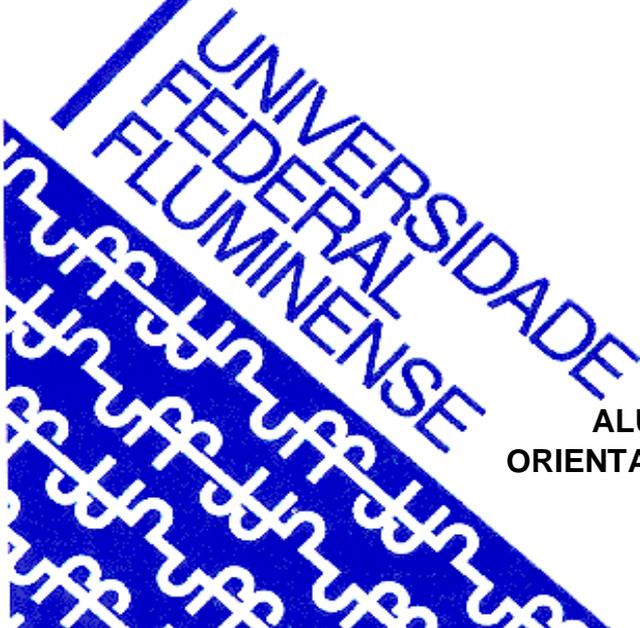


**UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE
ESCOLA DE ENGENHARIA INDUSTRIAL METALÚRGICA DE VOLTA REDONDA
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA**

**Avaliação do efeito de tratamentos
térmicos sobre a resistência ao
desgaste do polímero polipropileno**



**ALUNO: Raphael Pereira da Silva
ORIENTADOR: Prof. Dr. Neil de Medeiros**

**Volta Redonda
2024**

UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE
ESCOLA DE ENGENHARIA INDUSTRIAL METALÚRGICA DE VOLTA REDONDA
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA

Raphael Pereira da Silva

**“AVALIAÇÃO DO EFEITO DE TRATAMENTOS TÉRMICOS SOBRE A
RESISTÊNCIA AO DESGASTE DO POLÍMERO POLIPROPILENO”**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal Fluminense como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal Fluminense.

ORIENTADOR: Prof. Dr. Neil de Medeiros

**Volta Redonda
2024**

Ficha catalográfica automática - SDC/BEM
Gerada com informações fornecidas pelo autor

S586a Silva, Raphael Pereira da
AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DE TRATAMENTOS TÉRMICOS SOBRE A
RESISTÊNCIA AO DESGASTE DO POLÍMERO POLIPROPILENO / Raphael
Pereira da Silva. - 2024.
60 f.: il.

Orientador: Neil de Medeiros.
Dissertação (mestrado)-Universidade Federal Fluminense,
Escola de Engenharia Industrial e Metalúrgica de Volta
Redonda, Volta Redonda, 2024.

1. Cinética de cristalização. 2. Cristalinidade. 3.
Polipropileno. 4. Resistência ao desgaste. 5. Produção
intelectual. I. Medeiros, Neil de, orientador. II.
Universidade Federal Fluminense. Escola de Engenharia
Industrial e Metalúrgica de Volta Redonda. III. Título.

CDD - XXX

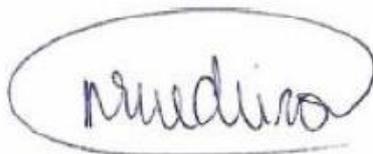
UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE
ESCOLA DE ENGENHARIA INDUSTRIAL METALÚRGICA DE VOLTA REDONDA
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA

Raphael Pereira da Silva

**“AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DE TRATAMENTOS TÉRMICOS SOBRE A
RESISTÊNCIA AO DESGASTE DO POLÍMERO POLIPROPILENO”**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal Fluminense como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal Fluminense.

Aprovada em 23 de setembro de 2024



Prof. Dr. Neil de Medeiros (Orientador)

Universidade Federal Fluminense (EEIMVR/UFF)

Documento assinado digitalmente
gov.br GLAUCIO SOARES DA FONSECA
Data: 24/09/2024 14:27:37-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Gláucio Soares da Fonseca
Universidade Federal Fluminense (EEIMVR/UFF)

Saulo Brinco Diniz

Assinado de forma digital por Saulo
Brinco Diniz
Dados: 2024.09.23 20:01:13 -03'00'

Prof. Dr. Saulo Brinco Diniz
Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca (CEFET-RJ)

**Volta Redonda
2024**

DEDICATÓRIA

A minha esposa Emanuelli, por todo amor e compreensão.

Ao meus pais, pois merecem a honra das minhas conquistas.

Ao meu irmão e família, pelo apoio.

AGRADECIMENTOS

A Deus, seu filho Jesus e Espírito Santo, que me sustentaram até aqui. Nada seria possível sem Eles.

A minha esposa Emanuelli, que nunca me deixou desistir, mas me fez persistir até o fim. Foi ela quem foi paciente, compreensiva e companheira em todos os momentos. Eu te amo.

A minha mãe Rosemary que me ensinou o valor dos estudos e que sempre me mostrou que o esforço e dedicação são as ferramentas para o sucesso em tudo que fazemos.

Ao meu pai Miguel, que forjou meu carácter e me mostrou como ser um homem responsável e dedicado em tudo que faz, sempre entregando seu melhor.

A meu irmão Lucas, aos sogros Alex e Deise e cunhados Vinícius e Karen, que sempre estiveram altamente dispostos a me ajudar em tudo que precisava.

Ao meu orientador Neil, que foi um excepcional não somente em conhecimento e direcionamento, mas sempre sendo compreensivo com minhas ausências em função do trabalho.

Aos técnicos Bonifácio e Pítias, aos quais por vezes excederam suas responsabilidades, mas buscaram de todas as maneiras possíveis fazerem o melhor para que os ensaios desse trabalho dessem certo. Sem vocês não seria possível esse trabalho.

Aos professores José Huguenin, Ladário e doutorando Patrcik, que me auxiliaram nos ensaios de dureza Vickers, cedendo do seu tempo e atenção para meu trabalho.

A Universidade Federal Fluminense, pelo corpo docente do Mestrado em Metalurgia, suporte e laboratórios disponibilizados (tanto em Volta Redonda como em Niterói).

RESUMO

A cinética de cristalização de polímeros tem ação direta em suas propriedades físicas. Em condições de processamento, a variação térmica tende a alterar de forma significativa as propriedades termomecânicas destes. Para avaliação da correlação entre a resistência ao desgaste de um polímero e a cinética não-isotérmica de cristalização do mesmo pode-se adotar o ensaio de calorimetria diferencial de varredura (DSC). Através do ensaio de DSC é possível determinar o grau de cristalinidade do material polimérico em diversas variações de taxas de resfriamento. Em seguimento, através de tratamentos térmicos é possível obter um aumento da cristalinidade do polímero e por tal, um aumento em sua resistência à abrasão. Essa resistência pode ser medida por meio de ensaios de desgaste realizados em um abrasômetro tipo roda de borracha, através da perda de volume de um corpo de prova em função da abrasão provocada pelo contato entre a areia, amostra e roda de borracha, durante o ensaio. Outro importante indicativo do aumento de resistência a abrasão do material é verificado pelos resultados do ensaio de dureza Vickers. Essas alterações provocadas pelo aumento da cristalinidade podem ser observadas nos arranjos semicristalinos da microestrutura do polipropileno quando analisado através de um microscópio óptico (MO). Realizou-se os ensaios de DSC em amostras para diferentes taxas de resfriamento, verificando também, a análise isotérmica das amostras tratadas termicamente, o que demonstrou um aumento no grau de cristalinidade da amostra que durante o tratamento foi resfriada ao gelo em 37,17% quando comparado a amostra como recebido. Ao realizar os ensaios de dureza Vickers e de desgaste observou-se que a amostra resfriada ao gelo apresentou maior dureza e resistência ao desgaste, ao contrário da amostra resfriada ao ar que demonstrou o menor grau de cristalinidade apresentando menor resistência ao desgaste e menor dureza. Portanto, pode-se observar com o presente trabalho que alterações microestruturais conduzem a um aumento da cristalinidade do material, correlacionando o grau de cristalinidade, tratamentos térmicos e a resistência ao desgaste do polipropileno.

Palavras-chave: Cinética de cristalização, cristalinidade, resistência ao desgaste, polipropileno.

ABSTRACT

The crystallization kinetics of polymers has a direct impact on their physical properties. Under processing conditions, thermal variation tends to significantly alter the thermomechanical properties of these polymers. To assess the correlation between a polymer's wear resistance and its non-isothermal crystallization kinetics, the differential scanning calorimetry (DSC) test can be adopted. Through the DSC test, it is possible to determine the crystallinity degree of the polymeric material under various cooling rates. Subsequently, through thermal treatments, it is possible to achieve an increase in the crystallinity of the polymer, and thus, an increase in its abrasion resistance. This resistance can be measured through wear tests conducted on a rubber wheel type abrader, by assessing the volume loss of a sample due to abrasion caused by the contact between sand, the sample, and the rubber wheel during the test. Another important indicator of the increased abrasion resistance of the material is reflected in the results of the Vickers hardness test. These changes induced by the increase in crystallinity can be observed in the semi-crystalline arrangements of the polypropylene microstructure when analyzed through an optical microscope (OM). DSC tests were performed on samples at different cooling rates, also verifying the isothermal analysis of the heat-treated samples, which showed an increase in the crystallinity degree of the sample cooled in ice by 37,17% compared to the as-received sample. When performing the Vickers hardness and wear tests, it was observed that the sample cooled in ice exhibited higher hardness and wear resistance, in contrast to the air-cooled sample, which showed the lowest degree of crystallinity and consequently lower wear resistance and hardness. Therefore, this study demonstrates that microstructural changes lead to an increase in the crystallinity of the material, correlating the degree of crystallinity, thermal treatments, and the wear resistance of polypropylene.

