada a 80°C .....	44
Figura 37 – DSC da amostra 1 de PP resfriada a 80°C .....	45
Figura 38 – DRX de PP resfriada a 0°C.....	46
Figura 39 – DRX de PP resfriada a 40°C .....	47
Figura 40 – DRX de PP resfriada a 80°C .....	48
Figura 41 – Grau de Cristalinidade do PEAD e PP por meio das técnicas de DSC e DRX....	51
Figura 42 – Dados plotados no OriginLab.....	53
Figura 43 – Recurso Integrate Multiple Peaks. ....	54
Figura 44 – Cálculo da área do pico. ....	55
Figura 45 – Linha de base manual.....	56

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	08
2 OBJETIVO .....	08
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	09
3.1 Cristalinidade de polímeros .....	09
3.1.1 Aspectos moleculares que favorecem a cristalinidade.....	10
3.1.2 Cinética .....	13
3.1.2.1 Nucleação .....	14
3.1.2.2 Taxa de nucleação.....	17
3.1.2.3 Equação de Avrami.....	17
3.1.2.4 Crescimento e teoria de Lauritzen e Hoffman.....	18
3.1.2.4.1 Regime I.....	21
3.1.2.4.2 Regime II .....	21
3.1.2.4.3 Regime III .....	22
3.1.3 Determinação da cristalinidade por DSC .....	22
3.1.4 Determinação da cristalinidade por DRX .....	24
3.1.5 Cristalinidade e suas propriedades .....	25
3.2 PEAD .....	25
3.3 PP .....	26
4 METODOLOGIA.....	27
4.1 Materiais .....	27
4.2 Metodologia Geral .....	27
4.3 Prensagem.....	28
4.4 Banho Termostatizado .....	29
4.5 DSC e DRX .....	29
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	31
5.1 PEAD .....	31
5.2 PP .....	39
5.3 Discussão dos Resultados .....	49
5.4 DSC x DRX .....	50
6 CONCLUSÃO.....	51
7 APÊNDICE A .....	53
8 REFERÊNCIAS .....	57



## **1 INTRODUÇÃO**

Os polímeros são uma classe de materiais que ocupam grande parte do setor industrial devido a sua vasta aplicação. Essa aplicação ampla se deve ao fato dos vários polímeros existentes e da grande gama de propriedades que eles oferecem. Essas propriedades são influenciadas pelas características dos polímeros, dentre elas tem-se a cristalinidade.

A cristalinidade varia de cada polímero dependendo da sua estrutura química, existindo polímero extremamente cristalino como o PE e outros amorfos como as borrachas. Para se quantificar o grau de cristalinidade de um polímero utiliza-se de algumas técnicas, como o DSC e DRX que serão utilizados nesse trabalho para obter o grau de cristalinidade de dois polímeros, PP e o PEAD. Porém, essas técnicas podem apresentar valores diferente para a cristalinidade de um mesmo polímero, assim esse trabalho visa comparar as técnicas de DSC e DRX na obtenção do grau de cristalinidade e correlacionar as técnicas afim de obter um fator de proporcionalidade entre elas.

Esse trabalho será dividido em uma revisão bibliográfica para fixação do conteúdo a respeito de cristalinidade de polímeros, abrangendo os aspectos moleculares que favorecem a cristalinidade, a cinética, o método de obtenção da cristalinidade por DSC, o método de obtenção da cristalinidade por DRX, uma visão geral a respeito da cristalinidade e suas propriedades, e um estudo sobre os polímeros envolvidos. Após essa etapa, o trabalho será conduzido através de uma metodologia adequada a fim de realizar as atividades experimentais para confirmar a bibliográfica utilizada e obter resultados para as discussões a respeito das técnicas de caracterização na obtenção do grau de cristalinidade.

## **2 OBJETIVO**

O trabalho tem como objetivo verificar a cristalinidade via DSC e DRX do PEAD e PP em temperaturas de resfriamento diferentes, analisando a influência da temperatura na cristalinidade dos polímeros e as diferenças obtidas na cristalinidade por cada método.

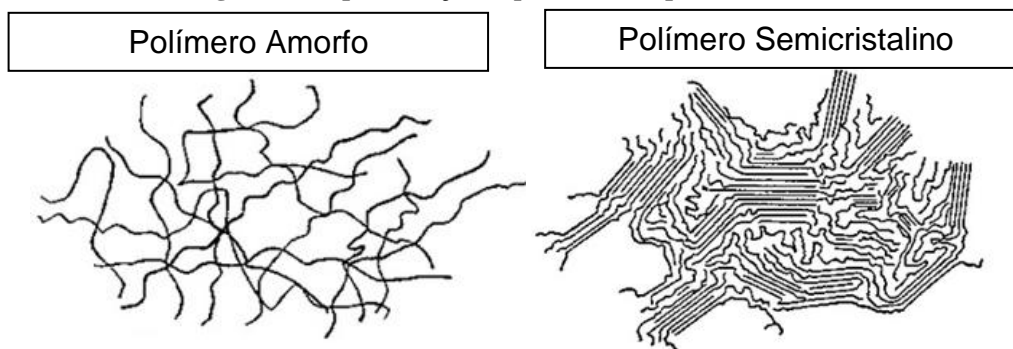
### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Cristalinidade de polímeros

O processo de cristalização dos polímeros difere daquele observado em sólidos convencionas, como os metais e os materiais cerâmicos devido aos primeiros apresentarem cadeias moleculares longas. Os domínios cristalinos, também chamados de cristalitos, possuem tamanhos muito menores do que os cristais convencionais e contem imperfeições, além de estarem interconectados com as regiões amorfas (JÚNIOR, 2002).

Os polímeros podem ser divididos em duas classes, amorfos e cristalinos. As cadeias de um polímero no estado sólido podem estar dispostas em um estado desordenado, enolevadas ao acaso, formando um polímero amorfo; ou alinhadas, formando um registro regular no espaço, com periodicidade determinada, formando um polímero contendo cristalinidade (AKCELRUD, 2007). De acordo com Sperling (2006) polímeros amorfos não possuem regiões cristalinas em sua estrutura, já os polímeros "cristalinos" são na verdade semicristalinos, pois todos eles possuem uma quantidade amorfa em sua estrutura. Ele ainda completa: polímeros cristalinos não são totalmente cristalinos devido a natureza macromolecular e conseqüentemente seus *entanglements*, que são reticulações físicas entre as cadeias, asseguram a porção amorfa na sua estrutura. A figura 1 mostra as representações das estruturas de polímeros amorfos e semicristalinos.

Figura 1 - Representação esquemática de polímeros amorfos e semicristalinos



Fonte: Sperling (2006).

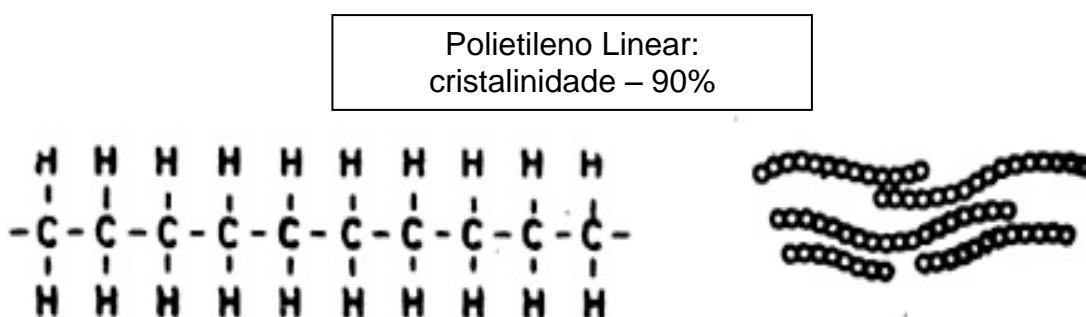
De acordo com Billmeyer (2007) o polímero ser semicristalino ou amorfo dependerá de aspectos em sua estrutura para determinar se eles formarão ou não cristais. Existe uma estreita relação entre a regularidade da estrutura molecular e a cristalinidade. Polímeros

semicristalinos são aqueles que possuem moléculas com estruturas química e geometricamente regulares. Para a cristalização ocorrer no polímero é necessário que sua cadeia seja quimicamente e geometricamente regular, por essa razão a cristalinidade decresce com o aumento da densidade de ramificações no polímero (WARD, 1997). A cristalização de polímeros controla a estrutura macroscópica e, portanto, determina as propriedades dos produtos. Dessa forma as condições de cristalização e o mecanismo envolvido na cristalização de acordo com Azeredo (2010) definem características importantes como: grau de cristalinidade, dimensão e estrutura dos cristais e, conseqüentemente, a morfologia do polímero. Como resultado destes parâmetros, as propriedades térmicas, físicas e mecânicas de um polímero semicristalino variam consideravelmente, afetando sua aplicação industrial.

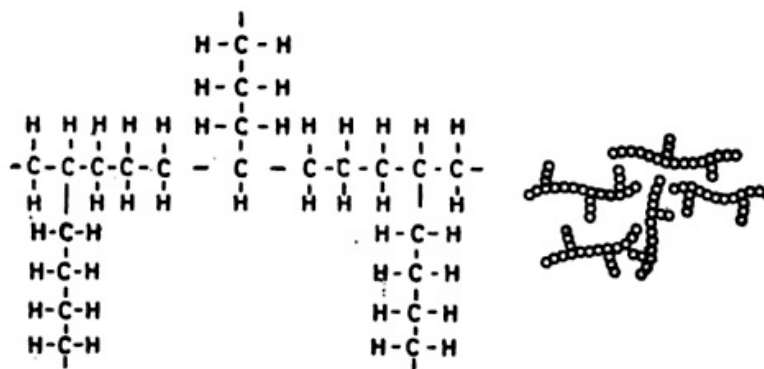
### 3.1.1 Aspectos moleculares que favorecem a cristalinidade

A cristalinidade é proporcional à regularidade das cadeias, estruturas regulares são necessárias para que as cadeias se agrupem ordenadamente em uma rede cristalina tridimensional. Dessa forma polímeros com estruturas regulares são mais susceptíveis a cristalinidade que os irregulares (ROSEN, 1993). A figura 2 demonstra a diferença no grau de cristalinidade de dois polietilenos, um linear e o outro com ramificações, um tipo de irregularidade.

Figura 2 - Diferença do grau de cristalinidade entre dois polietilenos.



Polietileno Ramificado:  
cristalinidade – 40%



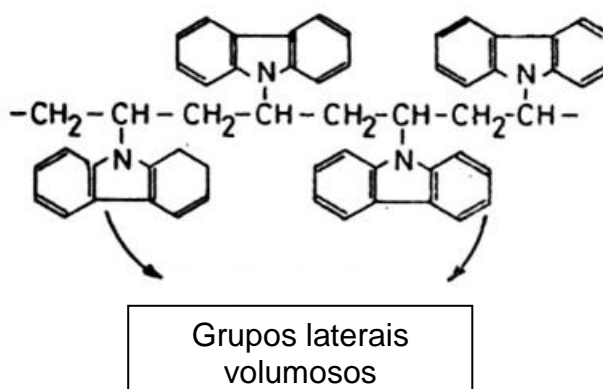
Fonte: Rosen (1993).

Como a cristalinidade está relacionada diretamente com a regularidade das cadeias poliméricas, aspectos como polaridade, grupos laterais, estereoregularidade, copolimerização, influenciam diretamente na quantidade de cristais formados ao final do resfriamento (CANEVAROLO JR, 2002).

Para o primeiro aspecto é preciso levar em conta que a polaridade não é um requisito obrigatório para aumento de cristalinidade (o polietileno é apolar e altamente cristalino), mas a polaridade pode aproximar e facilitar o perfeito empacotamento molecular entre as cadeias, aumentando a cristalinidade como ocorre com o nylon-6, o alto percentual de cristalinidade do nylon-6 é atribuído aos grupos polares que a cada sequência de seis carbonos realizam entre as cadeias ligações de hidrogênio, mas se as cadeias não fossem regulares, não haveria cristalização (CANEVAROLO JR, 2002; GOWARIKER, 2005).

Analisando o segundo aspecto, pode-se atribuir a seguinte relação: quanto maior os grupos laterais, maior a dificuldade de cristalização, por exemplo, para o polímero representado na figura 3.

**Figura 3 - Estrutura do poli(carbazol de vinila).**



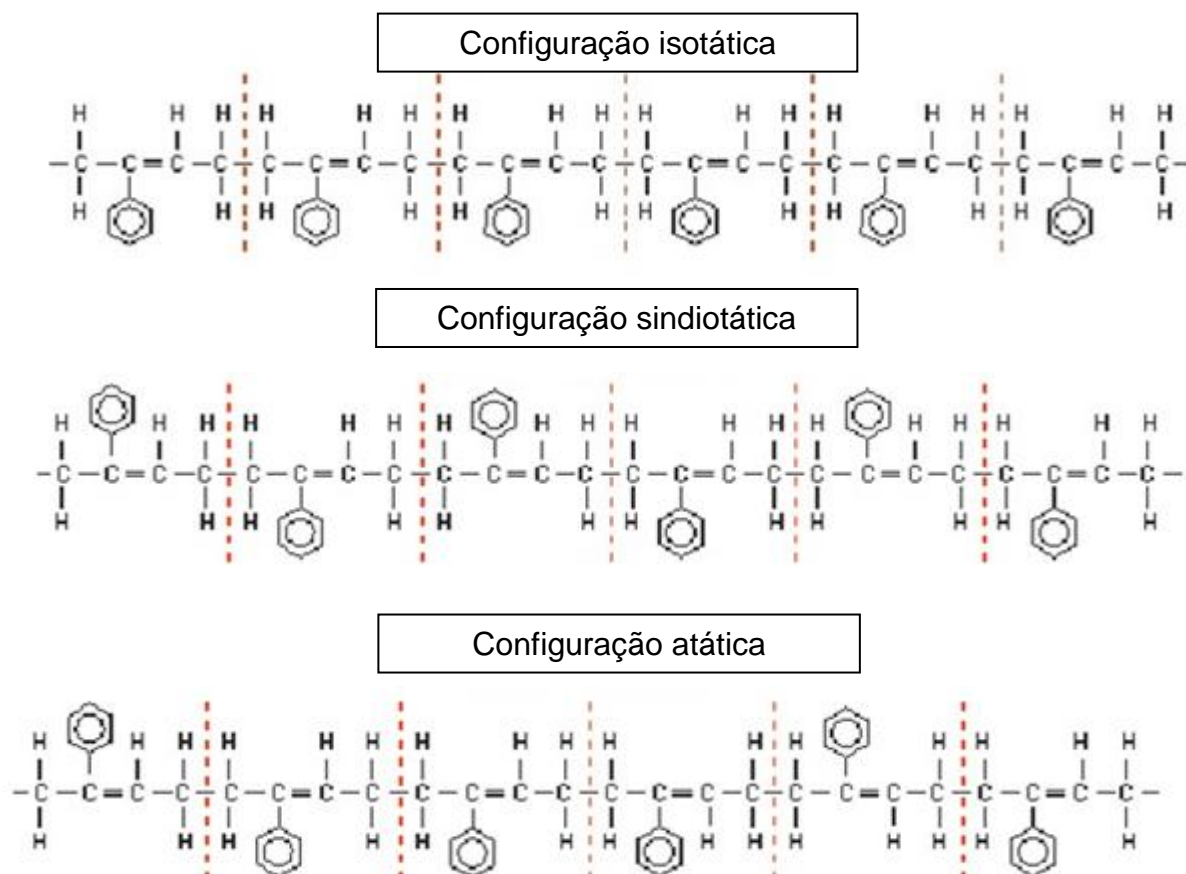
Fonte: Gowariker (2005).

Para Gowariker (2005) o poli(carbazol de vinila) possui grande dificuldade de



A figura 6 demonstra o arranjo dos grupos laterais em polímeros isotáticos, sindiotáticos e atáticos, usando o poliestireno.

**Figura 6 – Polímeros com as configurações isotática, sindiotática e atática.**



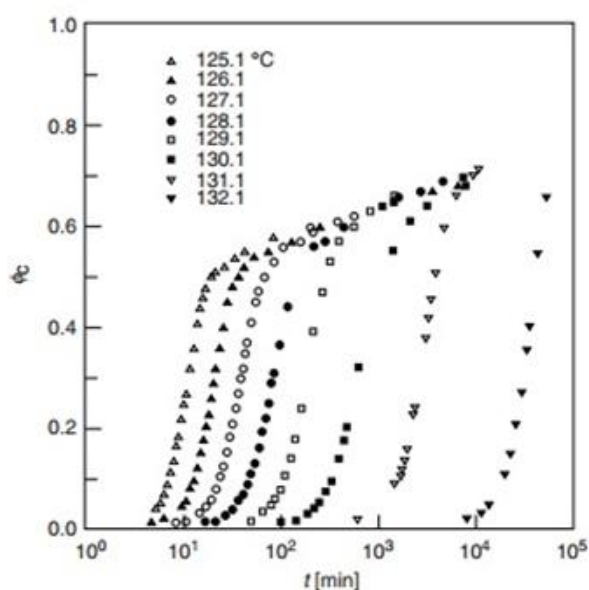
Fonte: Mundo Vestibular (2014).

Como último aspecto a copolimerização dificulta a cristalização do polímero, pois meros diferentes tendem a ter dificuldade de empacotamento molecular e por isso, os copolímeros apresentam baixa ou nenhuma cristalinidade, mesmo quando esses meros produzem homopolímeros semicristalinos como no caso da borracha EPDM que apesar de ser composta por meros do polietileno e do polipropileno a EPDM é amorfa, isso ocorre devido a conformação diferente que os meros assumem na cadeia principal (CANEVAROLO JR, 2002).

### 3.1.2 Cinética

A figura 7 mostra os resultados de um estudo da cinética de cristalização do polietileno a partir do melt. A cristalização ocorre com a formação inicial de um núcleo até a formação final de um cristal em um determinado tempo. Os resultados apresentados são do grau de cristalinidade na estrutura do polietileno em função do tempo em determinadas temperaturas de resfriamento (ARMITSTEAD; WOOD, 1992).

Figura 7 – Grau de cristalinidade ( $\phi_c$ ) em função do tempo ( $t$ ) para o polietileno.



Fonte: Armitstead; Wood (1992).