Keywords: Crystallization kinetics, crystallinity, wear resistance, polypropylene.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Polimerização de formação do polipropileno (PP) (Autor)	18
Figura 2 - Curva de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) de uma amostra de PET, registrada a 20°C/min (Adaptado de Lucas, 2001)	20
Figura 3 - Esquema do equipamento para ensaio de desgaste em abrasômetro tipo roda de borracha (ASTM G65, 2016)	26
Figura 4 - Corpo de prova do polímero polipropileno (PP) nas dimensões 25 mm x 76 mm x 10 mm: (a) vista superior; (b) vista frontal; (c) vista lateral esquerda (Autor).....	29
Figura 5 - Etapas metodológicas (Autor)	29
Figura 6 – (a) Calorímetro DSC 60 SHIMADZU; (b) Amostra preparada 5,0 e 10,0 miligramas (mg) (Autor)	30
Figura 7 - (a) Forno tubular; (b) Corpo de prova dentro da capsula de alumínio aberta; (c) Corpo de prova dentro da capsula de alumínio fechada com termopar fixado (Autor)	33
Figura 8 - Microscópio óptico Olympus BX51M do Laboratório de Caracterização de Materiais da EEIMVR/UFF (Autor)	33
Figura 9 - Microdurômetro SHIMADZU DUH-211S Campus UFF/Atterrado, Volta Redonda/RJ (Autor)	34
Figura 10 - Desenho esquemático para ensaio de dureza Vickers (Autor)	34
Figura 11 - Abrasômetro tipo roda de borracha para ensaios de desgaste (Autor)...	35
Figura 12 - Imagem ilustrativa da pesagem das amostras antes (a) e após (b) o ensaio (Autor)	35
Figura 13 - Ensaio Isotérmico a 10 °C/min (Autor)	37
Figura 14 - Curvas do DSC ensaio da Cinética de cristalização não isotérmica (Autor).....	38
Figura 15 - Curvas de Cristalinidade Relativa a diferentes taxas (Autor).....	39
Figura 16 - (a) Gráfico de Mo para diferentes taxas de resfriamento para o PP; (b) Efeito da cristalinidade relativa na taxa de cristalização não isotérmica (Autor) 40	
Figura 17 - Energia de ativação de Kissinger (Autor)	41
Figura 18 - Comparativo do grau de cristalinidade do corpo de prova como recebido, resfriamento ao ar e resfriamento ao gelo (Autor)	42
Figura 19 - Gráfico de tratamento térmico (Autor)	43
Figura 20 - Microspia do material como recebido com aumento de 50x (Autor)	44
Figura 21 - Microscopia do material resfriado ao ar com aumento de 50x (Autor)....	45
Figura 22 - Microscopia do material resfriado ao banho de gelo com aumento de 50x (Autor).....	46

Figura 23 - Gráfico comparativo da média da Dureza Vickers dos copros de prova como recebido (CPreceb), resfriamento ao Ar (CPar) e resfriamento ao banho de gelo (CPgelo) (Autor)	47
Figura 24 – Corpo de prova como recebido após ensaio de desgaste: (a) vista superior; (b) vista lateral esquerda (Autor)	48
Figura 25 - Corpo de prova resfriamento ao ar após ensaio de desgaste: (a) vista superior; (b) vista lateral esquerda (Autor)	48
Figura 26 - Corpo de prova resfriamento ao gelo após ensaio de desgaste: (a) vista superior; (b) vista lateral esquerda (Autor)	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades do Polipropileno (PP) (CALLISTER JR, 2008).....	19
Tabela 2 - Valores do expoente de Avrami para vários tipos de nucleação e crescimento (SILVA, 1991)	22
Tabela 3 - Faixas de força de ensaio (Fonte: Adaptado de ABNT 2019a)	25
Tabela 4 - Resultados da análise isotérmica pelo DSC	37
Tabela 5 - Parâmetros cinéticos obtidos a partir da teoria de Jeziorny.....	39
Tabela 6 - Parâmetros cinéticos obtidos a partir da teoria de Mo	40
Tabela 7 - Resultados Ensaio de Desgaste corpo de prova como recebido.....	49
Tabela 8 - Resultados Ensaio de Desgaste corpo de prova resfriado ao ar	50
Tabela 9 - Resultados Ensaio de Desgaste corpo de prova resfriado ao gelo.....	50
Tabela 10 - Média de resultados do Ensaio de Desgaste.	50

LISTA DE ABREVIATURAS, SÍMBOLOS E SIGLAS

ΔH_c	– Entalpia de cristalização	[J/g]
β	– Taxa de Resfriamento	[°C/min]
β'	– Taxa de Resfriamento Médio	[°C/min]
A_t	– Área sob a curva de cristalização do instante 0 ao instante t	
A_∞	– Área total sob a curva de cristalização	
ASTM	– American Society For Testing And Materials	
AVL	– Ajuste do volume perdido (adjust volume loss)	[mm ³]
d	– Diâmetro	[mm]
DSC	– Calorimetria diferencial de varredura (differential scanning calorimetry)	
DSRW	– Areia seca / roda de borracha (dry sand / rubber wheel)	
EEIMVR	– Escola de Engenharia Industrial Metalúrgica de Volta Redonda	
F	– Força	[kgf]
gf	– grama-força	
HV	– Dureza Vickers	[Pa]
K	– Constante de velocidade	
MO	– Microscópio Óptico	
n	– Índice de Avrami	
PET	– Polietileno tereftalato	
PP	– Polipropileno	
PVC	– Policloreto de vinila	
Si	– Taxa de nucleação	
To	– Temperatura inicial	[°C]
T _∞	– Temperatura do processo de cristalização	[°C]
Tc	– Temperatura do pico de cristalização	[°C]
Tm	– Temperatura de fusão	[°C]
UFF	– Universidade Federal Fluminense	
VL	– Volume perdido (volume loss)	[mm ³]
Xc	– Grau de cristalinidade	
Xt	– Cristalinidade relativa	
Zc	– Constante cinética de cristalização de Jeziorny	

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVOS	15
2.1	OBJETIVO GERAL.....	15
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1	POLÍMEROS	16
3.1.1	Cristalinidade dos Polímeros	17
3.1.2	Polipropileno	18
3.2	ANÁLISE TÉRMICA EM POLÍMEROS	19
3.2.1	Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	19
3.2.1.1	Teoria de Avrami	20
3.2.1.2	Teoria de Jeziorny	22
3.2.1.3	Teoria de Mo	23
3.2.1.4	Energia de Ativação	24
3.3	TRATAMENTO TÉRMICO	24
3.4	ENSAIO DE DUREZA VICKERS.....	25
3.5	ENSAIO DE DESGASTE EM ABRASÔMETRO POR AREIA SECA/RODA DE BORRACHA.....	26
4	MATERIAL E MÉTODOS	28
4.1	MATERIAL	28
4.2	MÉTODOS	29
4.2.1	Ensaio de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e Cinética de Cristalização	30
4.2.2	Tratamento Térmico.....	32
4.2.3	Caracterização microestrutural	33
4.2.4	Ensaio de Microdureza Vickers	33
4.2.5	Ensaio de Desgaste	34
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
5.1	ANÁLISE DSC.....	36
5.1.1	Análise Isotérmica.....	36
5.1.2	Análise Isotérmica.....	37
5.1.3	Grau de cristalinidade	41
5.2	TRATAMENTOS TÉRMICOS.....	42
5.3	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL	43
5.4	ENSAIO DE MICRODUREZA VICKERS	46
5.5	ENSAIO DE DESGASTE.....	48
6	CONCLUSÃO	51
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	53
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	54

1 INTRODUÇÃO

A versatilidade dos polímeros frente a outros materiais demonstra o motivo de sua crescente aplicação no último século, sendo grande responsável por avanços tecnológicos da humanidade por ser um dos principais materiais alternativos existentes (HAGE JR, 1998).

Dentre os polímeros, o polipropileno (PP), um termoplástico poliolefínico, se destaca devido a elevada resistência mecânica, dureza e rigidez, suportando temperaturas consideravelmente elevadas (OTA, 2004).

Assim como em materiais metálicos, existem processos capazes de melhorar as propriedades desses polímeros, aumentando por exemplo, sua dureza e por consequência sua resistência ao desgaste. A cristalização não-isotérmica é capaz de, através do desenvolvimento de cristais com morfologias diferente, alterar as propriedades finais de uma peça durante sua moldagem (D'ÁVILA; ARENS; BRETAS, 1997)

Durante o processo de cristalização formam-se cristais lamelares ou fibrilares em que tamanho e arranjo, dependendo das condições dessa cristalização, podem gerar estruturas tipo feixe, as quais tendem a se transformam em esferulitos, sendo essas formações responsáveis pelas mudanças das propriedades do polímero (MARTINS; NOVACK; GOMES, 1998).

Existe uma variedade de métodos de estudo da cinética da cristalização não-isotérmica de polímeros, como a teoria modifica de Avrami feita por Jeziorny, teoria de Ozawa e a teoria de Mo (FAN et al., 2015). Para verificação da cinética de cristalização não-isotérmica, tais métodos objetivam determinar parâmetros como

grau de cristalinidade, a temperatura de cristalização e temperatura de fusão (COSTA; LESSA; RAMOS, 2014).

Uma das formas de identificar como a morfologia dos cristais formados durante a cristalização não-isotérmica influencia nas propriedades dos polímeros é a caracterização microestrutural via microscópio óptico (MO). A avaliação da formação dos arranjos semicristalinos do polímero é possível devido o microscópio óptico permitir identificar as principais fases e constituintes presentes na microestrutura dos materiais (SANTOS, Tiago F. A et al, 2015).

Pensando nas alterações de propriedades termomecânicas propiciadas pela morfologia dos cristais, tratamentos térmicos são descritos como operações de aquecimento e resfriamento controlados utilizados para modificar a estrutura morfológica do material tendo em vista uma nova formação estrutural (Celestino et al., 2007).

Ainda, para avaliação das modificações proporcionadas pelo tratamento térmico a que um material é submetido, um ensaio muito comum para análises de resistência ao desgaste é o ensaio de resistência à abrasão por areia seca/roda de borracha (Dry Sand / Rubber Wheel – DSRW). Tendo como referência técnica a norma ASTM G65-16, o teste consiste na variação de volume do corpo de prova em função do desgaste gerado pelo atrito proporcionado entre o corpo de prova, areia e uma roda de borracha (BATISTA; FILHO; CUNHA, 2009).

O presente trabalho avaliou a influência de tratamentos térmicos sobre a resistência ao desgaste do polipropileno através de ensaios de calorimetria diferencial de varredura (DSC), a fim de determinar a cinética de cristalização do polipropileno e sua cristalinidade, tratamentos térmicos a diferentes taxas de resfriamento com objetivo de modificar a microestrutura do material, caracterização do material como recebido versus após tratamento térmico via microscópio óptico, ensaio de dureza Vickers e finalizando com ensaio de desgaste através da técnica DSRW para avaliação de dureza e resistência a abrasão;

Tal desenvolvimento justifica-se pela ausência de literatura que abrange de maneira ampla a caracterização do material antes e após tratamentos térmicos, elucidando seus efeitos ao polímero em questão, sendo o polipropileno eleito como objeto de estudo por seu valor comercial e possibilidade de aplicações para o mercado industrial.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho tem como objetivo geral avaliar a influência de tratamentos térmicos no polímero polipropileno e a sua correlação com a resistência ao desgaste deste material.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Determinação da cinética de cristalização do polipropileno a partir de ensaios não-isotérmicos de calorimetria diferencial de varredura;
- b) Determinação da cristalinidade do material para cada condição avaliada nos ensaios de calorimetria diferencial por varredura;
- c) Realização de tratamentos térmicos no material de partida, acima da temperatura de cristalização, para o aumento de cristalinidade;
- d) Caracterização microestrutural, antes e após tratamentos térmicos, via a técnica de microscópio óptico;
- e) Ensaios de dureza Vickers e desgaste em abrasômetro tipo roda de borracha para cada condição analisada;
- f) Avaliar a influência de tratamentos térmicos sobre a resistência ao desgaste do polímero polipropileno

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 POLÍMEROS

Segundo Mano, Mendes (2002, p. 3) “polímeros são macromoléculas caracterizadas por seu tamanho, estrutura química e interações intra e intermoleculares”. Estes, por sua vez, podem ser naturais ou sintéticos, e classificados quanto a sua estrutura química, quanto ao método de preparação, quanto ao comportamento mecânico e quanto ao desempenho mecânico (CANEVAROLO JR. JR., 2010).

Quimicamente, os polímeros são subdivididos em: polímeros de cadeia carbônica (polipropileno e policloreto de vinila – PVC) e de cadeia heterogênea (poliésteres e o polietileno tereftalato – PET) (CANEVAROLO JR., 2010). Já quanto ao método de preparação temos os polímeros de adição, que durante a reação do monômero formador não há perda de massa; e os polímeros de condensação, em que se tem a perda de moléculas de baixo peso molecular durante a reação de seus grupos funcionais reativos (CANEVAROLO JR., 2010).

Quanto ao comportamento mecânico, os polímeros são subdivididos em plásticos, elastômeros e fibras. Dentre os polímeros plásticos, existem os chamados termoplásticos, que são aqueles que em ambientes com considerável aumento de temperatura e marginal da pressão, amolecem e fluem, possibilitando a moldagem de forma facilitada (CANEVAROLO JR., 2010).

Entre os subgrupos dos polímeros classificados por seu desempenho mecânico, existem os convencionais (baixo custo e exigência mecânica), especiais (custo superior aos convencionais e com melhores propriedades), de engenharia

(peças de maior desempenho mecânico) e os de engenharia especiais (para aplicações a altas temperaturas – superior a 150 °C) (CANEVAROLO JR., 2010).

Sua diversidade característica vem sendo seu potencializador ao longo dos anos, justificando seu crescimento de forma acelerada, sendo aplicado na biomedicina, indústrias de energia e manufatura além da utilização para componentes eletrônicos (SABA; JAWAID, 2018). Isso é mostrado pela produção mundial de 367 milhões de toneladas de plásticos (derivados poliméricos) em 2020 (PLASTICS THE FACTS-2021, 2021).

3.1.1 Cristalinidade dos Polímeros

Longe de sua total compreensão, a cristalização de polímeros continua a ser objeto de constantes investigações práticas e fundamentais, visto que a morfologia estrutural e o grau de cristalinidade atuam diretamente nas suas propriedades termomecânicas, determinando suas aplicações práticas (MICHELL et al., 2013).

Em seu estado sólido, os polímeros dividem-se em amorfos, com suas cadeias dispostas de forma desordenada, e cristalinos com cadeias alinhadas de forma a apresentar periodicidade e regularidade no espaço (AKCELRUD, 2007 apud MAGALHÃES, 2017).

Contrário aos sólidos cristalinos convencionais, a cristalização de polímeros apresenta longas cadeias poliméricas, proporcionando a interconexão entre as regiões cristalinas e não cristalinas. A cristalização depende de sua estrutura química, presença de impurezas e condições de cristalização, sendo beneficiada por grupos que formem pontes de hidrogênio entre as moléculas (CANEVAROLO JR. JR, 2002 apud CAROLINO, 2017).

Diferente de cristais normais, os “cristalitos”, domínios cristalinos dos polímeros, são menores e com mais imperfeições, além de conectados a regiões amorfas como já destacado. Além disso, apenas uma parcela da molécula adota uma conformação ordenada do estado cristalino, fazendo com que, na verdade os polímeros sejam semicristalinos (CANEVAROLO JR., 2010).

O grau de cristalinidade de um polímero depende de sua taxa de resfriamento durante a solidificação, além da configuração de sua cadeia, podendo variar desde totalmente amorfo até aproximadamente 95% cristalino (CALLISTER JR, 2008).

Entre as propriedades térmicas mais afetadas, destaca-se o módulo elástico que aumenta conforme os cristais resistem a deformação sofrida; tempo de relaxação, diretamente associado ao módulo elástico e a viscosidade do polímero; temperatura de transição vítrea, que pode ser aumentada de 5 a 15%; diminuição do coeficiente de expansão térmica e volume específico ao passo que tem-se o aumento da cristalinidade, e; a diminuição da solubilidade com a presença de cristais (MANRICH, 2005 apud SANTOS, 2019).

3.1.2 Polipropileno

O polipropileno (PP) é um polímero termoplástico da classe das poleolefinas, com temperatura de fusão cristalina entre 165 °C e 175 °C. O PP tem como principais características a boa resistência ao impacto à temperatura ambiente, elevada resistência química e a solventes, boa estabilidade térmica e excelente transparência (MANO, 1991; MANO, 1999 apud SANTOS, 2011).

A obtenção do PP ocorre pela polimerização estereoespecífica do propeno, através do uso de um catalizador do tipo Ziegler-Natta, podendo ser realizada em qualquer dos três arranjos de cadeia polimérica: isotático, com todos os grupos de metila tendo mesma orientação quanto ao eixo da cadeia; sindiotático, em que os grupos de metila apresentam orientações alternadas em relação ao eixo da cadeia; e atático, em que os grupos de metila são distribuídos de forma desordenada (sem padrão estabelecido) (SANTOS, 2011). Na Figura 1, é possível observar o esquema de polimerização do polipropileno.

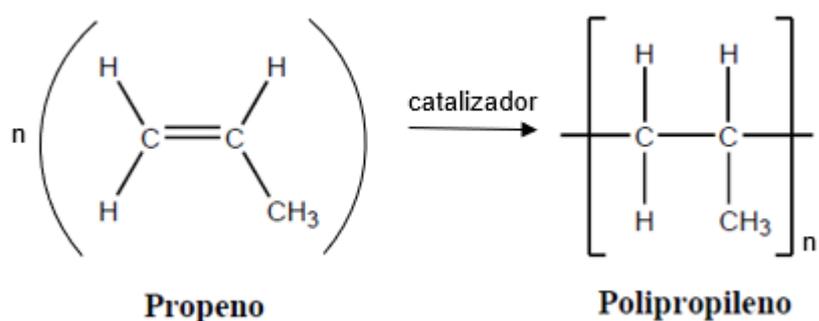


Figura 1 - Polimerização de formação do polipropileno (PP) (Autor)

Industrialmente, o PP sindiotático (sPP) possui boa tenacidade e baixa rigidez, ao passo que o PP isotático (iPP) é mais empregado devido sua alta rigidez e temperatura de distorção térmica maior que 100 °C, sem mencionar o baixo custo de produção (STRICKER et al., 1997 apud OTA, 2004).

O PP possui alta cristalinidade, ficando em torno de 60% a 70%, além de outras propriedades termomecânicas demonstradas na Tabela 1, que corroboram com sua alta empregabilidade.