De acordo com a figura 7, todas as curvas possuem um aspecto parecido em que precisam de um tempo inicial para formação dos núcleos e depois ocorre a união desses núcleos e formação dos cristais, em alguns casos o grau de cristalinidade obtido é muito próximo independente do tempo, mas a taxa de cristalização é maior a medida que a temperatura diminui (SPERLING, 2006).

### 3.1.2.1 Nucleação

A cinética para a cristalização compreende duas etapas distintas, a de nucleação e a de crescimento, com mecanismos e cinética característicos a cada sistema (MANRICH et al, 1992). A etapa de nucleação é crucial já que o processo de cristalização só se desenvolve quando o seu início é propiciado.

O núcleo é a entidade central a partir da qual nasce uma partícula e pode se tornar

adequada para o crescimento de um cristal, a partir do qual o crescimento acarreta em decréscimo da energia livre do sistema (AKCELRUD, 2007), ou seja:

$$\Delta G < 0 \quad (1)$$

A nucleação pode ocorrer por meio de duas maneiras: nucleação homogênea e nucleação heterogênea. A nucleação homogênea ocorre em alguns materiais altamente puros, sendo que, sob condições específicas, o próprio movimento aleatório dos átomos ou moléculas resulta no ordenamento dos mesmos. Este processo de ordenamento na nucleação heterogênea, por outro lado, é catalisado pela presença de heterogeneidades, as quais podem ser as mais variadas possíveis (MANRICH et al, 1992).

Nas transformações de fase é preciso que se considere a energia livre volumétrica associada a cada uma das fases e a energia livre associada a superfície interfacial sendo criada, neste caso especificamente, separando o cristal do meio amorfo que o rodeia (JASTRZEBSKI, 1976). Levando as considerações de superfície e de volume, a variação de energia livre total do sistema é:

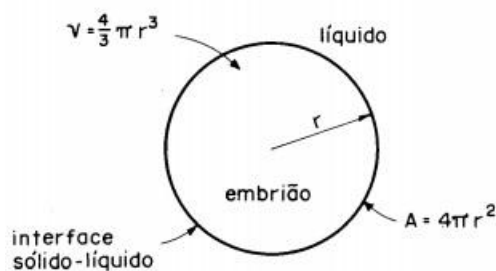
$$\Delta G = \Delta Gv + \sigma \quad (2)$$

Sendo  $\Delta Gv$  a energia para formação do volume cristalino e  $\sigma$  a energia para formação da superfície de contato, considerando que o volume ocupado pelo núcleo é esférico pode-se considerar, que (CANEVAROLO JR, 2002):

$$\Delta G = \frac{4\pi r^3 \Delta Gv}{3} + 4\pi r^2 \sigma \quad (3)$$

Sendo  $r$  o raio do núcleo e  $\sigma$  a energia livre de superfície dividida sobre a área (CANEVAROLO JR, 2002). A figura 8 representa as considerações feitas ao núcleo.

**Figura 8 – Embrião que formará o núcleo de raio  $r$ .**



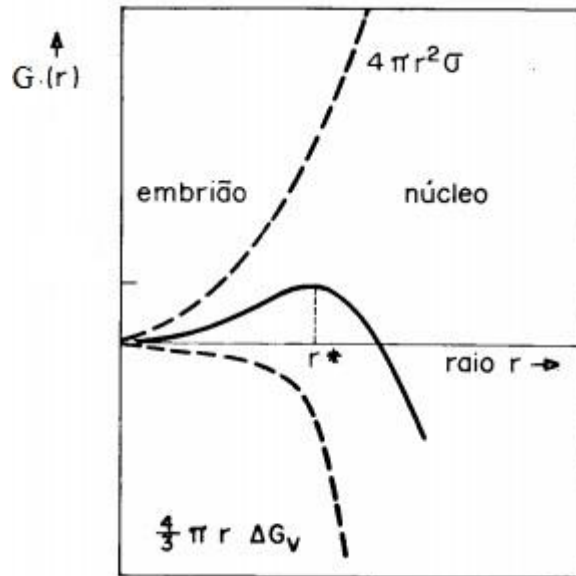
Fonte: Canevarolo Jr (2002).

A equação 3 é do terceiro grau em função do raio  $r$ . A figura 9 demonstra a variação da



energia livre total em função do raio. O valor máximo para a energia livre é o ponto onde determina-se o raio crítico, a partir desse valor de raio é possível que o embrião se desenvolva e torna-se um núcleo atingindo a região estável (condição necessária pela equação 1). Neste ponto, ocorre a nucleação primária (ZWEIFEL, 2000).

**Figura 9 – Energia livre em função do raio r.**



Fonte: Zweifel (2000).

Ao realizar a derivada primeira da equação 3 em relação ao raio e iguala-se a equação 3 a zero, é possível encontrar o ponto máximo da curva de energia livre em função do raio, dessa forma o raio crítico tem o comportamento de acordo com a equação 4:

$$r_c = \frac{2\sigma}{\Delta G_v} \quad (4)$$

Utilizando a termodinâmica clássica a seguinte relação pode ser usada, como mostra a equação 5 (BORGNAKKE; SONNTAG, 2013):

$$\Delta G_v = \Delta H \frac{\Delta T}{T_m} \quad (5)$$

Combinando as equações 4 e 5, tem-se a equação 6:

$$r_c = \frac{2\sigma T_m}{\Delta H \Delta T} \quad (6)$$

A equação 6 tem um aspecto importante relacionado ao termo  $\Delta T$ , o raio crítico é inversamente proporcional ao super-resfriamento ( $\Delta T$ ), dessa forma temperaturas mais baixas de cristalização aumentam o super-resfriamento e diminuem o valor do raio crítico facilitando a formação de núcleos e a probabilidade de formação de cristais (MUTHUKUMAR, 2004).

### 3.1.2.2 Taxa de Nucleação

A taxa de nucleação é a quantidade de núcleos formados em um intervalo de tempo em uma dada temperatura, ela pode ser mensurada por meio da equação 7.

$$I = I_0 \exp \left[ -\frac{\Delta G + \Delta G_c}{kT} \right] \quad (7)$$

Em que  $I$  = taxa de nucleação,  $I_0$  = cte,  $\Delta G$  = barreira termodinâmica de energia livre para nucleação e  $\Delta G_c$  = barreira cinética de energia livre para nucleação. Como dito anteriormente, baixas temperaturas favorecem a formação de núcleos, dessa forma a taxa de nucleação também aumenta com a diminuição da temperatura, ou seja, do super-resfriamento (CANEVAROLO JR, 2002; MUTHUKUMAR, 2004).

### 3.1.2.3 Equação de Avrami

A cinética de cristalização nos polímeros pode ser analisada por meio da equação de Avrami. A teoria de Avrami é baseada na nucleação e crescimento dos cristais em sistema de cristalização isotérmico, considerando que todos os núcleos se formam e iniciam o seu crescimento juntos a partir de  $t=0$  e que os cristais são corpos perfeitamente cristalinos e homogêneos a partir do material fundido. Na cristalização isotérmica o crescimento do cristal ocorre durante uma fase inicial, cristalização primária, em seguida o cristal se espessa durante a segunda fase, cristalização secundária, até que ele atinge um limite. As etapas de nucleação e crescimento do cristal podem ser descritas utilizando a equação 8 de Avrami (BUDKOWSKI et al, 1999). A equação de Avrami é interessante devido sua importância em programas de simulação para moldes por injeção, incluindo também simulações de solidificação de polímeros.

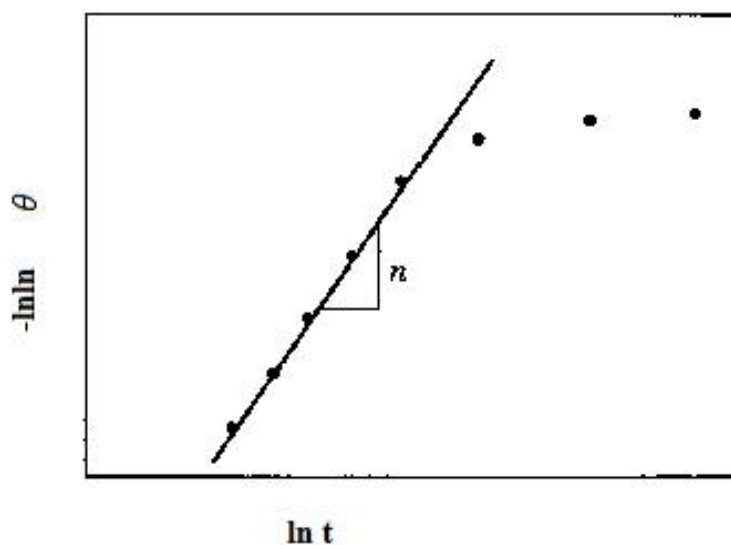
$$\theta = 1 - \phi = \exp(-kt^n) \quad (8)$$

$\phi$  = fração cristalizada;  $\theta$  = fração a cristalizar;  $k$  = constante de Avrami, dependente do material,  $n$  = expoente de Avrami, dependente do crescimento do cristal. De acordo com Akcelrud a fração a cristalizar é definida como:

$$\theta = \frac{V_0 - V_t}{V_f - V_0} \quad (9)$$

$V_0$  = volume completamente amorfo;  $V_t$  = volume de cristais correspondente em um determinado tempo  $t$ ;  $V_f$  = volume final ocupado pela quantidade máxima de cristais possível (AKCELRUD, 2007). Combinando as equações 8 e 9 e utilizando um dilatômetro capaz de verificar as mudanças de volume do início ao final da cristalização, torna-se possível criar um gráfico do logaritmo da fração a cristalizar pelo tempo, como mostra a figura 10.

**Figura 10 – Gráfico de Avrami.**



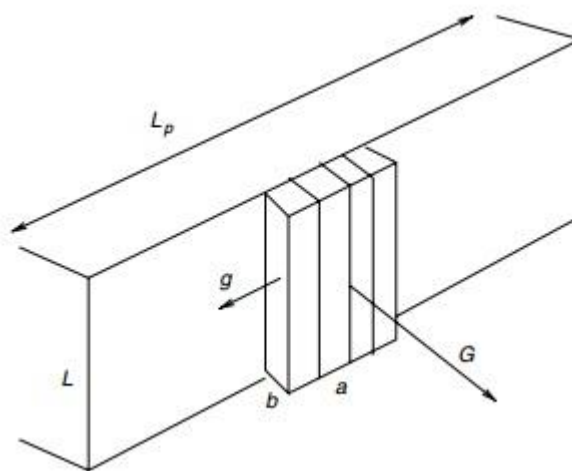
Fonte: Akcelrud (2007).

A partir da figura 10 é possível encontrar as constantes de Avrami e mensurar o processo de cristalização do polímero em função do tempo.

#### **3.1.2.4 Crescimento e teoria de Lauritzen e Hoffman**

A teoria de Lauritzen e Hoffman (LH) válida apenas para homopolímero de massa molar média ou alta é descrita pela figura 11, em que as moléculas do polímero assumem um crescimento como hastes em um comprimento com uma espessura lamelar  $L$  (MUTUKUMAR, 2004). Supõe-se que o cristal na forma de lamelas possui uma taxa de crescimento linear igual a observada macroscopicamente. A nucleação atua como um fator secundário que controla o crescimento dos cristais em conjunto com a difusão de curto alcance das unidades de cristalização. Para cada molécula, a primeira etapa é posicionar sua haste na superfície de crescimento, cuja dimensão transversal é  $L_p$ . Na segunda etapa o crescimento espalha-se lateralmente a uma taxa de crescimento  $g$ , a espessura da haste é dada por  $a$  e o seu tamanho lateral é dado por  $b$ . Na direção de  $b$  há um crescimento com uma taxa  $G$ . Considerando as duas etapas, a variação da energia livre pode ser dada de acordo com a equação 10, em que  $\Delta\mu$  e  $\sigma_1$  são parâmetros a energia para formação do volume cristalino e a energia para formação da superfície de contato como na equação 3. (GEDDE, 1995).

**Figura 11 – Modelo de crescimento de acordo com a teoria LH.**

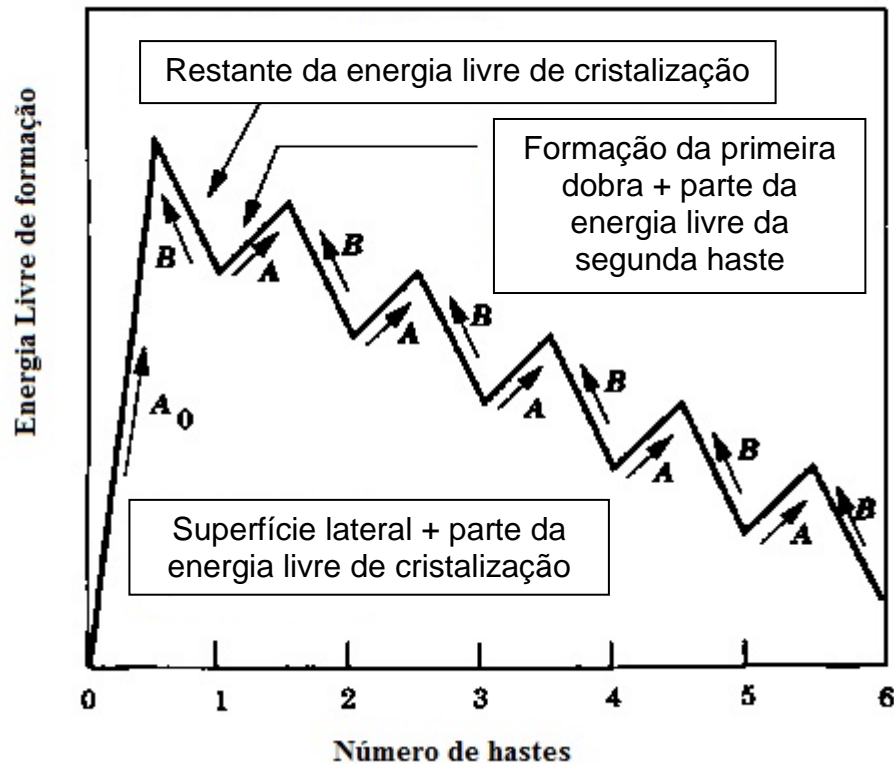


Fonte: Gedde (1995).

$$\Delta G_1 = -abL\Delta\mu + 2bL\sigma_1 \quad (10)$$

A figura 12 mostra o mapa de energia do processo com mais detalhes. Os estados iniciais e finais desse passo são separados por uma barreira de energia livre. O início do crescimento na primeira haste ocorre a uma taxa  $A_0$  que envolve a energia livre superficial  $2bL\sigma_1$  reduzida por uma fração arbitrária da energia livre de cristalização  $B$  que depende dos parâmetros  $\psi abL\Delta\mu$ , em que  $\psi$  é chamado de parâmetro de repartição, seguida da deposição de outra haste através da energia livre  $A$  (MUTUKUMAR, 2004).

Figura 12 - Energia livre de formação dos cristais em função do número de hastes.



Fonte: Mutukumar (2004).

A taxa de crescimento da energia livre de formação é dada de acordo com a equação 11.

$$A_o = \beta \exp \left[ - \frac{2bL\sigma_1 - \psi abL\Delta\mu}{kT} \right] \quad (11)$$

Em que

$$\beta = \left( \frac{kT}{h} \right) \left( \frac{1}{M_z} \right) \exp \left( - \frac{\Delta E}{RT} \right) \quad (12)$$

$h$  é a constante de Plank,  $M_z$  a massa molar média,  $R$  a constante universal dos gases e  $\Delta E$  é a energia de ativação para transporte de uma molécula através do limite da haste. Os parâmetros  $A$  e  $B$  em que representam a taxa de deposição das hastes posteriores e a taxa de remoção das hastes devido à barreira de energia livre, respectivamente, se encontram na figura 12 podem ser dados de acordo com as equações 13 e 14.

$$A = \beta \exp \left[ - \frac{(2ab\sigma - abL\Delta\mu)}{kT_c} \right] \quad (13)$$

$$B = \beta \exp \left[ - \frac{((1-\psi)abL\Delta\mu)}{kT_c} \right] \quad (14)$$

O modelo LH, possui duas principais partes: o processo de nucleação da primeira haste e a taxa de crescimento lateral  $g$ , dependendo de como esses processos ocorrem é possível identificar na teoria LH três regimes (GEDDE, 1995).

### 3.1.2.4.1 Regime I

Neste regime a taxa de crescimento lateral  $g$  é maior que a velocidade de nucleação, de modo que a velocidade de nucleação é determinante para a taxa de crescimento  $G$ . Assim monocamadas são adicionadas uma a uma, como na figura 13.

**Figura 13 - Regime I de crescimento**



Fonte: Basset (1981).

De acordo com Basset (1981) a taxa de crescimento ( $G$ ) é dada por:

$$G = bi^{-\left(\frac{K_g}{T\Delta T}\right)} \quad (15)$$

Em que  $i$  é a taxa de nucleação de superfície e

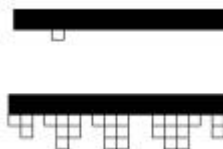
$$K_g = \frac{4b\sigma\sigma_1 T_m}{k\Delta\mu} \quad (16)$$

As equações 15 e 16 demonstram a dependência da taxa de crescimento em função da temperatura de cristalização e do super resfriamento (BASSET, 1981).

### 2.1.2.4.2 Regime II

Se o crescimento lateral  $g$  for próximo ou menor que a taxa de nucleação as camadas de crescimento dos cristais ocorrem preferencialmente no sentido de  $G$ , como exemplifica a figura 14 (BASSET, 1981).

**Figura 14 – Regime II de crescimento**



Fonte: Basset (1981).

Nesse caso a taxa de crescimento é dada por:

$$G_{II} = \sqrt{G} \quad (17)$$

### 3.1.2.4.3 Regime III

Nesse regime ocorre uma múltipla nucleação das hastes como mostrado na figura 15. Nesse regime o espalhamento lateral é irrelevante, mas a taxa de crescimento é da mesma forma que o regime I (BASSET, 1981).

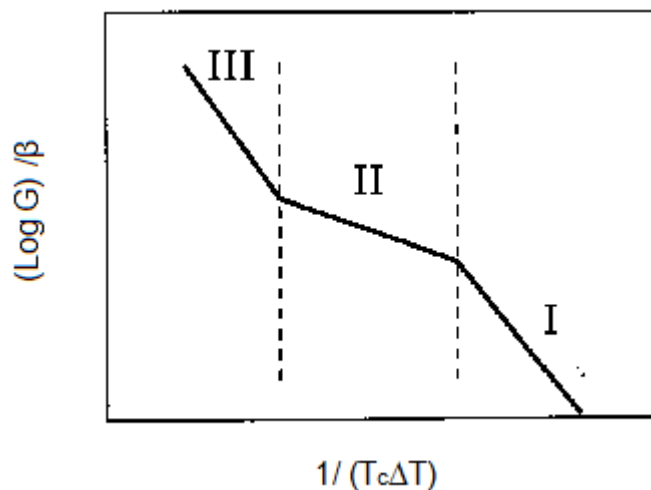
Figura 15 - Regime III de crescimento



Fonte: Basset (1981).

Os regimes de crescimento influenciam na morfologia final do cristal, sendo regime I estrutura molecular axial e os regimes II e III uma estrutura esferulítica. A figura 16 mostra a taxa de crescimento com a variação do super resfriamento (MUTUKUMAR, 2004).

Figura 16 – Taxa de crescimento em função da temperatura



Fonte: Mutukumar (2004).

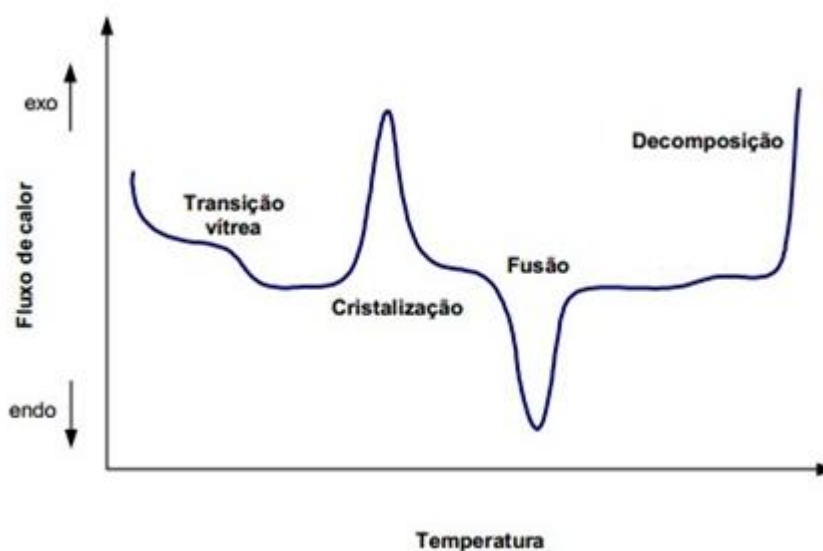
### 3.1.3 Determinação da cristalinidade por DSC

Calorimetria exploratória diferencial (DSC) é um método que verifica o fluxo de energia calorífica associado a transições nos materiais em função da temperatura. É um método de variação entálpica, no qual a diferença no fornecimento de energia calorífica entre uma substância e um material de referência é medida em função da temperatura, enquanto ambos

são submetidos a um mesmo programa de aquecimento ou resfriamento, rigorosamente controlado (ROQUE-MALHERBE, 2010).

O DSC é uma técnica importante para determinar zonas de transições e reações dos polímeros, permitindo mensurar temperatura de transição vítrea, temperatura de cristalização, temperatura de fusão dos cristais e temperaturas a respeito de outras reações como oxidação, degradação e outras (GHOSH, 2002). Para ilustrar o que foi dito, a figura 17 demonstra como a técnica de DSC mensura as transições e reações térmicas nos polímeros.

**Figura 17 – Termograma característico de DSC.**



Fonte: Próprio autor.

Além das temperaturas de transição outro aspecto importante que pode ser obtido por meio do ensaio de DSC é o grau de cristalinidade (%C). Para calcular a porcentagem de cristais no polímero a seguinte equação é utilizada (KHOR et al, 2010).

$$\%C = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f 100\%} \times 100 \quad (18)$$

Em que  $\Delta H_f$  é a entalpia de fusão do polímero e  $\Delta H_{f100\%}$  é a entalpia teórica do polímero caso ele fosse 100% cristalino.

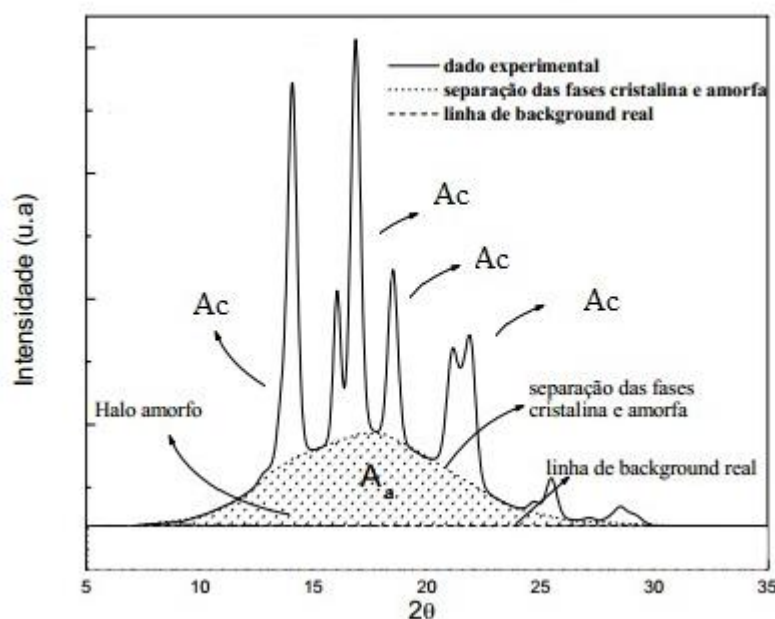


### 3.1.4 Determinação da cristalinidade por DRX

O ensaio por difração de raios-x (DRX) é uma técnica não destrutiva para caracterização de materiais muito antiga. Um feixe de raios-x incide sobre um material que absorve parte desse feixe e reflete a outra parte, os feixes espalhados sofrem interferência entre si e produzem um padrão de difração de acordo com seu ângulo de espalhamento, a combinação da intensidade dos feixes refletidos e difratados com os ângulos de incidência do feixe e de reflexão fornece informações das posições dos átomos no material (ROE, 1985).

O ensaio de DRX no universo dos polímeros é muito utilizado para mensurar a cristalinidade, o difratograma obtido no final do ensaio não destrutivo pode ser dividido em duas áreas distintas, uma relativa a cristalinidade e a outra ao halo amorfo. A figura 18 exemplifica como essas áreas são identificadas e como poderia ser obtido o grau de cristalinidade de um polipropileno isotático.

Figura 18 – Difratograma do polipropileno isotático.



Fonte: ROE (1985).

A região  $A_a$  representa a área referente a parte amorfa do polímero e a soma das regiões  $A_c$  representam a soma das áreas referentes a parte cristalina do polímero. O grau de cristalinidade (%C) em função das áreas citadas pode ser calculado a partir da equação 19. (AHRENS et al, 2008).

$$\%C = \frac{A_c}{A_c + A_a} \times 100 \quad (19)$$

### 3.1.5 Cristalinidade e as propriedades

O aumento da quantidade de cristais no polímero e conseqüentemente aumento na sua densidade promove um aumento do módulo elástico, da resistência ao escoamento e da dureza do polímero. Esse efeito é observado no polietileno e polipropileno, mas variações no procedimento de processamento ou pós-tratamento dos polímeros podem alterar essa relação direta entre cristalinidade e resistência mecânica. A tabela 1 exemplifica o aumento das propriedades de acordo com o aumento da densidade do polietileno causado pelo aumento da cristalinidade (CANEVAROLO JR, 2002).

**Tabela 1 – Propriedades mecânicas do polietileno com variação da cristalinidade.**

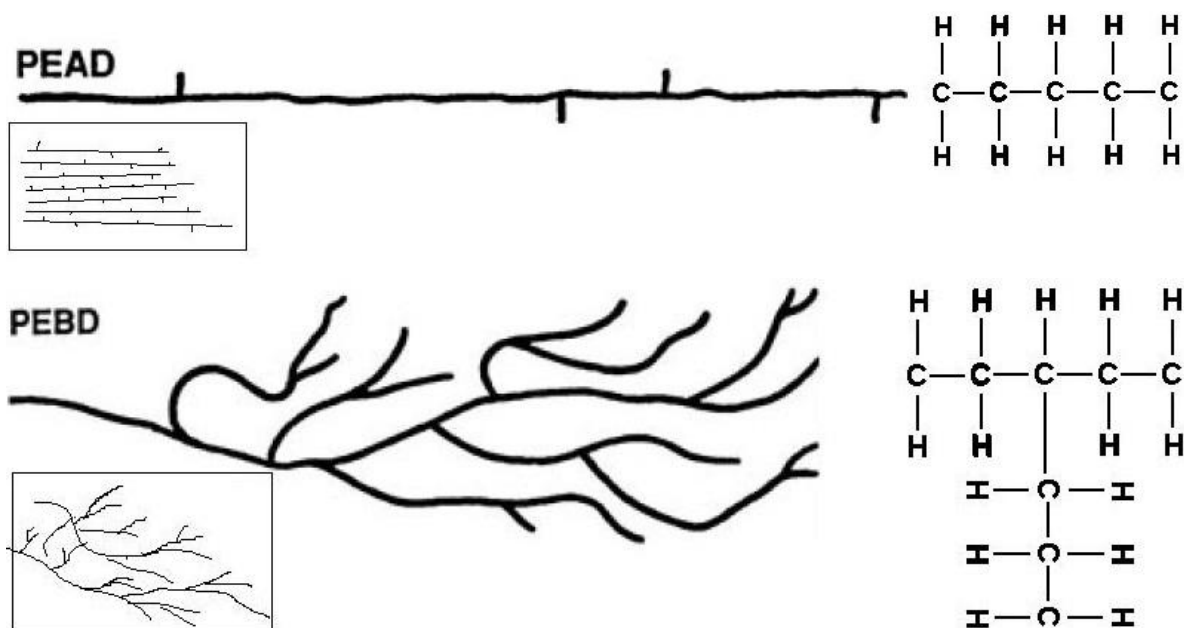
Propriedade	Tipo 1	Tipo 2	Tipo 3
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	0,910 – 0,925	0,926 – 0,940	0,941 – 0,965
Resistência à Tração (Mpa)	4,1 – 15,9	8,3 – 24,1	21,4 – 37,9
Módulo sob Flexão (Gpa)	0,05 – 0,41	0,41 – 0,73	0,69 – 1,8
Dureza, Rockwell D	41 – 48	50 – 60	60 – 70

Fonte: Canevarolo Jr (2002).

### 3.2 PEAD

Formado por monômeros de etileno o polietileno de alta densidade (PEAD) difere do polietileno de baixa densidade (PEBD) devido sua estrutura, como mostra a figura 19. O PEAD é altamente cristalino, pois em sua estrutura há um baixo teor de ramificações devido a sua polimerização, ele possui um grau de cristalinidade de até 90%, sua  $T_m$  é aproximadamente 132°C e sua densidade está em torno de 0,95 e 0,97 g/cm<sup>3</sup>, valor bem alto devido elevada cristalinidade (COUTINHO, 2003).

Figura 19 – Estrutura do PEAD e PEBD.



As propriedades do PEAD sofrem influência direta do teor de ramificações, da orientação da cadeia e massa molar.

O PEAD possui uma grande gama de aplicações como: confecção de baldes e bacias, bandejas para pintura, banheiras infantis, brinquedos, conta-gotas para bebidas, jarros d'água, potes para alimentos, assentos sanitários, bandejas, tampas para garrafas e potes, engradados, bóias para raias de piscina, caixas d'água, entre outros (CRUZ et al, 2008).

### 3.3 PP

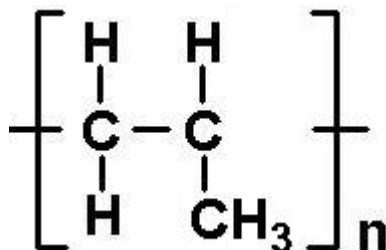
O polipropileno (PP) é um dos polímeros mais utilizados na indústria, com uma grande diversidade de aplicações. A indústria petroquímica fornece uma grande variedade de polipropilenos, PP homopolímero geralmente isotático podendo atingir um grau de cristalinidade em até 60%, PP copolímero heterofásico e randômico (NASCIMENTO, 2013).

Por meio do catalisador do tipo Ziegler-Natta o polipropileno isotático é o terceiro plástico mais importante em uma classificação por vendas, seu mero como mostra a figura 20, é semelhante ao polietileno pela diferença de um grupo metil no lugar de um hidrogênio. A presença do metil confere ao polipropileno aumento de temperatura de transição vítrea e da temperatura de fusão cristalina quando comparado ao polietileno, mas sua cristalinidade é

inferior do polietileno (SMITH; HASHEMI, 2010).

O PP possui grandes aplicações no mercado devido suas características de baixo custo, elevada resistência química, facilidade em moldagem, baixa absorção de umidade, entre outras. Pode-se citar o PP em aplicações como: tanques, embalagens, tubulações, filmes, brinquedos, entre outras (VILLANOVA, 2010).

Figura 20 – Estrutura do PP.



Fonte: Michaeli (1995).

## 4 METODOLOGIA

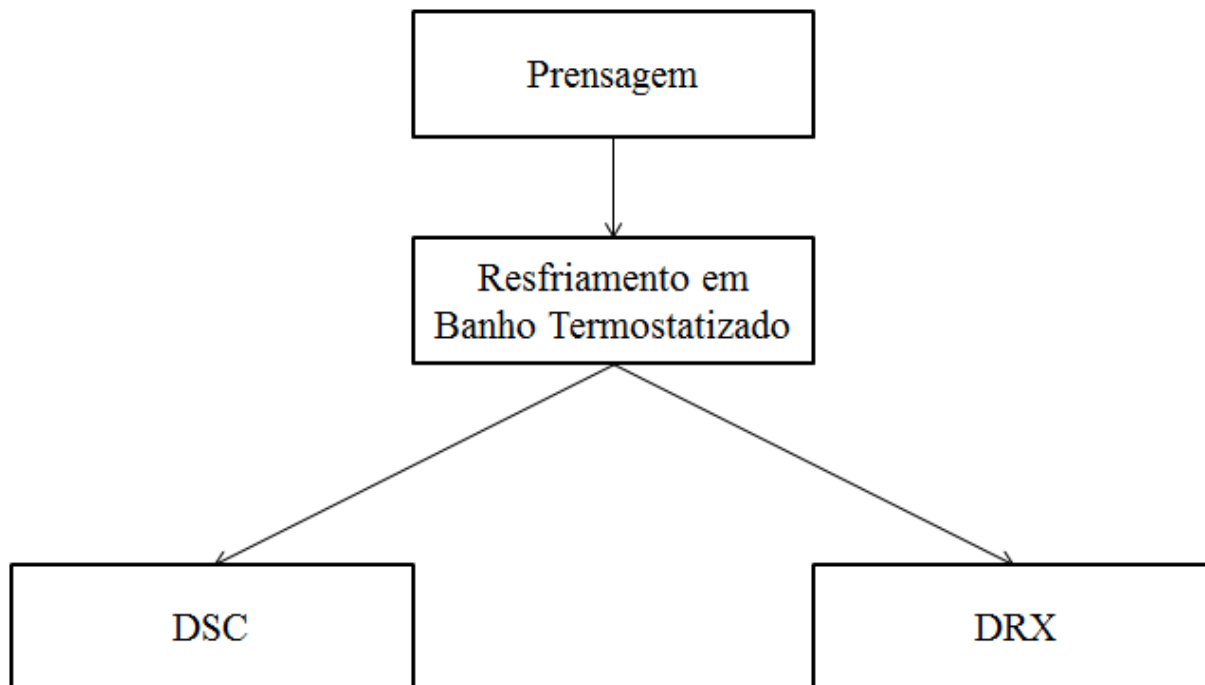
### 4.1 Materiais

No trabalho foram utilizados os polímeros PEAD e PP, filme de poliimida KAPTON e chapas metálicas para confecção das placas poliméricas.

### 4.2 Metodologia Geral

O processo de obtenção das amostras foi feito de acordo com a figura 21:

Figura 21 – Fluxograma do processamento das amostras.



Fonte: Próprio Autor.

#### 4.3 Prensagem

Para o processamento do PEAD a temperatura da prensa foi ajustada em 200°C. Após atingir a temperatura a prensa em que é adicionado um molde de placas 8x8cm contendo os pellets de PEAD e dois filmes de poliimida KAPTON, que atuou como desmoldante foi adicionado à prensa. A figura 22 ilustra o molde contendo as placas metálicas externas, os filmes desmoldantes e o polímero.

Figura 22 – Formato “sanduíche” do molde.



Fonte: Próprio Autor.

O polímero permaneceu inserido na prensa durante 20 minutos, sendo os 10 primeiros uma etapa de pré aquecimento, em que o polímero foi prensado em 1kgf, a que corresponde a uma pressão de 1532Pa. Os últimos 10 minutos foi o processo de prensagem final em que o polímero foi prensado sob uma força de 5kgf, ou 7661Pa. Na segunda etapa, além da diferença de pressão em relação a primeira etapa ocorreu também o processo de desgaseificação, em que a pressão foi retirada e recolocada em um pequeno intervalo de tempo para garantir a eliminação de bolhas durante o processamento. A desgaseificação ocorreu 05 vezes durante os 10 minutos da etapa final.

O processamento do PP seguiu da mesma forma, alterando apenas a temperatura da prensa para 230°C. Para cada polímero foram obtidos 03 placas de 8x8cm.

#### **4.4 Banho Termostatizado**

Apos sair da prensa o molde foi imerso em um banho termostatizado durante 30 minutos. As 03 placas de PEAD e PP foram submetidas às temperaturas de 0°C, 40°C e 80°C. Depois de 30 minutos as placas foram retiradas do banho termostatizado, desmoldadas, limpas e tiveram suas rebarbas retiradas.

#### **4.5 Ensaios de DSC e DRX**

A partir das placas moldadas foram obtidos 02 amostras para cada temperatura, mediante corte com estilete, as quais foram pesadas e encaminhadas para as análises de DSC e DRX. As massas das amostras estão dispostas na tabela 2.