Tabela 1 - Propriedades do Polipropileno (PP) (CALLISTER JR, 2008).

Massa Molar	Densidade (g/cm ³)	Índice de Refração	Temperatura de Transição Vítre - T _g (°C)	Temperatura de Fusão - T _f (°C)	Cristalinidade (%)	Limite de Escoamento (Mpa)
80.000 – 500.000	0,90 – 0,91	1,45	(-10) – (-18)	~175	60 – 70	31 – 37,2

3.2 ANÁLISE TÉRMICA EM POLÍMEROS

A análise térmica define-se como um conjunto de técnicas em que uma amostra é submetida a um programa controlado de temperatura para medição de uma propriedade física. Por meio dessas técnicas é possível definir a variação de massa, grau de hidratação, temperatura de sublimação/fusão/ebulição, diagramas de fase, estabilidade térmica, cinética de reação, investigações catalíticas, transição vítrea, etc (BANNACH et al., 2011).

As técnicas termoanalíticas mais utilizadas são a termogravimetria (TG), análise térmica diferencial (DTA) e a calorimetria diferencial de varredura (DSC), sendo essa última a abordada no presente trabalho (BANNACH et al., 2011).

3.2.1 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Em geral, os polímeros são processados sob condições não-isotérmicas. Dessa forma, o estudo da cristalização dinâmica faz-se necessário por ser muito semelhante as condições reais de processamentos dos polímeros como moldagem, fiação no estado fundido, extrusão, entre outros, além de ser de grande interesse tecnológico (MARTINS; NOVACK; GOMES, 1998).

A técnica de DSC mede a variação de entalpia em função do tempo (dH/dt), fornecendo informações referentes ao fluxo de calor no compartimento da amostra em função da variação do Tempo (quando temperatura constante), ou Temperatura. Para tal, utiliza-se um calorímetro, DSC e uma resistência de platina como transdutor ou sensor (BERTUCI, 2017).

A Figura 2 demonstra alguns parâmetros obtidos pelo DSC como temperatura inicial (T_0), temperatura do pico de cristalização (T_c), taxa de nucleação (S_i) e entalpia de cristalização (ΔH_c). De posse de tais parâmetros é então possível o cálculo da cinética de cristalização (GUO et al, 2012).

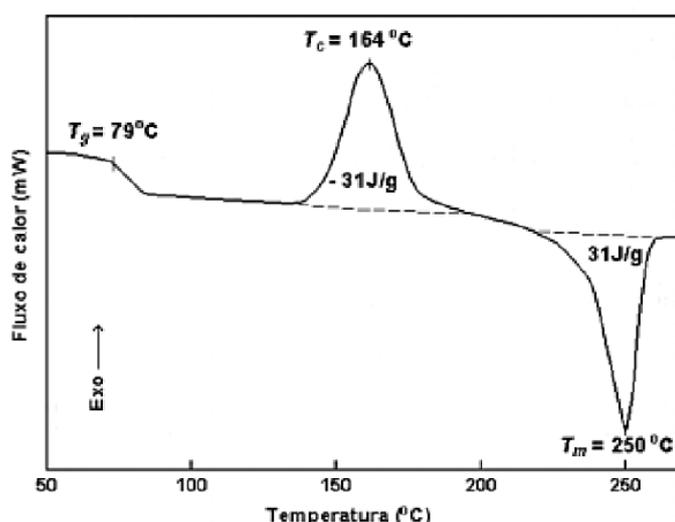


Figura 2 - Curva de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) de uma amostra de PET, registrada a 20°C/min (Adaptado de Lucas, 2001)

3.2.1.1 Teoria de Avrami

A maioria dos métodos descritivos da cinética de cristalização derivam da equação de Avrami, descrita pela Equação 1, onde assume-se que o grau de cristalinidade descrito por $X(t)$ está relacionado com o tempo de cristalização em condições isotérmicas (HAO et al., 2012).

$$X(t) = 1 - \exp(-kt^n) \quad (1)$$

Tem-se que:

- n é o índice de Avrami (constante dependente da nucleação e do processo de crescimento dos cristais);
- k é a constante de velocidade, parâmetro associado a nucleação e ao crescimento;

A chamada cristalização isotérmica é proveniente da queda da temperatura rapidamente a determinado dado valor, em que é estabilizada e mantida constante até que toda a cristalização seja concluída. No entanto, é mais interessante para efeitos práticos a avaliação da cinética de cristalização sob condições não-isotérmicas, por representar de forma mais real os processos de fabricação dos polímeros. Dessa maneira X_t pode ser representado pela Equação 2, para condições não isotérmicas (BRITO, 2010 e HAO et al., 2012):

$$X(t) = \frac{\int_{T_0}^{T_\infty} (dH_c/dT) dT}{\int_{T_0}^{T_\infty} (dH_c/dT) dT} \quad (2)$$

Em que T_0 e T_∞ representam respectivamente as temperaturas de início e término do processo de cristalização.

Na Equação 2 dH_c é traduzido pela entalpia de cristalização mensurada em um intervalo de tempo infinitesimal (dt) sob determinada temperatura do pico de cristalização (T_c). Outra maneira representativa da Equação 2 ser descrita é através da Equação 3, considerando que as integrais representam as áreas das curvas de cristalização (BRITO, 2010).

$$X(t) = A_t/A_\infty \quad (3)$$

Dessa maneira, A_t representa a área sob a curva de cristalização do instante 0 ao instante t , e a área total sob a curva de cristalização é representada por A_∞ .

Pela linearização da Equação 3 da teoria de Avrami tem-se a Equação 4, em que é possível traçar as curvas de cristalinidade relativa, determinar a contante de velocidade (k) e o índice de Avrami (n).

$$\log\{-\ln[1 - X(t)]\} = n \log(t) + \log(k) \quad (4)$$

Pelo gráfico $\log\{-\ln[1-X(t)]\}$ em função do $\log(t)$, obtém-se os valores cinéticos n e k descritos, através da inclinação (coeficiente angular) e intersecção (coeficiente linear) da reta, respectivamente. Assumindo que $X(t)=0,5$ tem-se o tempo necessário para que ocorra 50% de cristalização ($t_{1/2}$).

$$k = \ln(2)/t_{1/2} \quad (5)$$

$$t_{1/2} = \left(\frac{\ln(2)}{k}\right)^{1/n} \quad (6)$$

Pelos valores de n é possível prever a nucleação dos cristalitos que se pode encontrar na caracterização microestrutural, conforme demonstrado na Tabela 2 (SILVA, 1991).

Tabela 2 - Valores do expoente de Avrami para vários tipos de nucleação e crescimento (SILVA, 1991)

Geometria de Crescimento	Nucleação Instantânea	Nucleação Homogênea	Nucleação Heterogênea
Esferulito	3	4	$4 > n > 3$
Disco	2	3	$3 > n > 2$
Bastão	1	2	$2 > n > 1$

3.2.1.2 Teoria de Jeziorny

Como supracitado, a cinética de cristalização dinâmica pode ser obtida pela equação de Jeziorny, utilizando-se de análise via DSC com diferentes velocidades de resfriamento (MARTINS; NOVACK; GOMES, 1998). Assim Jeziorny sugere que a equação de Avrami pode ser utilizada em vista da correção dos parâmetros k e o tempo (t) pela taxa de resfriamento β .

$$\ln Z_c = \ln k / \beta \quad (7)$$

3.2.1.3 Teoria de Mo

A teoria de Mo baseia-se nas teorias de Avrami e Ozawa. Ozawa apresenta algumas limitações para determinação da morfologia do polímero devido ao seu modelo ser baseado em diferentes taxas de aquecimento e/ou resfriamento e essa formação sofrer variação em função desses parâmetros (Brito, 2010). Ozawa descreve a cristalização não isotérmica pela Equação 8, considerando variações infinitesimais.

$$\log[-\ln(1 - Xt)] = \log[K(T)] - m\log(\beta) \quad (8)$$

O índice de Ozawa é descrito por m (semelhante ao expoente de Avrami), ao passo que a constante de determinada taxa de resfriamento relacionada a uma taxa de cristalização geral é o $K(T)$ (ZHU et al., 2015). Da combinação das equações de Avrami e Ozawa (HAO et al., 2012), Mo e colaboradores (WELLEN et al., 2010) propuseram um novo método de avaliação da cinética de cristalização descrevendo de forma mais precisa o processo de cristalização não isotérmica, representado pela Equação 9.

$$\ln\beta = \ln[F(T)] - a \ln(t) \quad (9)$$

O parâmetro $F(T)$ indica o valor da taxa de resfriamento definido para a unidade de tempo de cristalização, quando o sistema atinge um determinado nível de cristalinidade $X(t)$ (ZHU et al., 2015). A Equação 10 descreve o cálculo para obtenção de $F(T)$:

$$F(T) = \left[\frac{K(T)}{k} \right]^{1/m} \quad (10)$$

Por outro lado, o parâmetro a da Equação 10 é definido pela Equação 11 em que se tem a razão entre o expoente de Avrami e o expoente de Ozawa:

$$a = \frac{n}{m} \quad (11)$$

3.2.1.4 Energia de Ativação

A quantidade mínima de energia necessária para ativação das moléculas de um reagente para dada condição na qual elas podem sofrer uma transformação química é denominado energia de ativação.

Através do método de Kissinger (ZHU et al., 2015), descrito pela Equação 12, é possível calcular a energia livre de ativação derivado das diferentes taxas de resfriamento (cristalização não isotérmica).

$$d[\ln(\beta/Tc^2)]/d(1/Tc) = -\Delta E/R \quad (12)$$

Dessa forma, β é a taxa de resfriamento, Tc é a temperatura de pico de cristalização (temperatura do pico da curva exotérmica de cristalização), R é a constante dos gases e ΔE é a energia de ativação.