**Tabela 2 - Amostras de PEAD e PP**

Polímero	Amostra 1	Amostra 2
PEAD (0°C)	8,1 mg	6,1mg
PEAD (40°C)	6,8 mg	5,9mg
PEAD (80°C)	8,6 mg	9,2mg
PP (0°C)	6,1mg	7,2mg
PP (40°C)	8,6mg	7,2mg
PP (80°C)	8,9mg	8,6mg

Fonte: Próprio Autor

As amostras de PEAD submetidas ao DSC foram sujeitas a um aquecimento de 28°C a 200°C sob uma atmosfera de nitrogênio a uma taxa de 10°C/min. Para o DRX as placas de PEAD foram sujeitas a uma varredura de  $2\theta$  de 05° a 80° em uma taxa de 2°/min. As amostras de PP submetidas ao DSC foram sujeitas a um aquecimento de 28°C a 220°C sob uma atmosfera de nitrogênio a uma taxa de 10°C/min. Os parâmetros de DRX são os mesmo para o PEAD.

O estudo dos resultados de DSC e DRX foram feitos por meio do Originlab ,como demonstrado no apêndice A, para configuração das curvas características de cada técnica e cálculos referentes à cristalinidade. Para os ensaios de DSC calculou-se a área do pico de fusão dos cristais e obteve-se a entalpia de fusão dos cristais dos polímeros para sua aplicação na equação 18. O  $\Delta H_{f100\%}$  do PEAD é 293J/g e o do PP é 177J/g (BIKIARIS; BOZZANO; FARAVELLI, 2003).

Para os ensaios de DRX calcularam-se as áreas referentes aos picos de cristalinidade e a área referente ao halo amorfo como foi demonstrado na figura 18. A cristalinidade foi calculada com o por meio da equação 19.

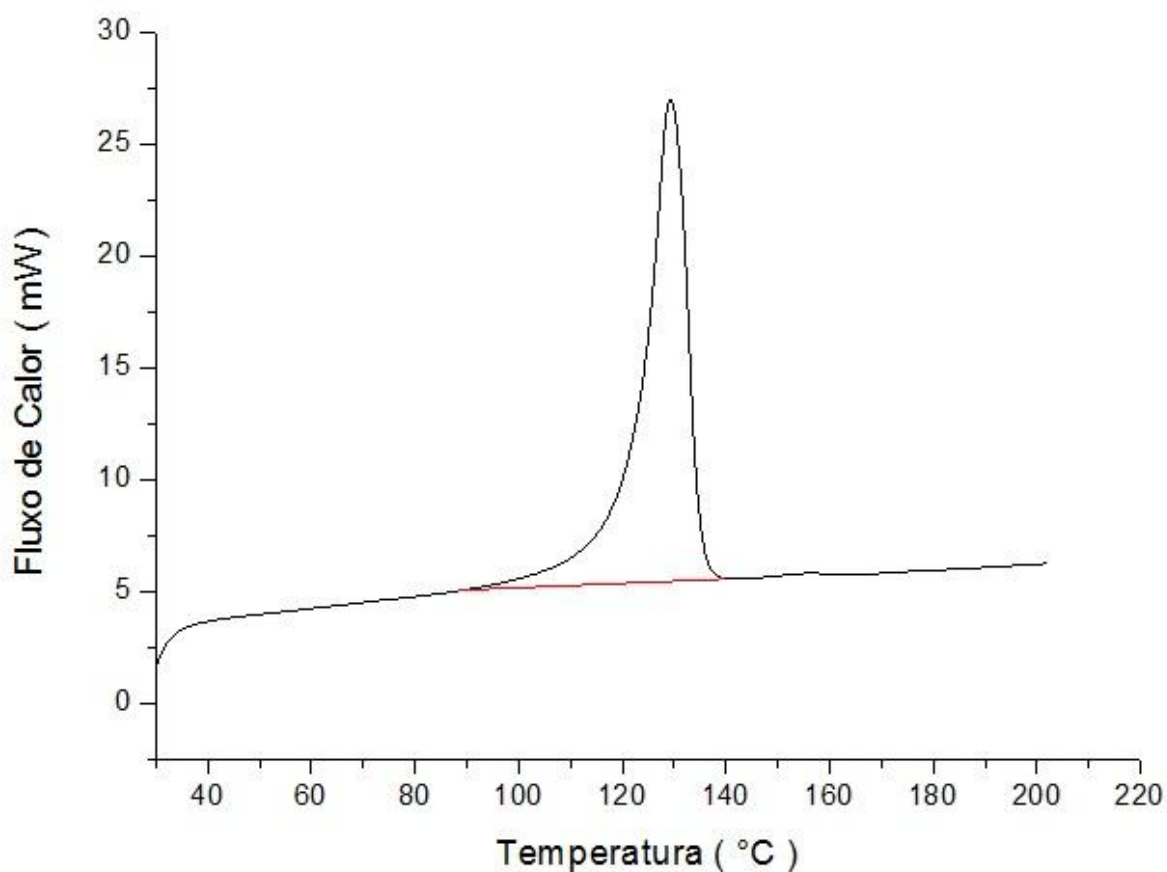
## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

O estudo dos resultados de DSC e DRX foram feitos por meio do Originlab para configuração das curvas características de cada técnica e cálculos referentes a cristalinidade.

### 5.1 Resultados PEAD

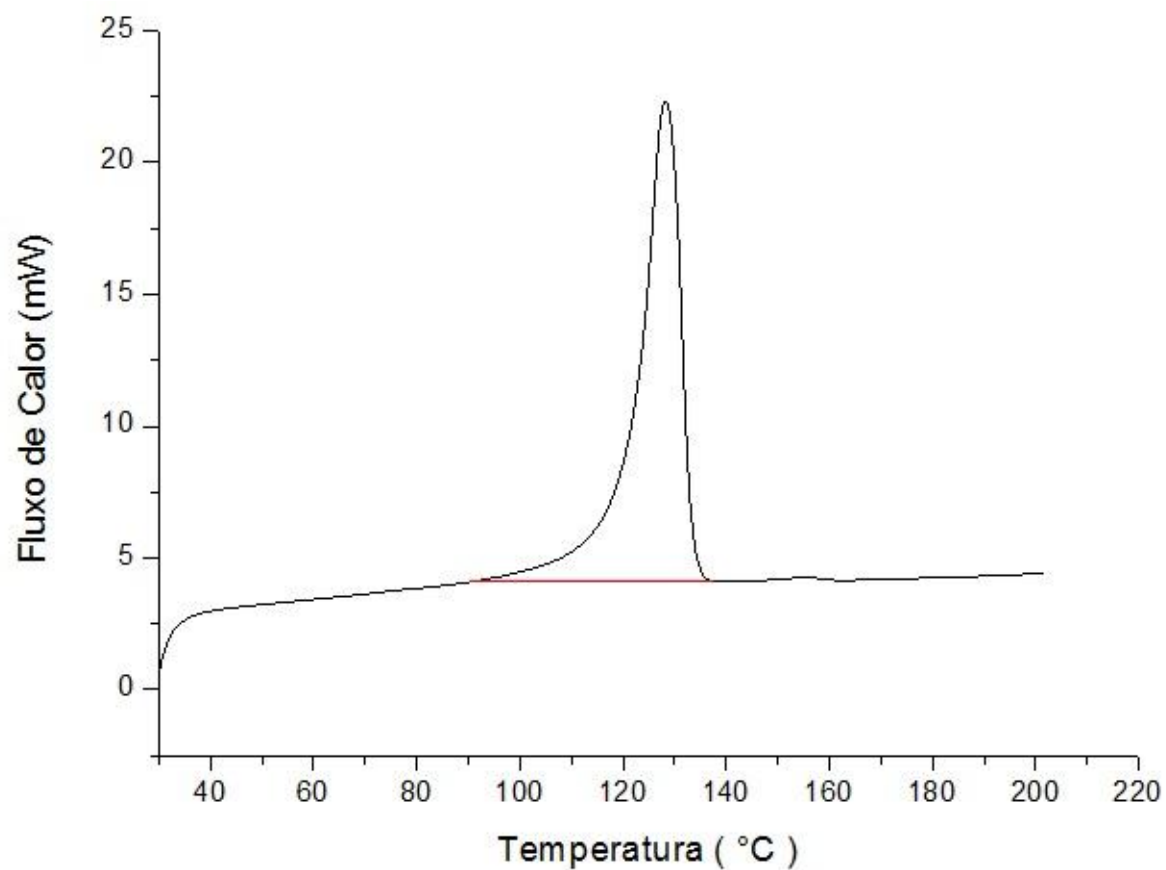
As figuras 23,24, 25, 26, 27 e 28 apresentam as curvas de DSC obtidas para as amostras 1 e 2 para as temperaturas de 0°C, 40°C e 80° respectivamente.

Figura 23 – DSC da amostra 1 de PEAD resfriada a 0°C.



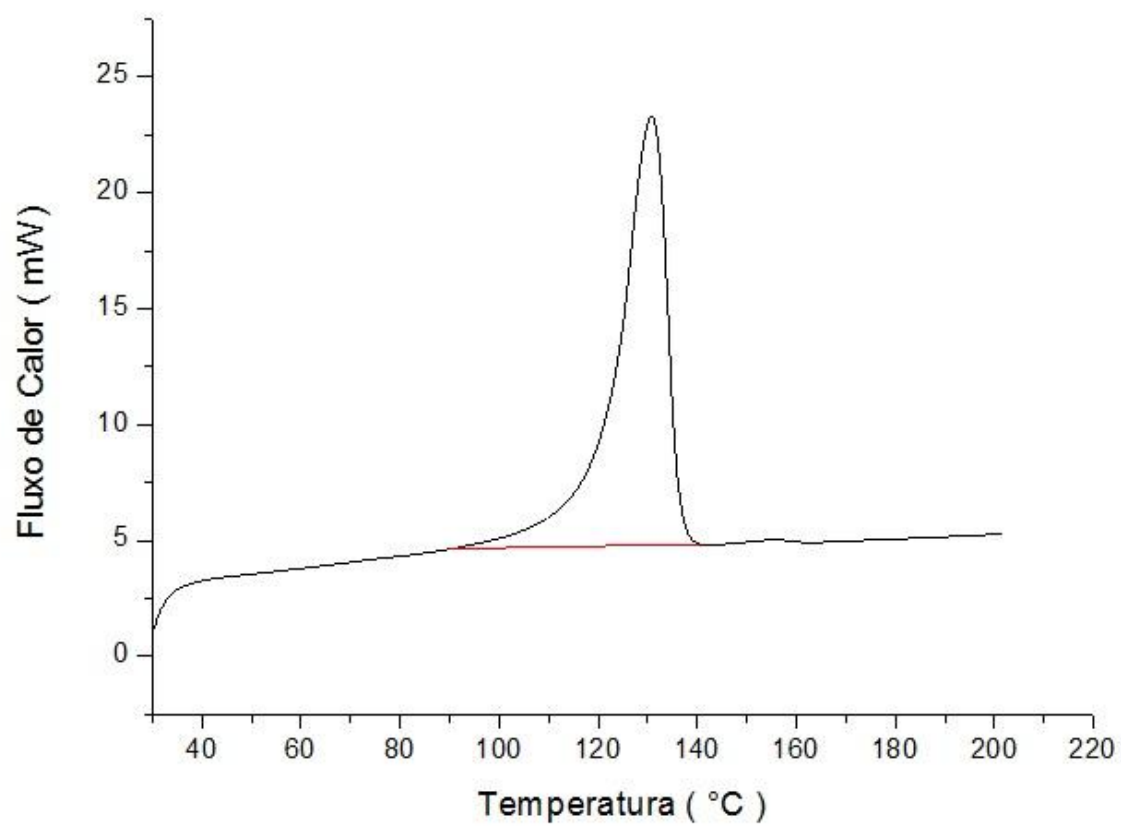
Fonte: Próprio Autor.



**Figura 24 – DSC da amostra 2 de PEAD resfriada a 0°C.**

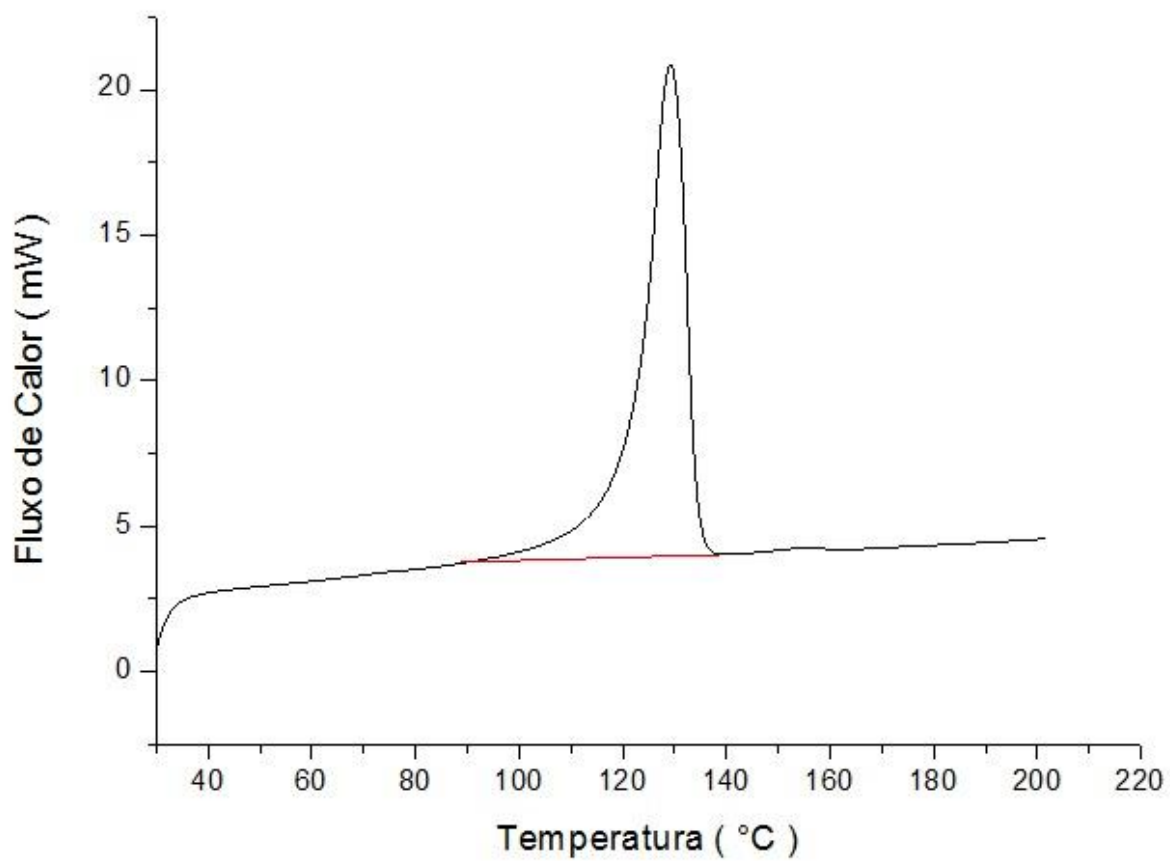
Fonte: Próprio Autor.

Figura 25 – DSC da amostra 1 de PEAD resfriada a 40°C



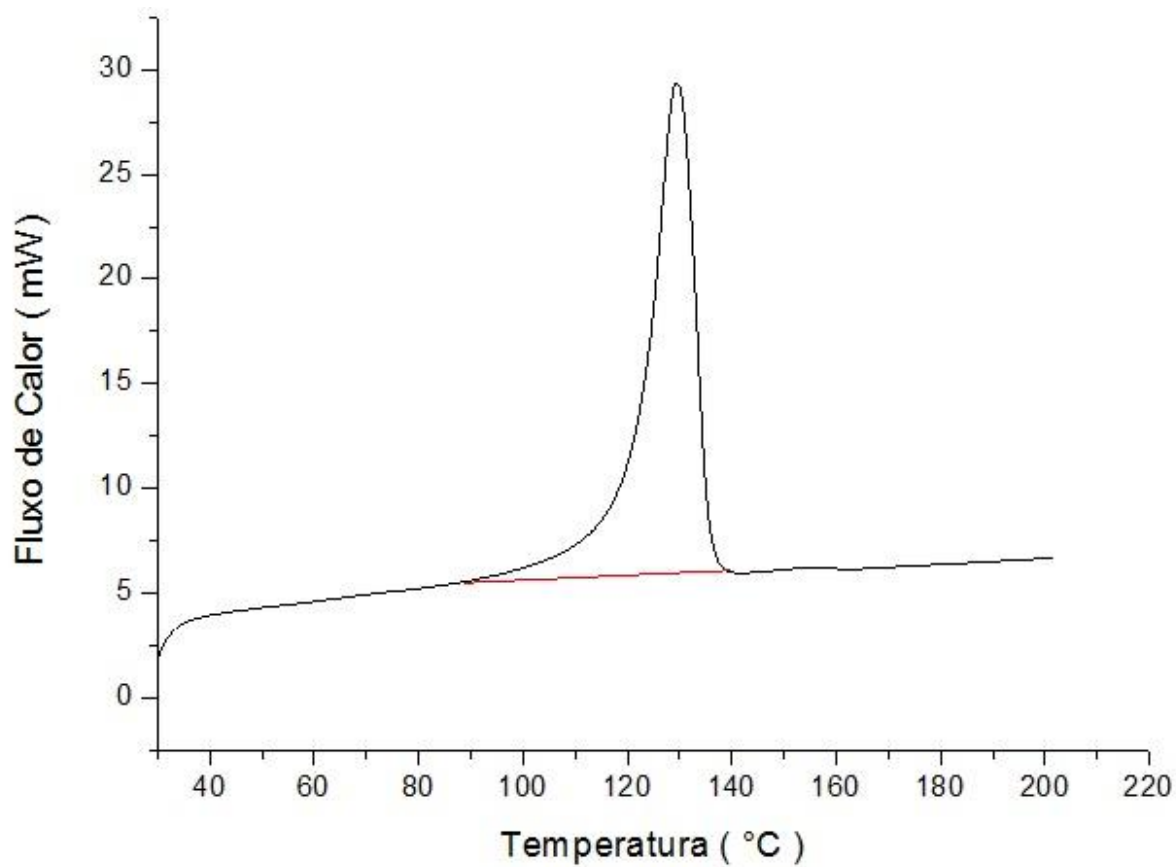
Fonte: Próprio Autor.

Figura 26 – DSC da amostra 2 de PEAD resfriada a 40°C



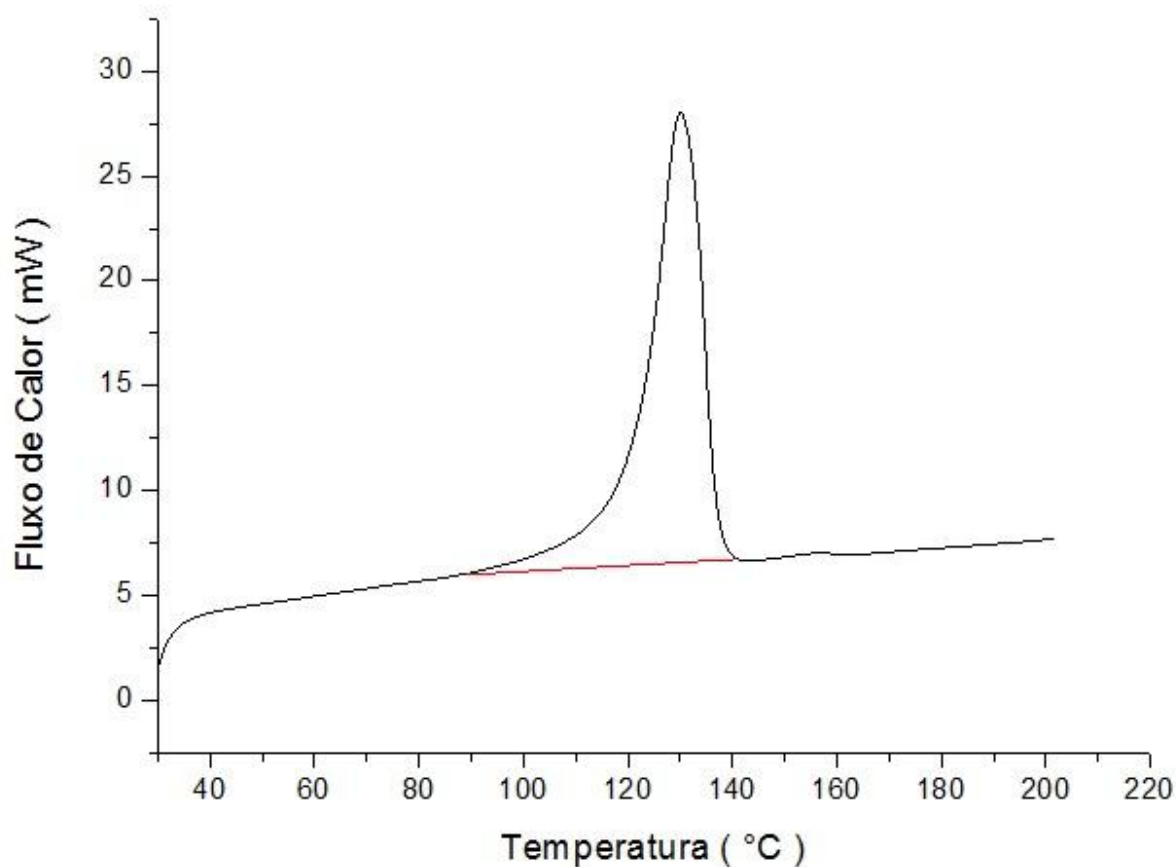
Fonte: Próprio Autor.

Figura 27 – DSC da amostra 1 de PEAD resfriada a 80°C



Fonte: Próprio Autor.

**Figura 28 – DSC da amostra 2 de PEAD resfriada a 80°C**



Fonte: Próprio Autor.

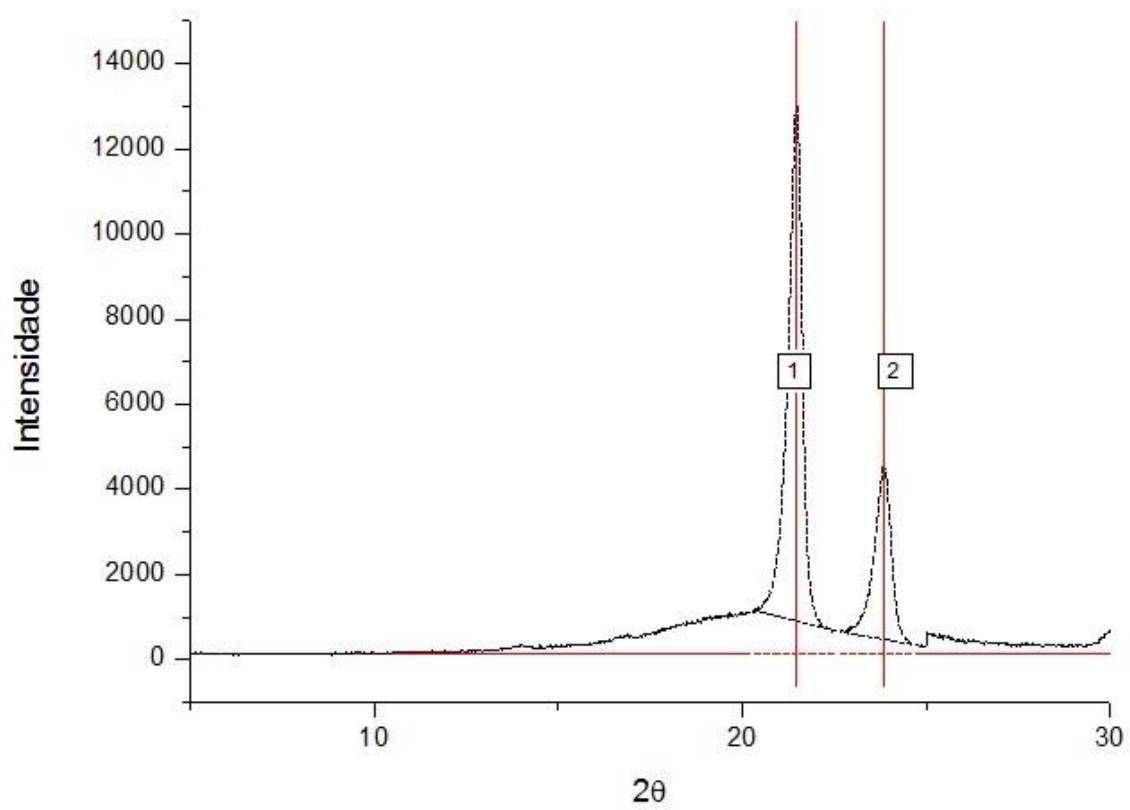
Com o auxílio do OriginLab e utilizando a equação 18 o grau de cristalinidade das amostras foram calculados como mostrado na tabela 3.

**Tabela 3 – Cristalinidade do PEAD via DSC.**

Amostras/Temperatura de resfriamento	$\Delta H_f$ medido (J/g)	Grau de cristalinidade (%)
Amostra 1 – 0°C	161,81	55,22
Amostra 2 – 0°C	176,76	60,32
Amostra 1 – 40°C	193,10	65,90
Amostra 2 – 40°C	184,22	62,87
Amostra 1 – 80°C	180,25	61,51
Amostra 2 – 80°C	170,26	58,10

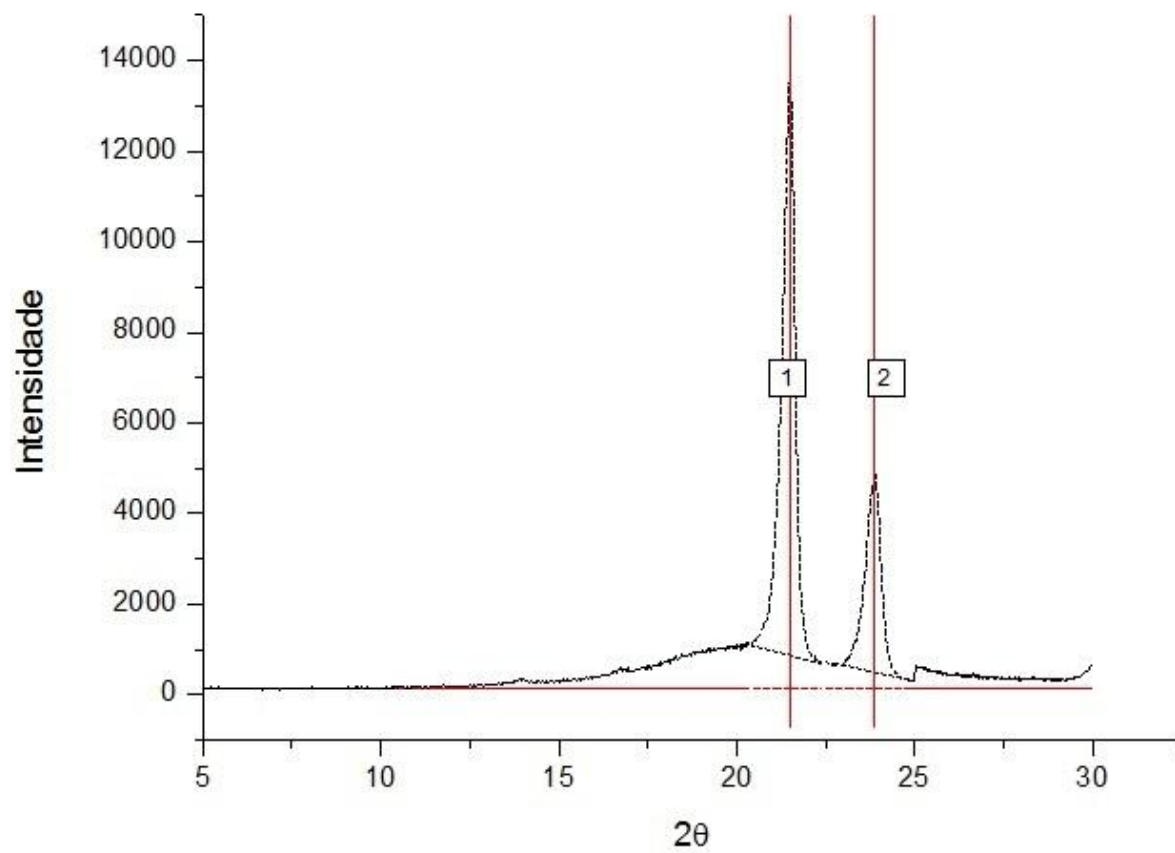
As figuras 29, 30 e 31 demonstram os resultados obtidos por DRX para as placas de PEAD a 0°C, 40° e 80°, respectivamente.

Figura 29 – DRX de PEAD resfriadas a 0°C.



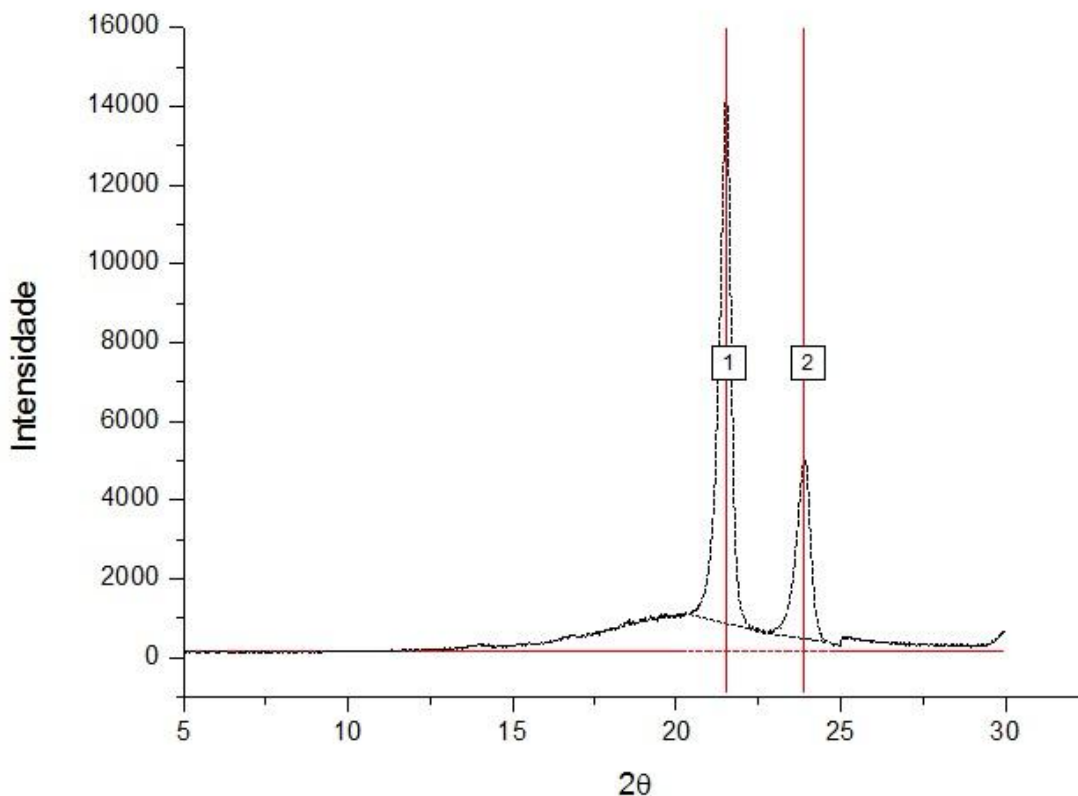
Fonte: Próprio Autor.

Figura 30 – DRX de PEAD resfriadas a 40°C.



Fonte: Próprio Autor.

Figura 31 – DRX de PEAD resfriadas a 80°C.



Fonte: Próprio Autor.

Com o auxílio do OriginLab e utilizando a equação 19 o grau de cristalinidade das placas foram calculados como mostrado na tabela 4.

Tabela 4 – Cristalinidade do PEAD via DRX.

Temperatura (°C)	Área cristalina	Área amorfa	Grau de cristalinidade (%)
0	7849,84	7226,36	52,06
40	8247,78	6906,43	54,42
80	8035,22	6894,66	53,81

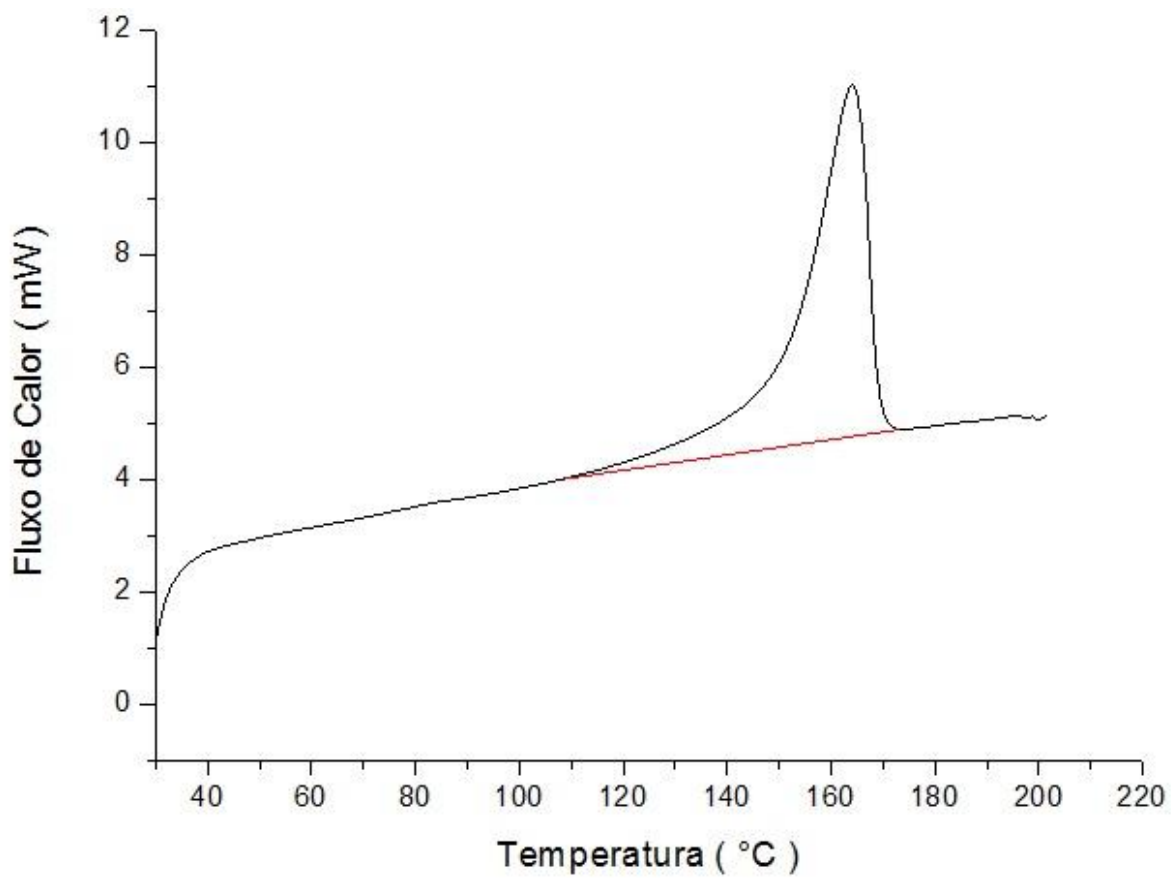
Fonte: Próprio Autor

## 5.2 Resultados PP

As figuras 32, 33, 34, 35, 36 e 37 apresentam as curvas as curvas obtidas por DSC para as amostras 1 e 2 para as temperaturas de 0°C, 40°C e 80° respectivamente.