3.3 TRATAMENTOS TÉRMICOS

Segundo Silva, Mei (2006, p. 83) “operações de aquecimento e resfriamento controlados, que visam afetar as características de aços e ligas especiais, são denominadas tratamentos térmicos”. Os principais tratamentos térmicos são de Recozimento, Normalização, Têmpera e Revenimento, distando-se uns dos outros em termos de temperatura de aquecimento, meios de resfriamento e taxas de resfriamento.

Apesar de ser mais comuns em aços e ligas especiais, atualmente é comum a execução desse tipo de ensaio em outros tipos de materiais, como o caso de polímeros. A exemplo disso, em estudo realizado sobre os efeitos do comportamento térmico e mecânico no poliácido láctico antes e após o tratamento térmico de recozimento, demonstraram os ganhos físico-químicos gerados por esse tratamento (PEREIRA; MORALES, 2014).

Ainda, Giordano (p. 324, 2012) destaca que, quando aplicado a polímeros, “com aumento de temperatura de tratamento térmico (no caso poliéster, acima de 200°C) a proporção de regiões cristalinas diminui porque os cristalitos fundem e a

massa polimérica recristaliza parcialmente. Essas alterações estão diretamente ligadas a taxa de resfriamento (GIORDANO, 2012).

3.4 ENSAIO DE DUREZA VICKERS

O ensaio de dureza Vickers consiste em um indentador de diamante pequeno e de formato piramidal que é forçado contra a superfície do corpo de prova, gerando uma área impressa que será medida através de um microscópio para ser convertido a um número de dureza Vickers (HV) (CALLISTER JR, 2008).

Para ensaios com polímeros, espera-se valores menores a 0,1GPa (GRELLMANN; SEIDLER, 2013).

Ainda de acordo com a norma ABNT (2019a), o ensaio de dureza Vickers é dividido em três categorias relacionadas a força aplicada, conforme elucidado na Tabela 3.

Tabela 3 - Faixas de força de ensaio (Fonte: Adaptado de ABNT 2019a)

Faixa de força de ensaio, F [N]	Categoria
$F \geq 49,03$	Faixa de forças que descrevem o ensaio de dureza Vickers
$1,961 \leq F < 49,03$	Faixa de forças que descrevem o ensaio de dureza Vickers com força baixa
$0,009807 \leq F < 1,961$	Faixa de forças que descrevem o ensaio de microdureza Vickers

Schneider *et al.* (p. e-12832, 2020), destaca que o ensaio indicado para avaliação de dureza do polipropileno é a dureza Shore D, apresentando em sua avaliação que o polipropileno puro tende a uma dureza de 73 Shore D. Contudo, o ensaio de dureza Vickers foi utilizado como um referencial ao que se espera de resultados ao principal ensaio realizado: ensaio de desgaste em abrasômetro. A decisão de realizar o ensaio de dureza Vickers foi pela indisponibilidade de equipamento para o ensaio de dureza Shore D.

3.5 ENSAIO DE DESGASTE EM ABRASÔMETRO POR AREIA SECA/RODA DE BORRACHA

De acordo com a norma ASTM G65 - *Standard Test Method for Measuring Abrasion Using the Dry Sand/Rubber Wheel Apparatus*, ensaios de desgaste por meio de abrasômetros tipo roda de borracha, são utilizados para a determinação da resistência a abrasão de diversos materiais. Seu objetivo é produzir dados capazes de classificar os materiais segundo sua resistência a abrasão sob condições específicas (ASTM G65, 2016). Apesar de amplamente aplicado a materiais metálicos, estes ensaios vêm sendo aplicados cada vez mais a polímeros (BATISTA; FILHO; CUNHA, 2009).

O teste de desgaste ocorre conforme mostrado na Figura 3, em que o abrasivo (areia) é introduzido entre uma roda de borracha (com dureza especificada), que gira a frequências e tempos de ensaio pré-estabelecidos a rotativa com borda de borracha e a amostra. A amostra é pressionada contra a roda com uma força específica através de um braço de alavanca, enquanto um fluxo constante de areia abrasa a superfície de teste. A roda tem sua rotação no sentido do fluxo de areia ao passo que o eixo do braço de alavanca está em um plano normal ao diâmetro horizontal no qual a carga é aplicada e praticamente tangente a superfície da roda de borracha.

A variação e tempo em que a força é aplicada estão de acordo com o procedimento B da norma supracitada, indicado para materiais de média resistência a abrasão (ASTM G65, 2016).

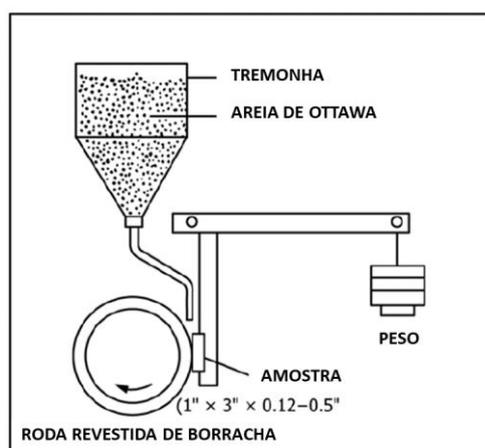


Figura 3 - Esquema do equipamento para ensaio de desgaste em abrasômetro tipo roda de borracha (ASTM G65, 2016)

De acordo com a norma ASTM G65, os resultados do teste são expressos por volume perdido (VL) em milímetros cúbicos. Esses valores são obtidos pelo cálculo da massa perdida em função da densidade específica do material em teste, conforme Equação 14 (ASTM G65, 2016).

$$\text{Volume Perdido (mm}^3\text{)} = \frac{\text{massa perdida (g)}}{\text{densidade (g/cm}^3\text{)}} \times 1.000 \quad (14)$$

Conforme o diâmetro da roda de borracha diminui, a abrasão gerada pelo teste no corpo de prova irá diminuir, fazendo-se necessário realizar o “ajuste do volume perdido” (AVL), considerando um diâmetro de 228,6 mm (ou 9,0 polegadas) da roda de borracha, conforme Equação 6 (ASTM G65, 2016).

$$\text{AVL (mm}^3\text{)} = \text{VL} \times \frac{228,6 \text{ (mm)} \text{ (9,0 in)}}{\text{diâmetro da roda após teste}} \quad (15)$$

4 MATERIAL E MÉTODOS

O material utilizado assim como a metodologia a ser utilizada para obtenção dos resultados serão apresentados a seguir. O ensaio de DSC foi realizado no laboratório de ensaios térmicos no Prédio de Química da Universidade Federal Fluminense de Niterói. Para o Tratamento Térmico, DSRW assim como a caracterização microestrutural via microscópio óptico foram realizados nos Laboratórios dispostos na Escola de Engenharia Industrial Metalúrgica de Volta Redonda, da Universidade Federal Fluminense – EEIMVR/ UFF. O Ensaio de dureza Vickers foi realizado Laboratório de Ensaios Mecânicos no Campus UFF/Aterrado em Volta Redonda.

4.1 MATERIAL

O polímero polipropileno, PP, foi obtido na forma de placas medindo 10 mm x 210 mm x 291 mm junto à empresa Grupo Macedo Plásticos Comércio de Acrílicos e Plásticos de Engenharia LTDA – EPP. Para a realização do tratamento térmico, microscopia óptica, ensaio de dureza e ensaios de desgaste, a placa de polipropileno foi cortada com uma serra fita horizontal em amostras com seção retangular de 25 mm x 76 mm x 10 mm, demonstrado na Figura 4, conforme indicado pela norma ASTM G65, 2016.

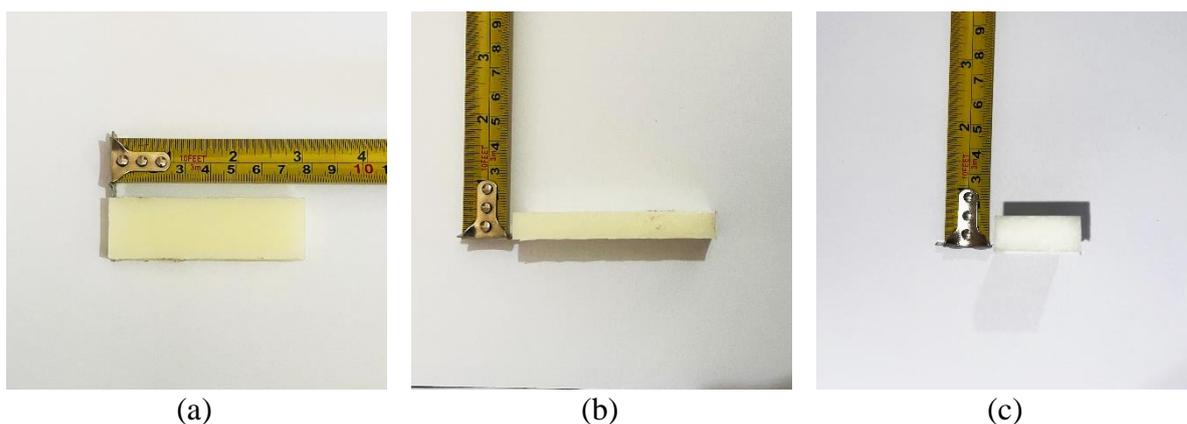


Figura 4 - Corpo de prova do polímero polipropileno (PP) nas dimensões 25 mm x 76 mm x 10 mm: (a) vista superior; (b) vista frontal; (c) vista lateral esquerda (Autor)

4.2 MÉTODOS

Nesta seção é possível verificar a metodologia adotada para cada etapa do trabalho possibilitando a obtenção de resultados de maneira padronizada e em acordo com as suas respectivas normas. A Figura 5 mostra, esquematicamente, as atividades que foram desenvolvidas no presente trabalho.