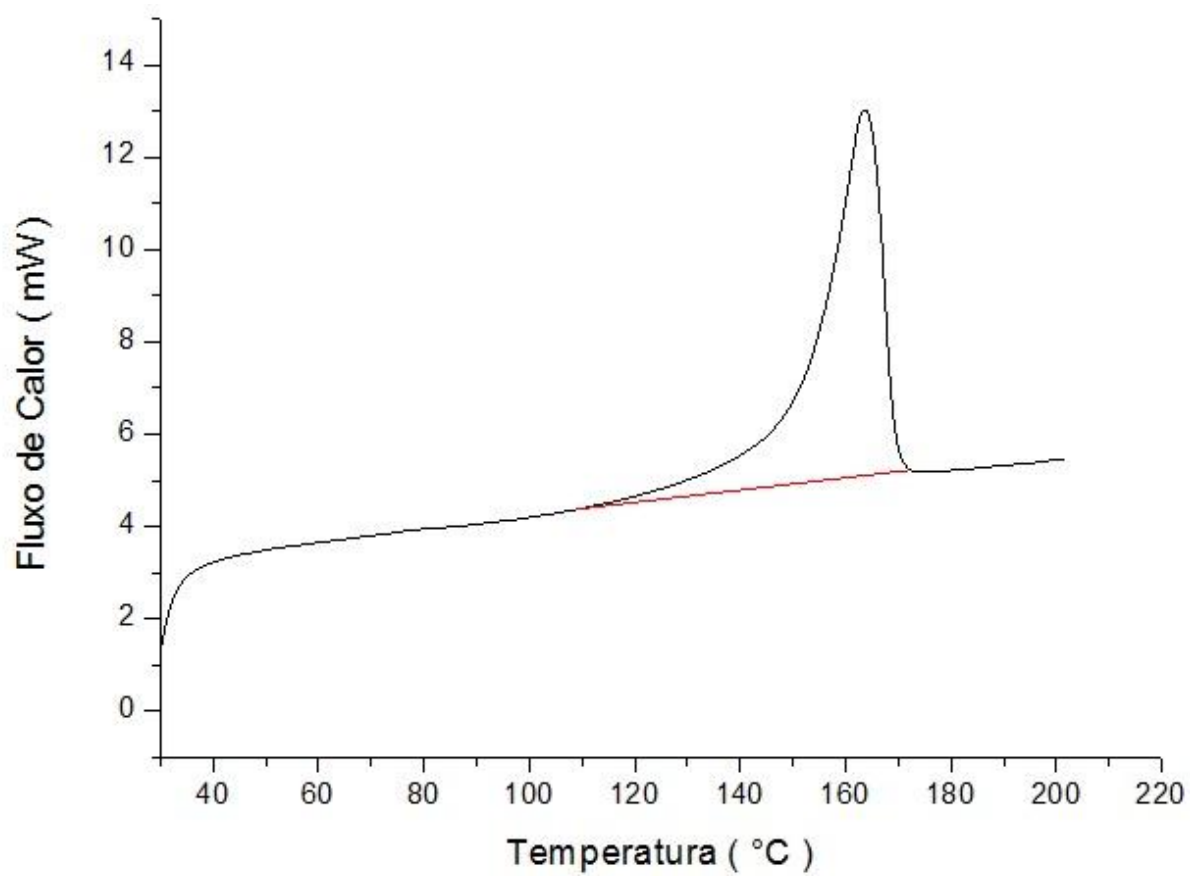


Figura 32 – DSC da amostra 1 de PP resfriada a 0°C.



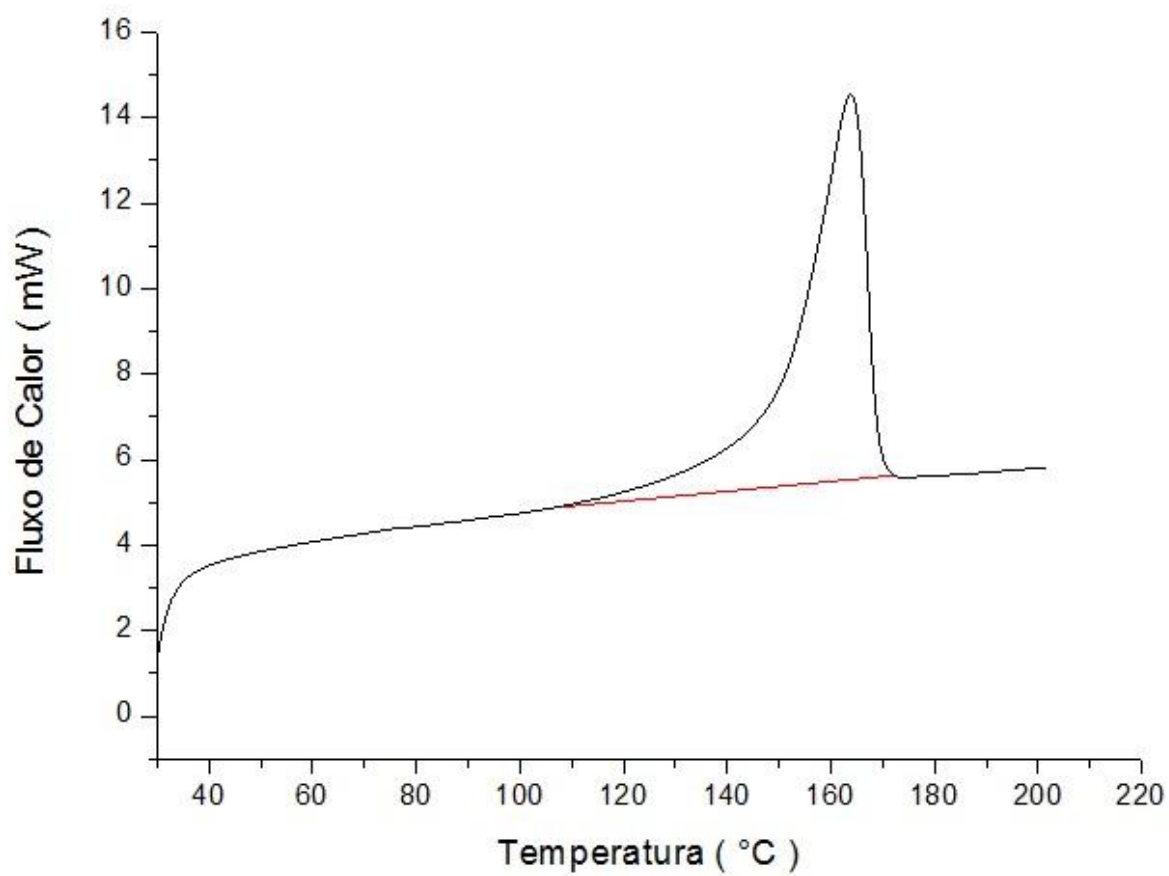
Fonte: Próprio Autor.

Figura 33 – DSC da amostra 2 de PP resfriada a 0°C.



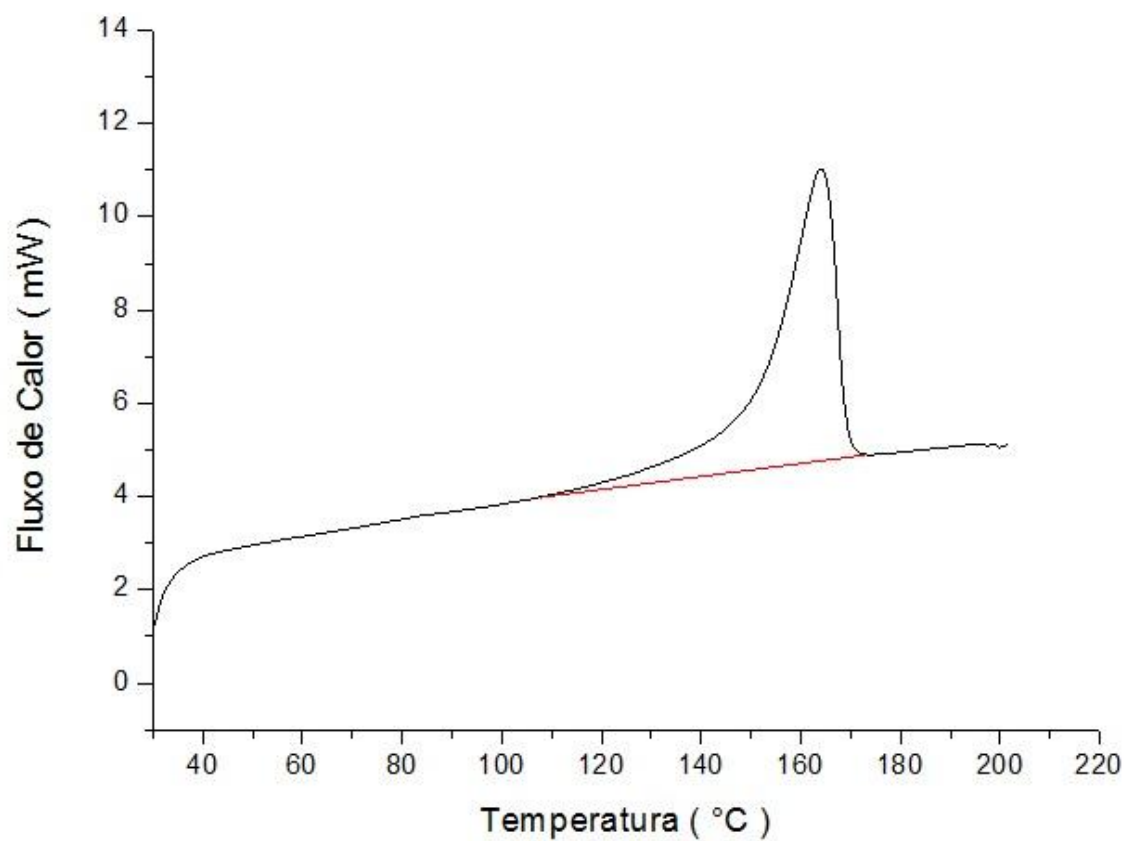
Fonte: Próprio Autor.

Figura 34 – DSC da amostra 1 de PP resfriada a 40°C



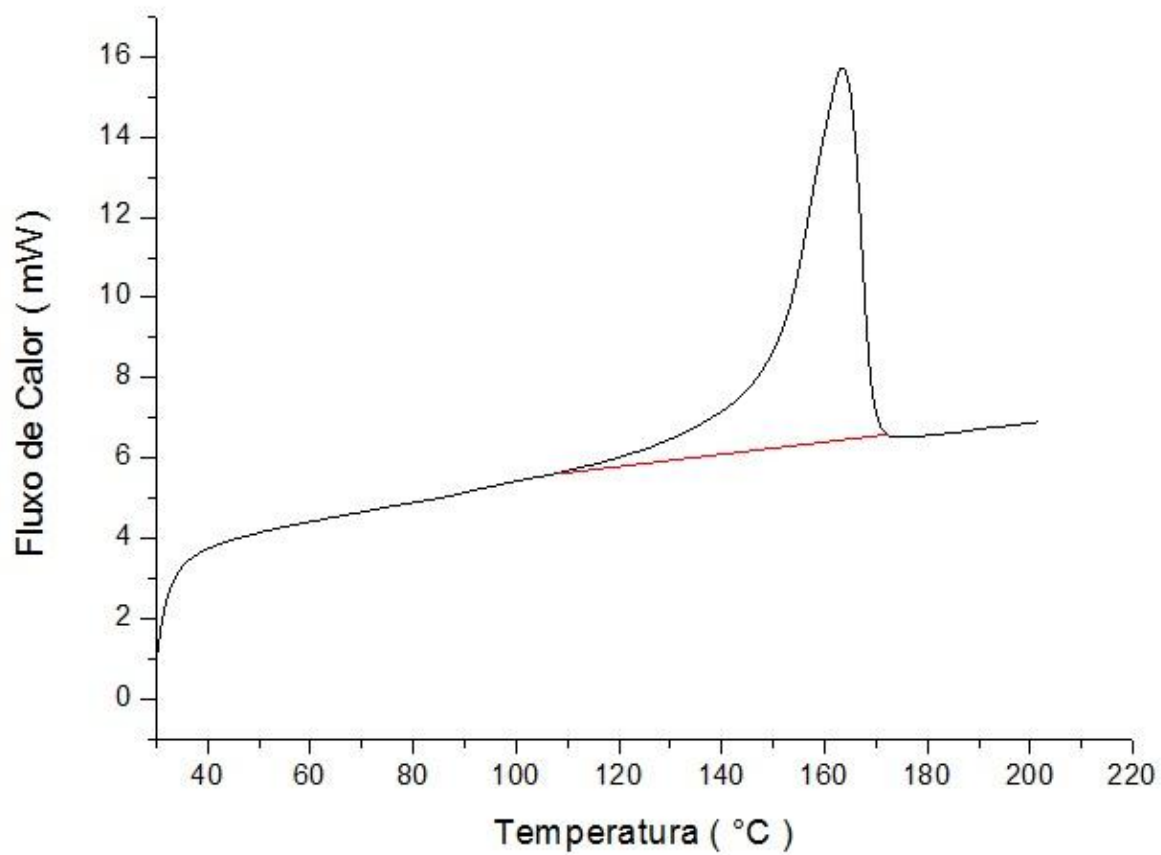
Fonte: Próprio Autor.

Figura 35 – DSC da amostra 2 de PP resfriada a 40°C



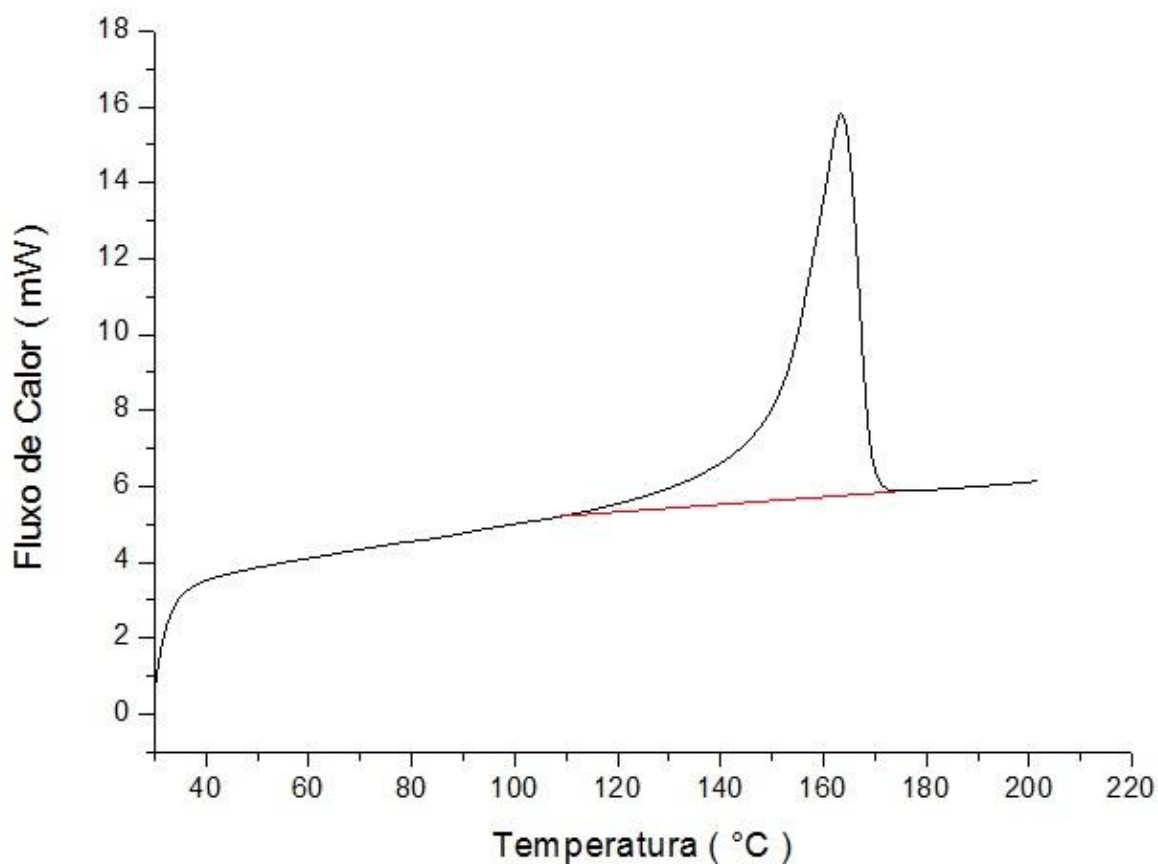
Fonte: Próprio Autor.

Figura 36 – DSC da amostra 1 de PP resfriada a 80°C



Fonte: Próprio Autor.

Figura 37 – DSC da amostra 1 de PP resfriada a 80°C



Fonte: Próprio Autor.

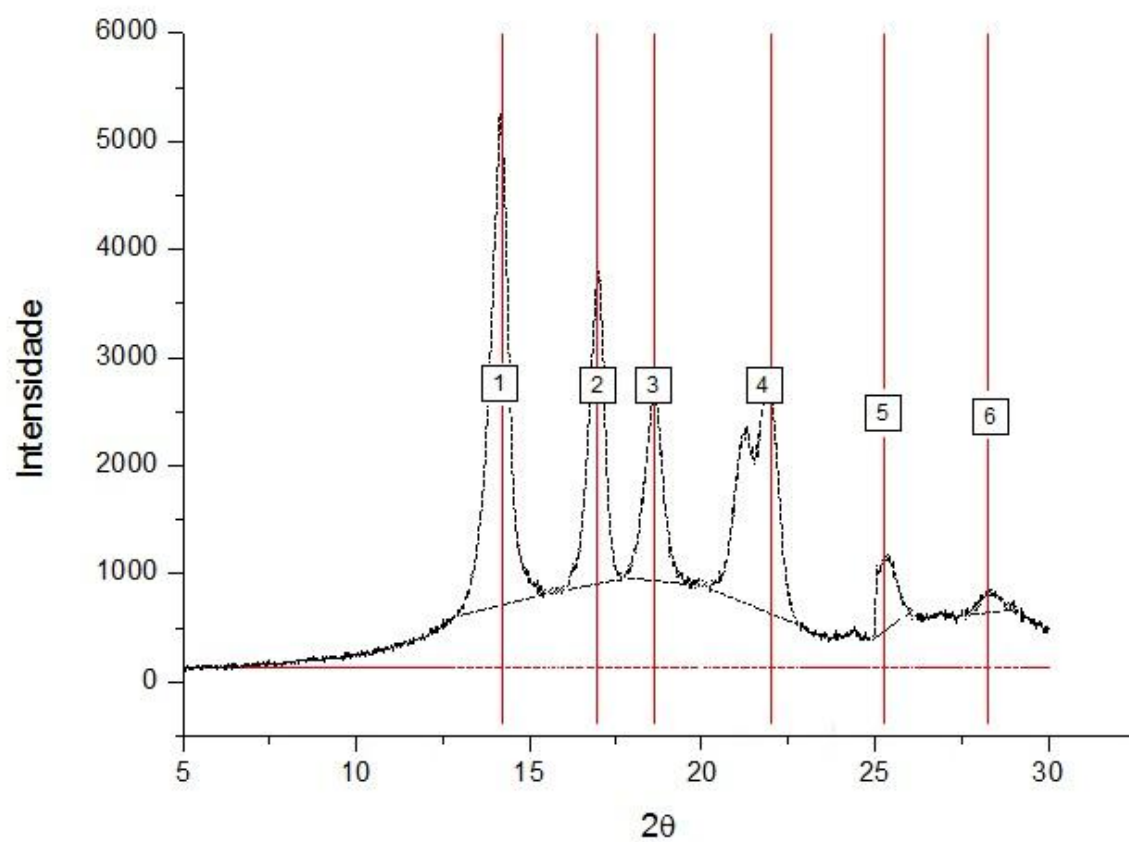
Com o auxílio do OriginLab e utilizando a equação 18 o grau de cristalinidade das amostras foram calculados como mostrado na tabela 3.

Tabela 5 – Cristalinidade do PP via DSC.

Amostras/Temperatura de resfriamento	$\Delta H_f$ medido (J/g)	Grau de cristalinidade (%)
Amostra 1 – 0°C	88,01	49,72
Amostra 2 – 0°C	92,87	52,46
Amostra 1 – 40°C	93,02	52,55
Amostra 2 – 40°C	97,42	55,03
Amostra 1 – 80°C	95,24	53,80
Amostra 2 – 80°C	97,96	53,34

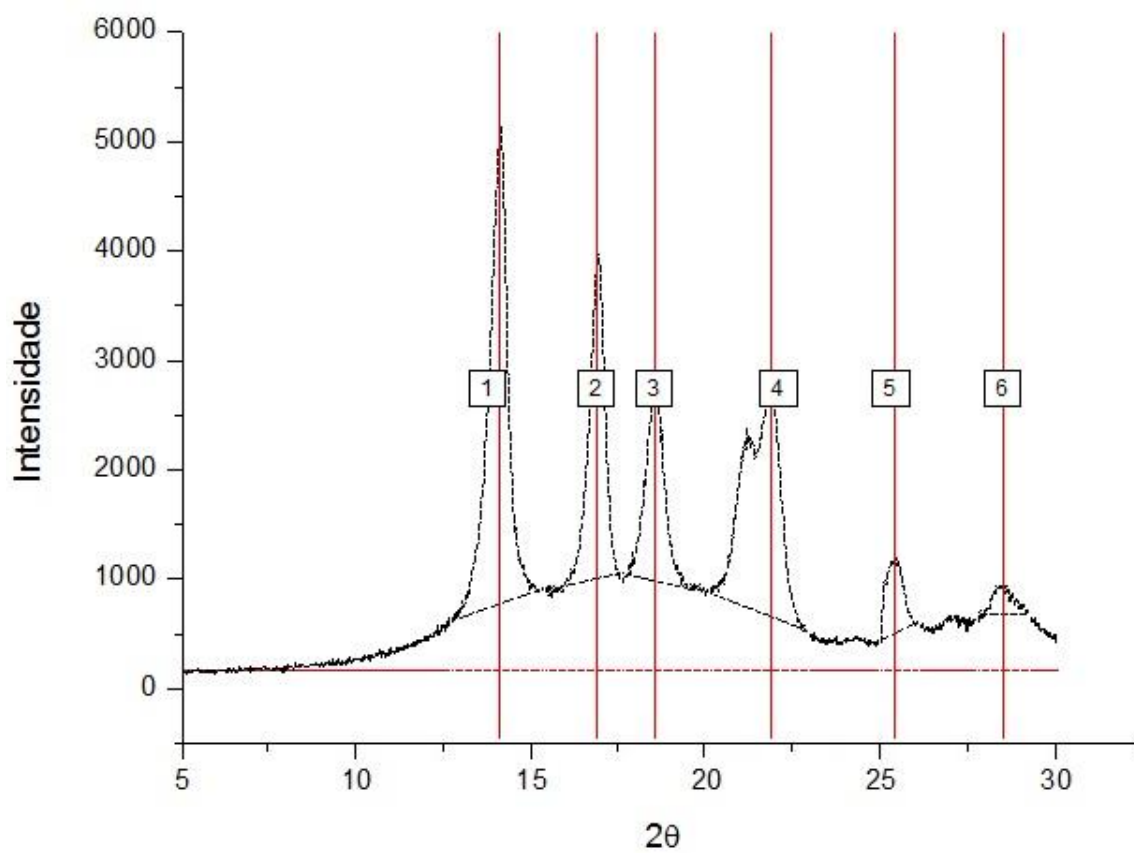
As figuras 35, 36 e 37 demonstram os resultados obtidos por meio do DRX para as amostras de PP a 0°C, 40° e 80°, respectivamente.

Figura 38 – DRX de PP resfriada a 0°C



Fonte: Próprio Autor.

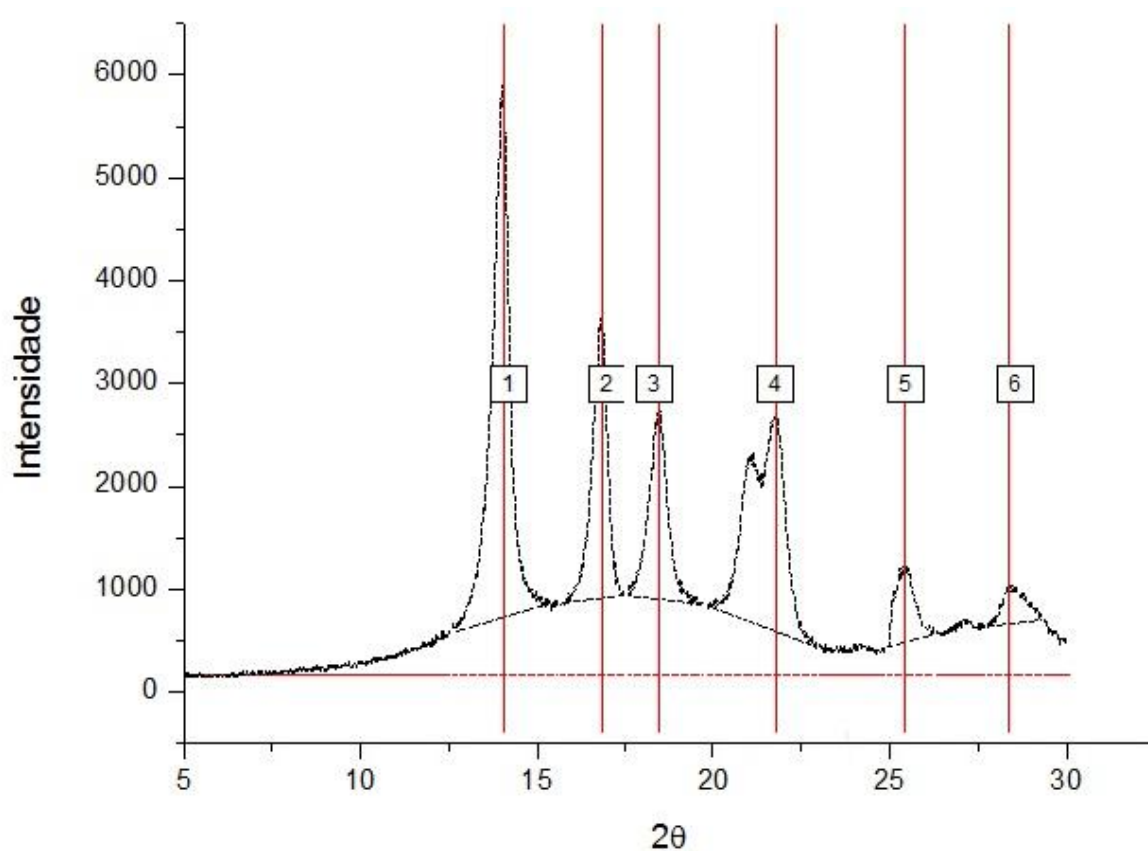
Figura 39 – DRX de PP resfriada a 40°C



Fonte: Próprio Autor.



Figura 40 – DRX de PP resfriada a 80°C



Fonte: Próprio Autor.

Com o auxílio do OriginLab e utilizando a equação 19 o grau de cristalinidade das placas foram calculados como mostrado na tabela 4.

Tabela 6 – Cristalinidade do PP via DRX.

Temperatura (°C)	Área cristalina	Área amorfa	Grau de cristalinidade (%)
0	8752,75	10226,03	46,11
40	8974,88	10124,46	46,99
80	9005,85	10208,17	46,87

Fonte: Próprio Autor

### 5.3 Discussões dos Resultados

A cristalinidade obtida para o PEAD e PP estão em uma faixa abaixo do esperado, mas dentro do limite de até 90% para o PEAD e 70% para o PP (COUTINHO, 2003). A alta facilidade de cristalização desses polímeros não permitiu uma discrepância grande entre a cristalinidade obtida para as três temperaturas. Esse resultado é esperado devido à alta regularidade das cadeias de PEAD e PP, facilitando o encaixe dos segmentos moleculares na formação dos cristais.

Os resultados demonstraram para o PEAD quando analisado via DSC que o maior grau de cristalinidade foi obtido nas amostras resfriadas à temperatura de 40°C no qual a amostra 1 obteve 65,90% de cristalinidade, o menor grau de cristalinidade foi obtido na temperatura de 0°C no qual a amostra 1 obteve 55,22% de cristalinidade. Quando analisado por DRX a temperatura que obteve um maior grau de cristalinidade para o PEAD foi a 40°C com 54,42%, o menor grau de cristalinidade também foi obtido na temperatura de 0°C com 52,06%. As cristalinidades obtidas nos ensaios de DSC foram sempre maiores quando comparadas aquelas obtidas por DRX chegando até 11,48 pontos percentuais de diferença. Quando comparado os valores na mesma técnica foi verificado que a variação dos valores de cristalinidade por DSC é superior a variação por DRX, isso ocorre pelo número de amostragem maior e pelo fato do DSC ser um ensaio pontual já o DRX foi um ensaio realizado em uma placa 8x8cm.

Os resultados demonstraram para o PP quando analisado via DSC que o maior grau de cristalinidade foi obtido na amostra resfriada à temperatura de 40°C no qual a amostra 2 obteve maior grau de cristalinidade de 55,03%, o menor grau de cristalinidade foi obtido na temperatura de 0°C no qual a amostra 1 obteve 49,72% de cristalinidade. Quando analisado por DRX a temperatura que obteve um maior grau de cristalinidade foi a de 40°C com 46,99%, o menor grau de cristalinidade foi encontrado na temperatura de 0°C com 46,11%. É importante ressaltar que assim como para o PEAD os valores encontrados de cristalinidade no ensaio de DRX são muito próximos, no caso do PP o maior valor de cristalinidade e o menor se diferenciam por 0,88 pontos percentuais.

Os resultados demonstram que a temperatura mais adequada para obter um maior grau de cristalinidade é 40°C, isso é devido ao favorecimento energético nessa temperatura, como visto na equação 6 o raio crítico é inversamente proporcional ao super-resfriamento ( $\Delta T$ ), dessa forma temperaturas mais baixas de cristalização aumentam o super-resfriamento e

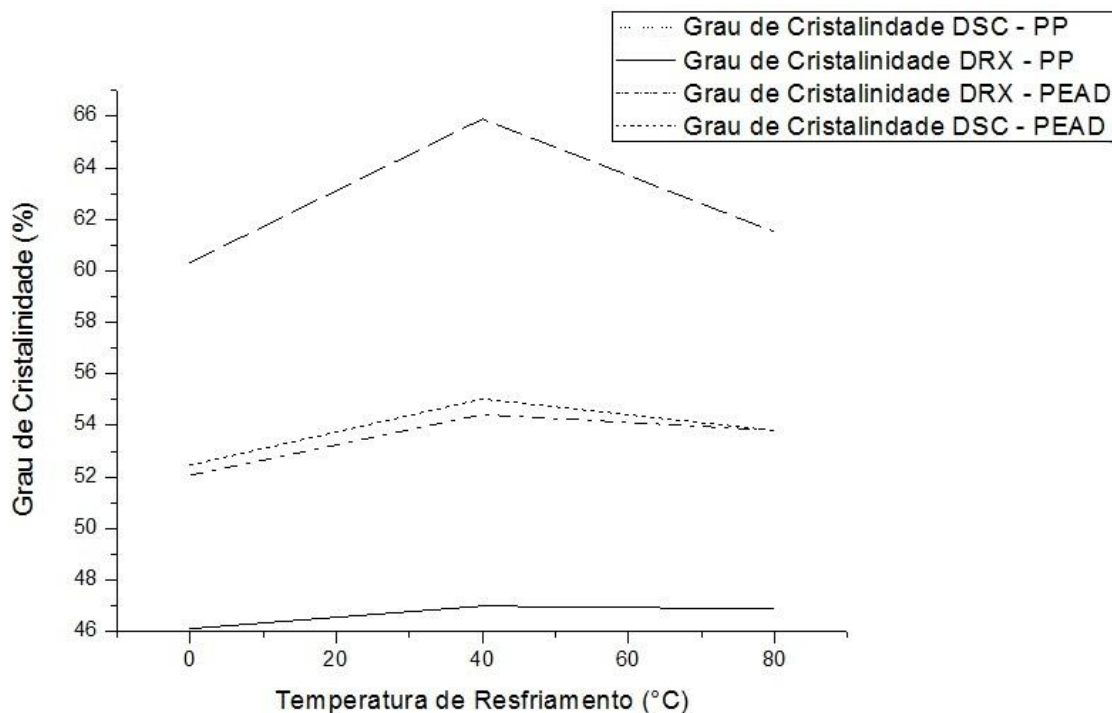
diminuem o valor do raio crítico facilitando a formação de núcleos e a probabilidade de formação de cristais (MUTHUKUMAR, 2004). Analisando o super-resfriamento os polímeros deveriam obter um grau de cristalinidade maior a 0°C do que a 40°C, porém quando eles são submetidos a um resfriamento muito brusco os polímeros não conseguem arranjar suas cadeias de forma a gerar cristais, suprimindo sua cristalinidade (AKCELRUD, 2007). O polímero precisa de um tempo inicial para formação dos núcleos para ocorrer à união desses núcleos e formação dos cristais (SPERLING, 2006). Para alguns polímeros como o poli(tereftalato de etileno) um resfriamento brusco pode inibir por completo sua capacidade de cristalização, isso não ocorre para o PEAD e o PP devido que 0°C é um valor de temperatura superior de sua T<sub>g</sub> conferindo mobilidade suficiente as cadeias para que mesmo em um resfriamento brusco ocorra a cristalização (JOSHI, 2004; AKCELRUD, 2007).

Os polímeros cristalizados a 0°C em todos os casos obtiveram o menor teor de cristalinidade, demonstrando a importância da cinética durante o processo de cristalização, pois até mesmo polímeros muito regulares como o PEAD e o PP podem ter uma redução da sua cristalinidade quando sua cinética de cristalização não está energeticamente favorável. Como descrito na seção 2.1.2 a velocidade de resfriamento para cristalização influencia diretamente parâmetros de crescimento e nucleação de cristais tornando para o PEAD e PP o fator velocidade de resfriamento como determinante para a 0°C os polímeros obterem o menor grau de cristalinidade entre as três temperaturas.

### **5.3.1 DSC x DRX**

Comparando as técnicas para obtenção da cristalinidade em uma mesma temperatura para o mesmo polímero existe uma diferença significativa na cristalinidade obtida no qual a cristalinidade sempre se mostra superior no ensaio via DSC tanto para o PEAD como para o PP como mostra a figura 41, isso pode ocorrer devido o DSC ser realizado em uma amostra pontual retirada da placa principal na qual foi feito o ensaio de DRX. As diferenças de cristalinidade entre as técnicas também podem ser atribuídas à natureza desigual dos equipamentos que levam em consideração diferentes grandezas físicas e ao fato do cálculo de cristalinidade por DRX está sujeito a mais erros do que por DSC porque o DRX depende de dois parâmetros ou mais definidos pelo operador, como a determinação da linha de base e a determinação da área de difração cristalina. Enquanto o DSC só depende de um parâmetro, a determinação da linha de base para o pico energético (FREITAS, 2014).

Figura 41 – Grau de Cristalinidade do PEAD e PP por meio das técnicas de DSC e DRX



Fonte: Próprio Autor

## 6 CONCLUSÃO

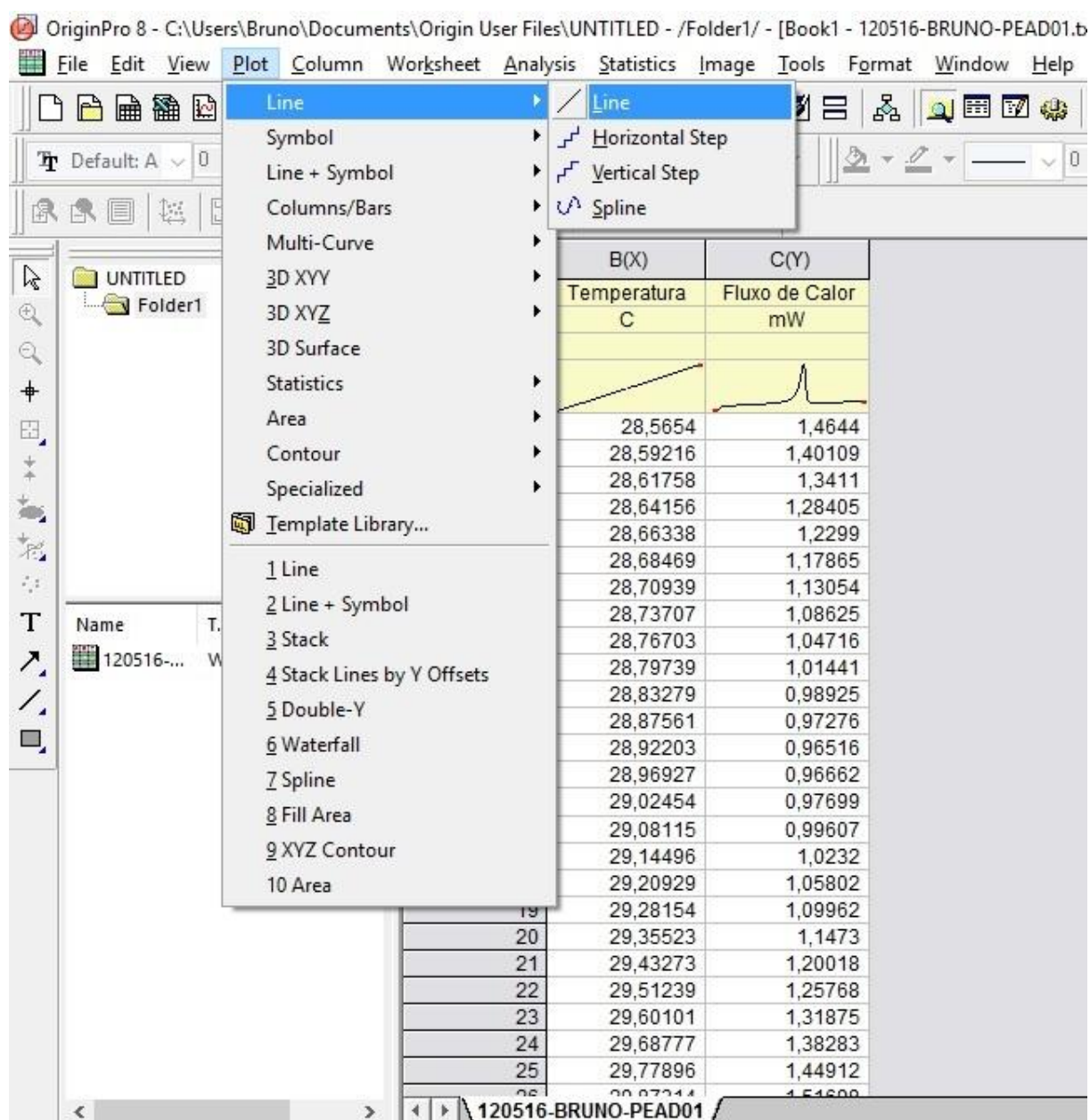
O trabalho concluiu seu objetivo de verificar a cristalinidade via DSC e DRX do PEAD e PP em temperaturas de resfriamento diferentes, analisando a influência da temperatura na cristalinidade dos polímeros e as diferenças obtidas na cristalinidade por cada método. O trabalho demonstra como a cristalinidade do PP e PEAD se manifestam ao alterar o seu resfriamento, incluindo conceitos de nucleação, super-resfriamento e cinética de cristalização que são parâmetros fundamentais para determinarem a cristalinidade final obtida por esses polímeros. O PP e o PEAD foram resfriados a três temperaturas diferentes, 0°C, 40°C e 80°C, obtendo graus de cristalinidade diferentes de acordo com técnicas de caracterização diferentes, DSC e DRX. A temperatura de resfriamento para ambos os polímeros que obteve o maior grau de cristalinidade foi a 40°C, como discutido nos resultados. As temperaturas de 0° e 80° para ambos os polímeros apesar de obterem graus de cristalinidade inferiores esses valores correspondem a um alto grau de cristalinidade. O trabalho também explica o método no qual essa cristalinidade é obtida após a caracterização dos polímeros, sendo então resultados aproximados já que existe uma influência do operador nos resultados tanto no manuseio de softwares como no processamento dos polímeros. Atualmente, alguns

equipamentos já fornecerem essa cristalinidade de maneira direta após o ensaio, visando retirar erros devido ao operador. Nessa área necessita-se de maiores estudos em parâmetros de correção para que a cristalinidade entre as duas técnicas sejam iguais para o mesmo polímero em uma mesma temperatura de resfriamento.