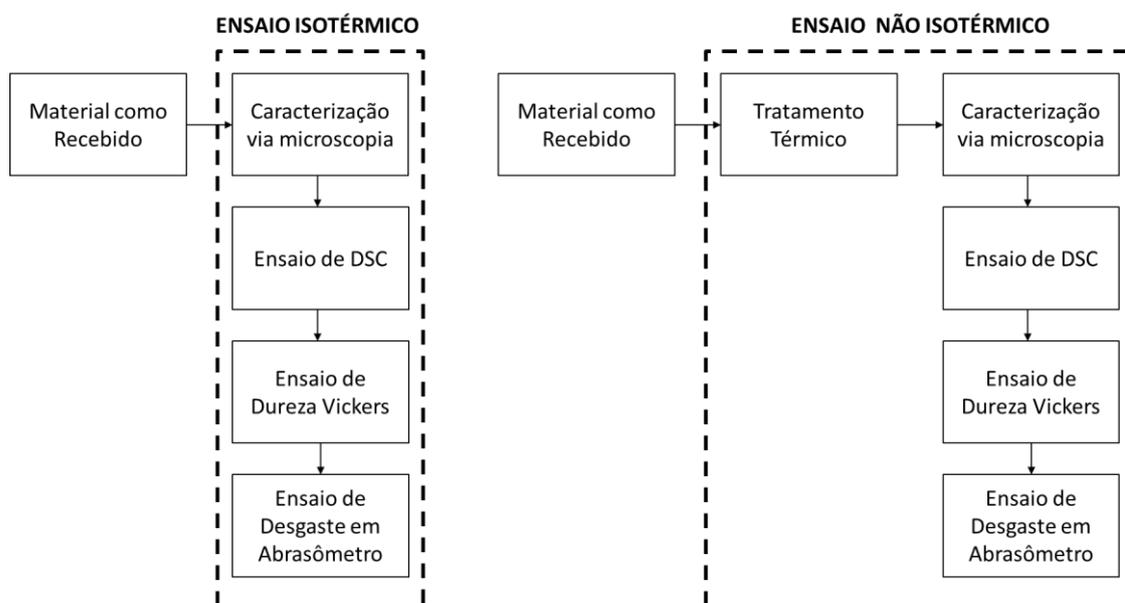


Figura 5 - Etapas metodológicas (Autor)

4.2.1 Ensaios de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e Cinética de Cristalização

Através do ensaio de DSC foi possível determinar a temperatura de cristalização e de fusão do polipropileno, para de posse desses calcular a grau de cristalinidade do material. Para realização dos ensaios foi utilizado um calorímetro Calorímetro DSC 60 SHIMADZU que opera entre 20 °C e 800 °C, disponível no Prédio de Química da Universidade Federal Fluminense de Niterói/RJ, sob a supervisão do técnico de laboratório Pítias Eduardo.

A Figura 6a demonstra o equipamento utilizado para o ensaio de DSC, ao passo que a Figura 6b demonstra a preparação da amostra em que foi cortado com estilete da placa de polipropileno recebida, pequenos pedaços de 5,0 mg a 10,0 mg e então encapsulados em recipientes de alumínio, próprios do equipamento.

Para cada taxa de resfriamento avaliada foi utilizado uma amostra diferente, sendo os seus respectivos pesos descritos no Anexo 1.



(a)



(b)

Figura 6 – (a) Calorímetro DSC 60 SHIMADZU; (b) Amostra preparada 5,0 e 10,0 miligramas (mg)
(Autor)

Os valores de temperatura e entalpia de fusão e cristalização, bem como os ensaios em sua totalidade, foram conduzidos de acordo com as normas ASTM D 3417 – *Standard Test Method for Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning Calorimetry (DSC)* (ASTM, 1999) e ASTM D 3418 – *Standard Test Method for Transition Temperatures and Enthalpies of Fusion and Crystallization*

of *Polymers by Differential Scanning Calorimetry* (ASTM, 2015). Para tal, segundo as normas supracitadas foram submetidas aos seguintes ciclos:

- Ensaios isotérmicos: a mostra foi aquecida da temperatura ambiente até 300 °C à taxa de aquecimento de 10,0 °C/min, então mantida a essa temperatura por 05 min. Em seguida a amostra foi resfriada até a temperatura de 40 °C com taxa de resfriamento de 10 °C/min e mantida nessa temperatura por 05 min. Por fim, a amostra foi aquecida de 40 °C a 300 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min;
- Cinética de cristalização não isotérmica: as amostras foram aquecidas da temperatura ambiente até 300 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, então mantida a essa temperatura por 05 min. Em seguida cada amostra testada foi resfriada até a temperatura de 40 °C a taxas de resfriamento de 05 °C/min, 10 °C/min, 15 °C/min, 20 °C/min e 25 °C/min, e mantidas a essa temperatura por 05 min. Por fim, cada amostra foi aquecida de 40 °C a 300 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min;

Em ambos os ensaios descritos o resfriamento da amostra ao fim do ciclo realizado (aquecimento final até 300 °C) foi realizado ao ar até atingir a temperatura ambiente. Essa etapa de resfriamento não é relevante ao ensaio e por isso não foi registrada.

Através do ensaio isotérmico foi possível calcular grau de cristalinidade X_c pela Equação 16:

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{100\%}} \quad (16)$$

Assim, $\Delta H_{100\%}$ é a entalpia de fusão para o PP 100% cristalino (195 J/g), ΔH_f é a entalpia de fusão medida pelo DSC.

Pelo ensaio da cinética de cristalização não isotérmica é possível determinar a temperatura de cristalização para cada uma das taxas de resfriamentos definidos: 05

°C/min, 10 °C/min, 15 °C/min, 20 °C/min e 25 °C/min; dessa forma determinar a cinética de cristalização do polipropileno.

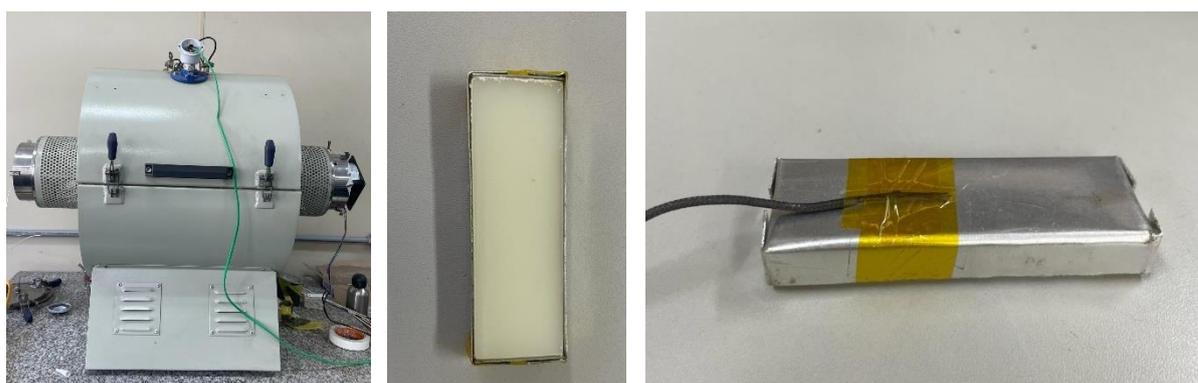
4.2.2 Tratamento Térmico

Devido a indisponibilidade de um forno com atmosfera controlada que fosse capaz de reproduzir a condição do ensaio de DSC para uma amostra nas dimensões de 25mm x 76mm x 10mm, conforme indicado pela norma ASTM G65-16 para ensaio de desgaste por abrasão, o tratamento térmico foi realizado em um forno tubular Jung LT31073 do Laboratório Multiusuário de Caracterização Microscópica de Fluidos e Sistemas Multifásicos localizado na Escola de Engenharia Industrial Metalúrgica de Volta Redonda, da Universidade Federal Fluminense – EEIMVR/ UFF, sob a supervisão do técnico de laboratório Bonifácio Fialho.

Portanto, o ensaio foi realizado buscando simular diferentes taxas de resfriamento (ainda que não foram em atmosfera controlada), para trazer similaridade aos resultados obtidos pelo DSC. Assim, o ensaio seguiu conforme os ciclos abaixo:

- Ensaio 1: Aquecimento do corpo de prova à temperatura de 300 °C, seguido de resfriamento ao ar, com ventilador, até a temperatura ambiente;
- Ensaio 2: Aquecimento do corpo de prova à temperatura de 300 °C, seguido de resfriamento em banho de gelo, até a temperatura ambiente.

Os corpos de prova foram previamente enclausurados em uma capsula, para que não ocorresse o vazamento e conseqüente perda de material quando o mesmo atingisse a temperatura de fusão. A capsula confeccionada para o corpo de prova foi feita com chapa de alumínio de 2 mm, e fixada a ela um termopar para medir/registrar e temperatura durante o ensaio. A Figura 7 demonstra o forno utilizado no ensaio, bem como o corpo de prova disposto na capsula de alumínio e com o termopar fixado para medição de temperatura durante o ensaio.