## 7 APÊNDICE A

Os dados nos ensaios de DSC e DRX foram obtidos com o auxílio do software OriginLab. Para formar os gráficos de DSC e DRX os dados obtidos pelo laboratório de caracterização do CEFET-MG são importados para o programa no qual são gerados duas colunas e o operador insere a opção de plotar esses dados em forma de gráfico como demonstra a figura 42.

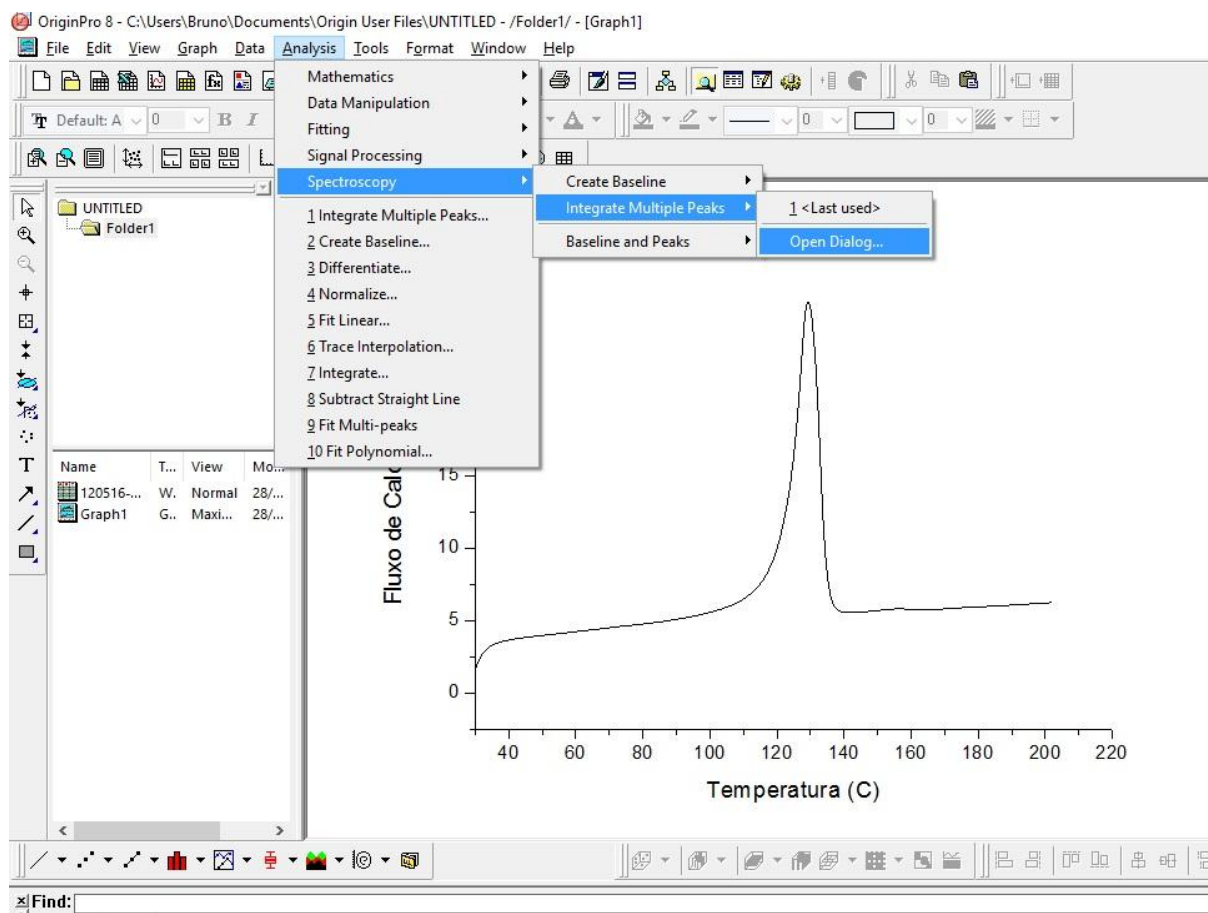
**Figura 42 – Dados plotados no OriginLab.**



Fonte: Próprio Autor

Após a obtenção do gráfico é necessário definir os limites do pico de fusão através de uma linha de base e calcular sua área, para isso o software disponibiliza de um recurso chamado *Integrate Multiple Peaks* no qual é possível realizar essas duas etapas, a figura 43 demonstra esse processo.

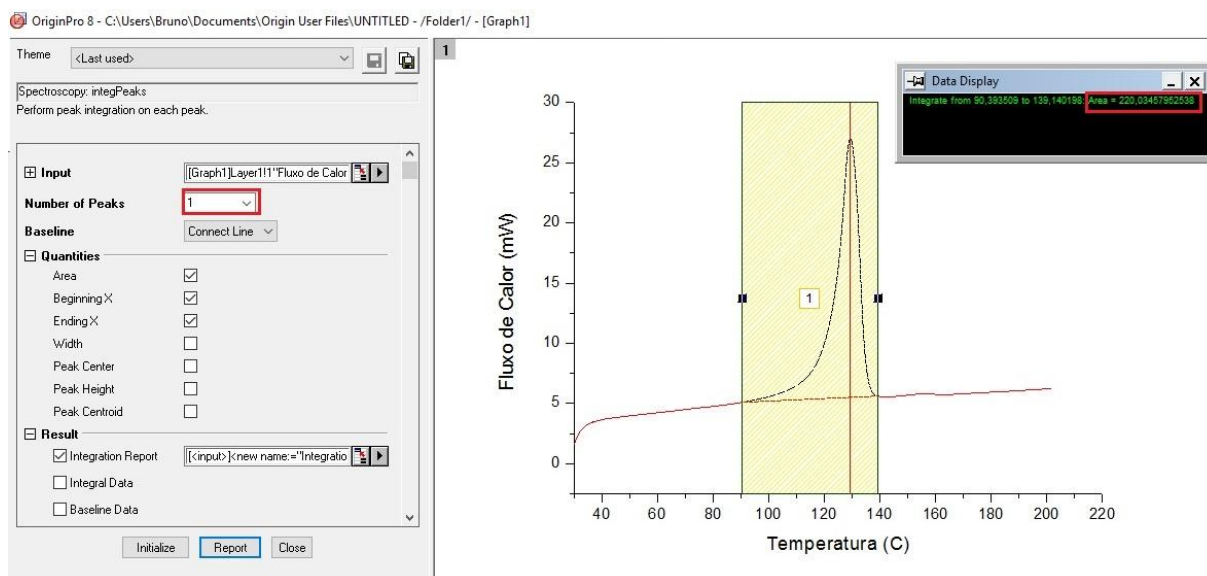
**Figura 43 – Recurso Integrate Multiple Peaks.**



Fonte: Próprio Autor

Por último o operador define o número de picos presentes no gráfico e o início e fim de cada um, assim o software calcula a área do pico, como demonstrado na figura abaixo.

Figura 44 – Cálculo da área do pico.

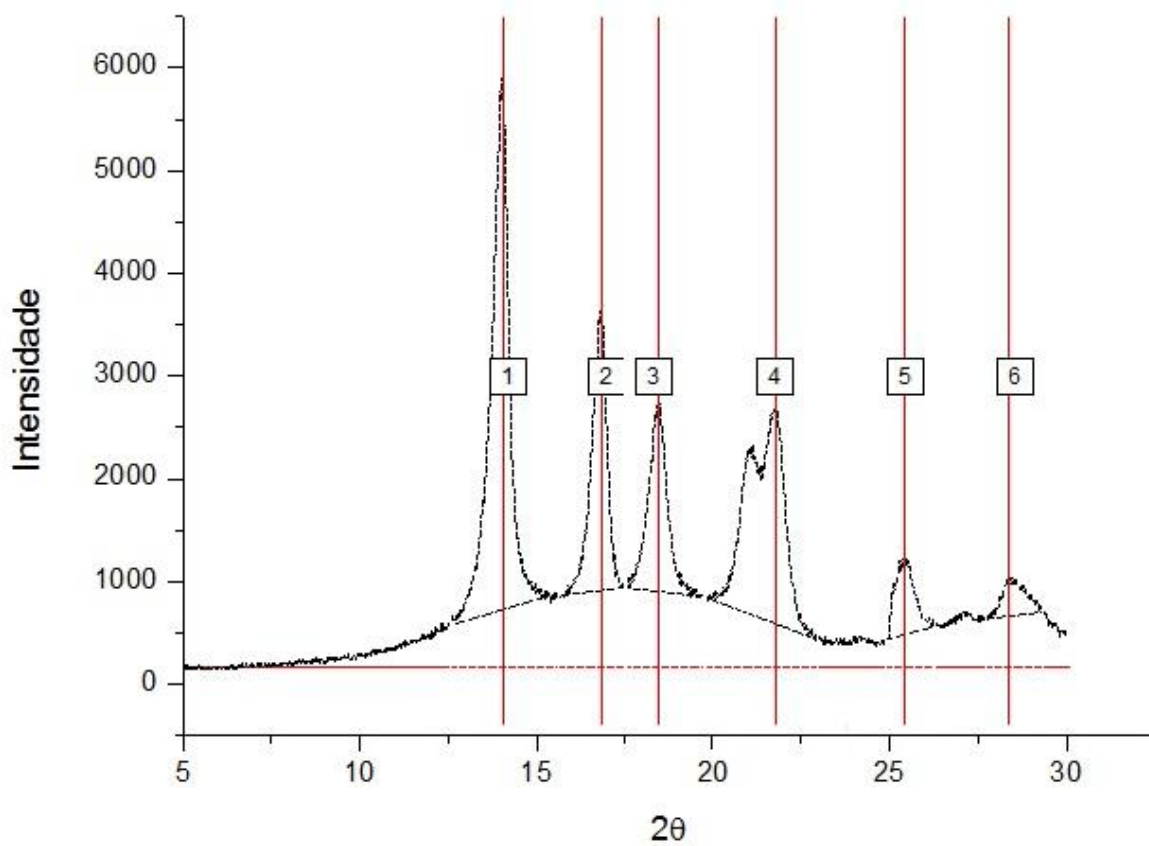


Fonte: Próprio Autor

Para o DRX os limites e linhas de base dos picos também são definidos pelo método *Integrate Multiple Peaks*, mas adicionalmente ao processo é necessário inserir uma linha de base manual do início da curva até o final, como demonstra a figura 45. Isso é necessário para que o software realize a integral completa da curva até a linha de base para se tornar possível obter a área do halo amorfo.



Figura 45 – Linha de base manual.



Fonte: Próprio Autor

## 8 REFERÊNCIAS

- AHRENS *et al.* **Influência do desempenho térmico de moldes fabricados com compósitos Epóxi/Alumínio nas propriedades do PP.** *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, São paulo, v.18, n.3, p.262-269, 2008. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/po/v18n3/13.pdf>> Acesso em: 8 jan. 2015
- AKCELRUD, L. **Fundamentos da Ciência dos Polímeros.** 1ª. ed. Barueri, SP: Manole Ltda, 2007. 162p.
- ARMITSTEAD, K. ; WOOD, G. G. **Advances in polymers science**, Vol 100. New York, 1992.
- AZEREDO, A. P. **Estudo e avaliação de diferentes nucleantes na morfologia e nas propriedades do polipropileno.** 2010. 119f. Dissertação (Mestrado em Polímeros) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.
- BASSET, D. C. D. C. **Principles of Polymer Morphology.** Cambridge Univ. Press, Cambridge, U.K., 1981.
- BIKIARIS, D. **Microstructure and Properties of Polypropylene/Carbon Nanotube Nanocomposites.** *Materials* , v. 3, p. 2884-2946, 2010
- BILLMEYER, F. W. **Textbook of polymer science.** 3º. ed. Nova Deli: Wiley, 2007. 600p.
- BORGNACKE, C. ; SONNTAG, R. E. **Fundamentos da termodinâmica.** 8ª. ed. São Paulo, SP: Blucher, 2013, 730p.
- BUDKOWSKI, A; HAMLEY, I.W & KOIKE, T. **Interfaces crystallization viscoelasticity.** *Advances in polymer science* . Berlin, Germany: Springer, 1999. 136p.
- COUTINHO, F. M. **Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações.** *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, Rio de Janeiro, v.13, n.1, p.1-13, 2003.
- CRUZ, S. A; FARAH, M; ZANIN, M. **Avaliação das propriedades reológicas de blendas de PEAD virgem/PEAD reciclado.** *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, Rio de Janeiro, v.18, n.2, p.114-151, 2008.
- D. C. Bassett, **Principles of Polymer Morphology**, Cambridge Univ. Press, Cambridge, U.K., (1981).
- EBEWELE, R. O. **Polymer Science and Technology.** Florida: CRC Press, 1996. 269p.
- FARAVELLI, T.; BOZZANO, G.; COLOMBO, M.; RANZI, E. & DENTE, M. - *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 70, p.761 (2003)
- FREITAS,RAFAEL.; **Efeito da temperatura de resfriamento sobre as propriedades de polímeros amorfos e semicristalinos.** 2014. 65f, Dissertação (Mestrado em Polímeros) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

GEDDE, U. W. **Polymer Physics**. 1ª ed. England: Champman & Hall, 1995.

GHOSH, P. **Polymers Science and Technology: Plastics, Rubbers, Blends and Composites**. 2ª. Ed Nova Deli: Tata McGraw-Hill, 2002. 555p.

GOWARIKER, V. **Polymer Science**. 1ª. ed. Nova Deli: Nisha Enterprises, 2005. 586p.

JASTRZEBSKI, Z.O. **The Nature and Properties of Engineering Materials**. John Wiley & Sons, Inc., 2nd Ed., New York, 1976. 633p

JOSHI, M., BUTOLA, B. S. **Studies on nonisothermal crystallization of HDPE/POSS nanocomposites**, Polymer, v. 45, p. 4953-4968, 2004.

JÚNIOR, S. V. C. **Ciência dos Polímeros**. 2ª. ed. São Paulo: Artliber, 2002.

LEE, T. H.; BOEY, F. Y. C. & KHOR, K. A. - **Composite Science and Technology**, 1995. 259p.

MICHAELI, W et al. **Tecnologia dos Plásticos**. 1ª ed. São Paulo: Editora Edgard Blucher, 1995.

MUTUKUMAR, M. **Nucleation in polymer crystallization**. *Advances in Chemical Physics, Volume 128*, Massachusetts, 2004.

NASCIMENTO, U. A. **Efeito de plastificantes à base de poliisobutenos nas propriedades físicas e mecânicas do polipropileno**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, Rio de Janeiro, v.23, n.2, p.257-261, 2013.

ROQUE-MALHERBE, R. M. **The Physical Chemistry of Materials: Energy and Environmental Applications**. Estados Unidos: CRC PRESS, 2010. 487p.

ROSEN, S. L. **Fundamental principles of polymeric materials** . Nova York: Wiley, 1993. 420p.

ROE, R. **X-ray diffraction**. *Encyclopedia of Polimer Science and Engineering*. Vol 17. Nova York, 1985.

SPERLING, L. **Introduction to physical polymer science** . 4ª. ed. Estados Unidos: Wiley, 2006.

SMITH, W. F; HASHEMI, J. **Fundamentos de Engenharia e ciência dos materiais**. 5ª. Ed. São Paulo: Mc GrawHill, 2010.

VILLANOVA, J. C. O; CUNHA, A. S. **Aplicações farmacêuticas de polímeros**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, Rio de Janeiro, v.20, n.1, p.51-64, 2010.

WARD I.M , **Structure and Properties of Oriented Polymers**. Londres: Chapman & Hall, 1997. 509p.

ZWEIFEL, H. **Plastics Additives Handbook**. 5 ed. Munich, Ed.Hanser, 2000.