(a) (b) (c)
Figura 7 - (a) Forno tubular; (b) Corpo de prova dentro da capsula de alumínio aberta; (c) Corpo de prova dentro da capsula de alumínio fechada com termopar fixado (Autor)

4.2.3 Caracterização microestrutural

As microestruturas das amostras foram observadas no microscópio óptico Olympus BX51M disponível no Laboratório Microscopia-didático localizado na Escola de Engenharia Industrial Metalúrgica de Volta Redonda – EEIMVR/UFF, com lentes variando a leitura entre 10 e 50 μ m demonstrado na Figura 8.



Figura 8 - Microscópio óptico Olympus BX51M do Laboratório de Caracterização de Materiais da EEIMVR/UFF (Autor)

4.2.4 Ensaios de Dureza Vickers

Para o ensaio de dureza Vickers, foi utilizado um microdurômetro SHIMADZU DUH-211S disponível no Laboratório de Ensaios Mecânicos localizado no Campus UFF/Aterrado em Volta Redonda/RJ conforme Figura 9.



Figura 9 - Microdurômetro SHIMADZU DUH-211S Campus UFF/Aterrado, Volta Redonda/RJ (Autor)

A amostra foi seccionada conforme Figura 10, de forma a realizar leituras em regiões distintas para minimizar erros provocados por efeitos de borda ou afins. Como referencial, o ensaio será feito em acordo com a norma ABNT NBR ISO 6507-1, 2019.

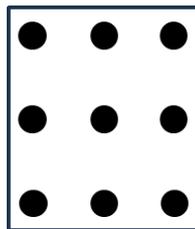


Figura 10 - Desenho esquemático para ensaio de dureza Vickers (Autor)

Os parâmetros do ensaio utilizados foram de 25 gf durante 10 min por região amostrada e os resultados apresentados na grandeza Vickers (HV).

4.2.5 Ensaio de Desgaste

Os ensaios de desgaste foram realizados nas condições como recebido e após tratamentos térmicos. Para tanto, foi utilizado o abrasômetro tipo roda de borracha construído a partir de um aço estrutural A36, vide Figura 11. Este equipamento se encontra em funcionamento no Laboratório de Medidas e Metrologia localizado na EEIMVR/UFF. O procedimento adotado nestes ensaios seguiu a norma ASTM G65

16, com tempo total de ensaio de 10 min a 200 rpm para o disco do abrasômetro e força de 130 N exercida pelo contrapeso do equipamento.



Figura 11 - Abrasômetro tipo roda de borracha para ensaios de desgaste (Autor)

Antes e após os ensaios, as amostras passaram por pesagem em uma balança de analítica da marca e modelo SHIMADZU Marte série AY220, conforme Figura 12, disponível no Laboratório de Química Geral e Experimental localizado na EEIMVR/UFF, para a determinação da perda de massa e, assim, analisar a influência dos tratamentos térmicos sobre a resistência ao desgaste do polímero PP.



(a)

(b)

Figura 12 - Imagem ilustrativa da pesagem das amostras antes (a) e após (b) o ensaio (Autor)

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ANÁLISE DSC

Através do ensaio de DSC foi possível traçar as curvas de calorimetria diferencial a diferentes taxas de resfriamento e definir os valores de temperatura do pico de cristalinidade (T_c), temperatura de fusão (T_m), entalpia de cristalização (ΔH_c) e o grau de cristalinidade (X_c), referentes a análise isotérmica (resfriamento a 10 °C/min).

5.1.1 Análise Isotérmica

A Figura 13 traça o ciclo realizado a 10 °C/min, demonstrando em destaque os períodos de aquecimento e resfriamento que são comuns aos ensaios isotérmico e não isotérmico.

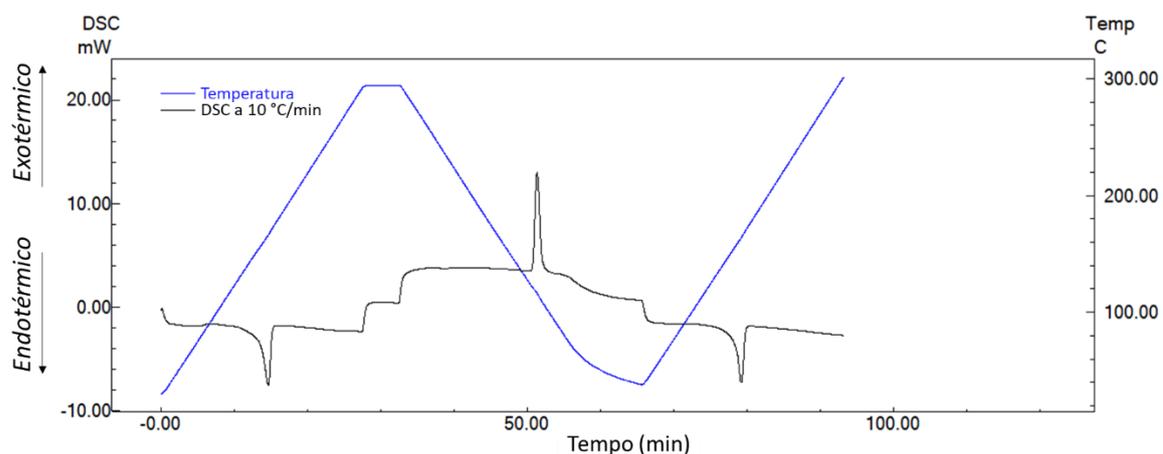


Figura 13 - Ensaio Isotérmico a 10 °C/min (Autor)

Conforme apresentado pela Tabela 4, através do ensaio isotérmico a 10 °C/min foi possível obter a temperatura de cristalização isotérmica (T_c), temperatura de fusão (T_m), entalpia de fusão (ΔH_f) e calcular o grau de cristalinidade do PP.

Tabela 4 - Resultados da análise isotérmica pelo DSC

PP (10 °C/min)	Resfriamento	Ensaio Isotérmico		
	T_c (°C)	T_m (°C)	ΔH_f (J/g)	X_c (%)
	116,21	163,67	53,8	27,6

O PP em estudo apresentou o grau de cristalinidade de 27,6%, que comparado a outros trabalhos realizados com este polímero pode-se encontrar valores próximos de 38,91% e 32,03%, apresentados por Ramos *et al.* (p.26-31, 1993) e Spadetti *et al.* (p. 84–90, 2017), respectivamente, distando-se apenas em função de suas características produtivas como, por exemplo, a taxa de resfriamento.

5.1.2 Análise Não Isotérmica

A Figura 14 por sua vez, traz um comparativo dos ensaios realizados a diferentes taxas de resfriamento. Como observado, no início do ensaio onde ocorre o aquecimento até a temperatura de 300 °C/min todas as curvas se sobrepõem, caracterizado pelo primeiro vale apresentado no gráfico, em aproximadamente 15 min de ensaio. Porém, durante o processo de resfriamento, verifica-se um deslocamento das curvas para esquerda a medida que aumentaram as taxas de resfriamento.

Outro fator característico são os picos mais acentuados que caracterizam uma maior liberação de energia em menor tempo. Quando comparado o resfriamento a 05 °C/min com o resfriamento a 25 °C/min é possível perceber que o pico da curva deste primeiro é menor, porém mais espaçado, caracterizando maior tempo para o resfriamento e fenômeno exotérmico. Da mesma maneira nota-se que o pico do resfriamento a 25 °C/min é mais acentuado e estreito, caracterizando menor tempo para o resfriamento e fenômeno exotérmico.

A partir dessa etapa de resfriamento, percebe-se um comportamento semelhante para todas as curvas durante o novo aquecimento (segundo vale), porém em posições distintas em função da taxa de resfriamento realizada anteriormente.

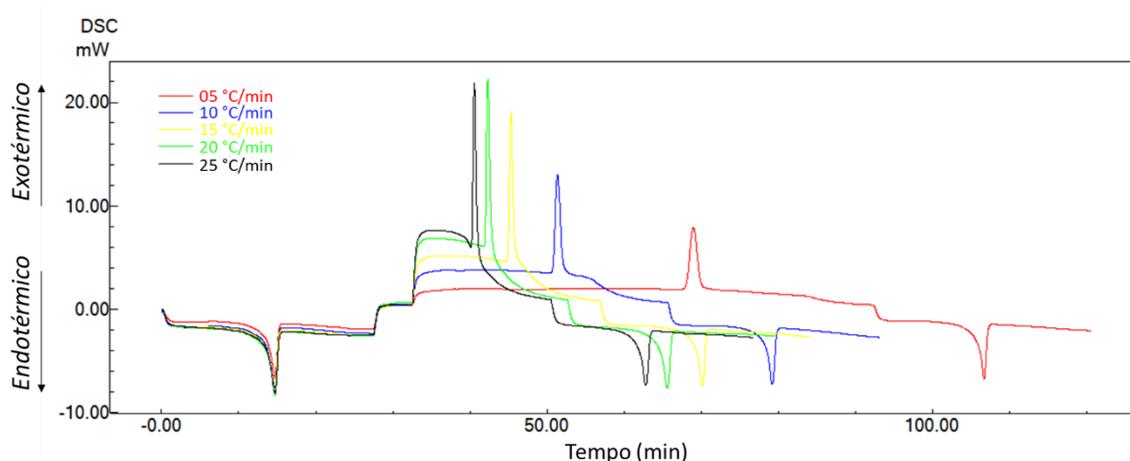


Figura 14 - Curvas do DSC ensaio da Cinética de cristalização não isotérmica (Autor)

Foi possível também traçar as curvas de cristalinidade relativa do PP em função de suas taxas de resfriamento demonstradas na Figura 15. Os perfis das curvas foram sigmoidais típicos dos processos de nucleação e crescimento.

Observa-se que à medida que aumenta a taxa de resfriamento do polímero, a curva se desloca para esquerda, sinalizando que quão maior é taxa de resfriamento, maiores são os níveis de cristalinidade relativa atingidos e em um menor espaço de tempo. Segundo Wang *et al.* (2004), esse é um indicativo de que mecanismo de nucleação e cristalização são semelhantes para a cristalização primária e secundária em qualquer das taxas de resfriamento.

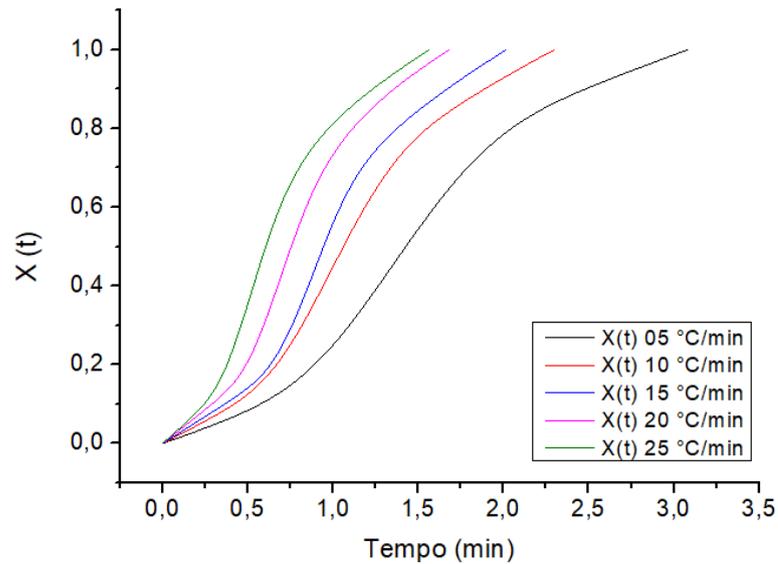


Figura 15 - Curvas de Cristalinidade Relativa a diferentes taxas (Autor)

Pelo equacionamento da teoria de Jeziorny foi possível obter os resultados apresentados na Tabela 5. Observa-se a redução na temperatura do pico de cristalização (T_c) a medida que a taxa de resfriamento é aumentada. Outro fator importante da variação da taxa de resfriamento é avaliado pelo tempo decorrido desde o início do processo de cristalização até a conclusão de 50%, que também diminui, corroborando com o indicado pela análise dos gráficos das Figuras 14 e 15.

Os valores encontrados para o expoente de Avrami variaram entre 1 e 2, o que dispõe uma nucleação heterogênea com crescimento em formato de bastão.

Por fim, o parâmetro cinético de Jeziorny (Z_c) demonstra a relação da nucleação em função da taxa de resfriamento, aumentando a medida que essa última é elevada.

Tabela 5 - Parâmetros cinéticos obtidos a partir da teoria de Jeziorny

β (°C /min)	T_c (°C)	n	t1/2 (min)	Z_c
5	120,21	1,68	1,34	0,84
10	116,21	1,65	1	0,96
15	115,02	1,65	0,89	0,99
20	113,16	1,64	0,72	1,01
25	114,14	1,63	0,6	1,02

Com os resultados obtidos pela teoria de Avrami, calculou-se parâmetros cinéticos da teoria de Mo para cada taxa de resfriamento, sendo o valor da taxa de resfriamento para certo grau de cristalinidade pelo parâmetro cinético $k [F(T)]$ e a razão entre o expoente de Avrami e o expoente de Ozawa (a). Assim, foi possível correlacionar efeito da cristalinidade relativa com a taxa de resfriamento para certo grau de cristalinidade $[F(T)]$.

A partir da interseção com o eixo Y e da inclinação do ajuste linear do gráfico $\ln(\beta)$ vs $\ln(t)$, respectivamente, foi possível obter-se os valores de $F(T)$ e a considerando diferentes cristalinidades relativas (Zhu et al., 2015), como demonstrado na Figura 16a e descritos na Tabela 6.

Tabela 6 - Parâmetros cinéticos obtidos a partir da teoria de Mo

Parâmetros	Cristalinidade Relativa (%)			
	20	40	60	80
$F(T)$	1,55	2,19	2,62	3,23
a	1,90	1,86	1,92	2,15

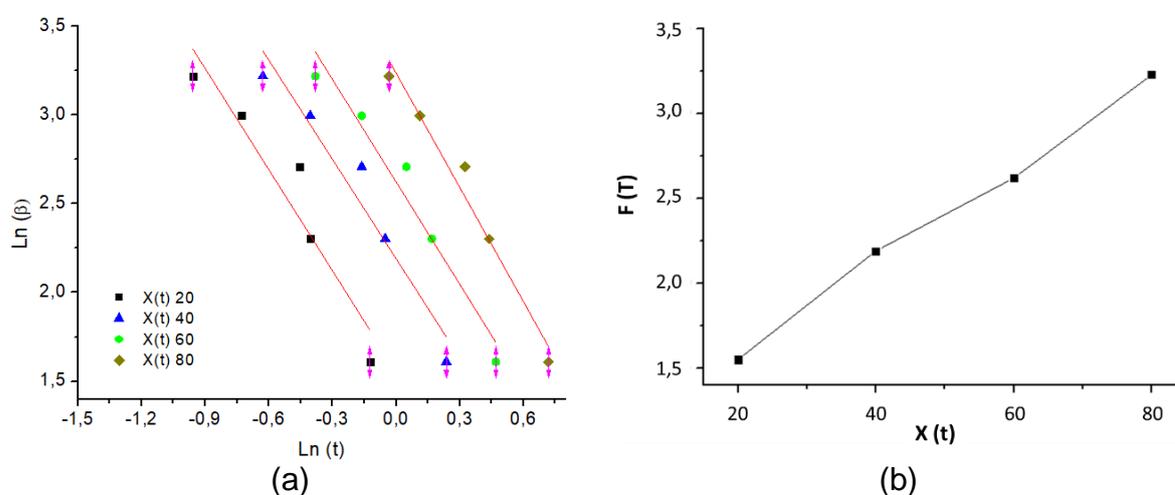


Figura 16 - (a) Gráfico de Mo para diferentes taxas de resfriamento para o PP; (b) Efeito da cristalinidade relativa na taxa de cristalização não isotérmica (Autor)

Analisando a Figura 16b verificou-se que à medida que a taxa de resfriamento aumenta – descrita por $F(T)$ – tem-se também o aumento do grau de cristalinidade e

por tal o indicativo de que quão maior a taxa trabalhada, maior a cristalinidade alcançada com o polímero.

Avaliando os fatores que influenciam o grau de cristalinidade dos polímeros, o fator estático é descrito com a barreira de energia livre para a nucleação (SAEED et al., 2014). Através do modelo de Kissinger, como abordado anteriormente, pode-se calcular energias de ativação traçando o gráfico $\ln(\beta/T_c^2)$ em função de $(1/T_c)$ conforme a Figura 17. Quanto menor for a energia de ativação (ΔE) mais facilmente o polímero se cristaliza (JIAN, 2016). Fan et al. (p.441-445, 2015) em seu estudo da cinética de cristalização não isotérmica de polímeros e polímeros hiperramificados, demonstrou que para um polímero com 5% de hiperramificação encontra-se uma energia livre de ativação de 230,55 kJmol⁻¹, menor que a do PP puro e oscilando em função da hiperramificação. Portanto, quando observado que o grau de cristalinidade apresentado pelo PP foi menor que 30%, é esperado altos valores de energia de ativação.

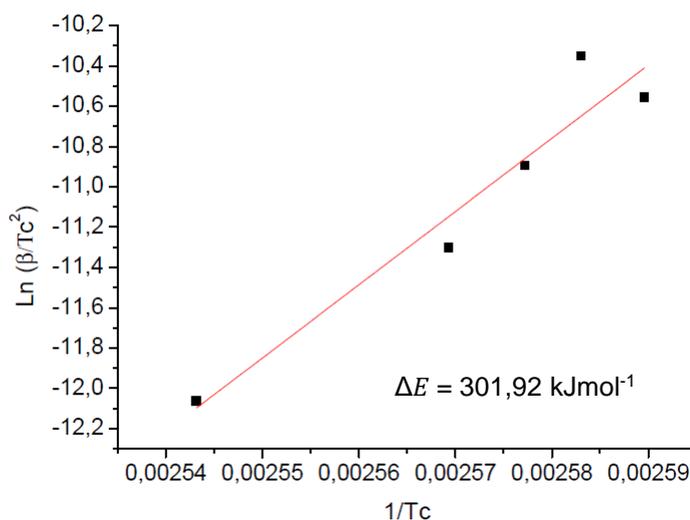


Figura 17 - Energia de ativação de Kissinger (Autor)

5.1.3 Grau de cristalinidade

Pode-se observar pela Figura 18, que o grau de cristalinidade para o ensaio isotérmico demonstra uma considerável variação quando comparado o corpo de prova como recebido versus os corpos de prova tratados termicamente com resfriamento ao ar e resfriamento ao gelo. O que se verifica é o primeiro indicativo de que o corpo de

prova resfriado ao ar apresentou uma taxa de resfriamento inferior a do processo de fabricação do corpo de prova como recebido, e por tal, apresenta um grau de cristalinidade menor. Por outro lado, verifica-se que o corpo de prova que sofreu o resfriamento ao gelo apresentou um grau de cristalinidade muito superior aos demais corpos de prova.

Essa variação reforça a ideia de que a taxa de resfriamento pode influenciar diretamente ao grau de cristalinidade do polímero e tende a influenciar suas propriedades mecânicas como dureza e resistência ao desgaste.

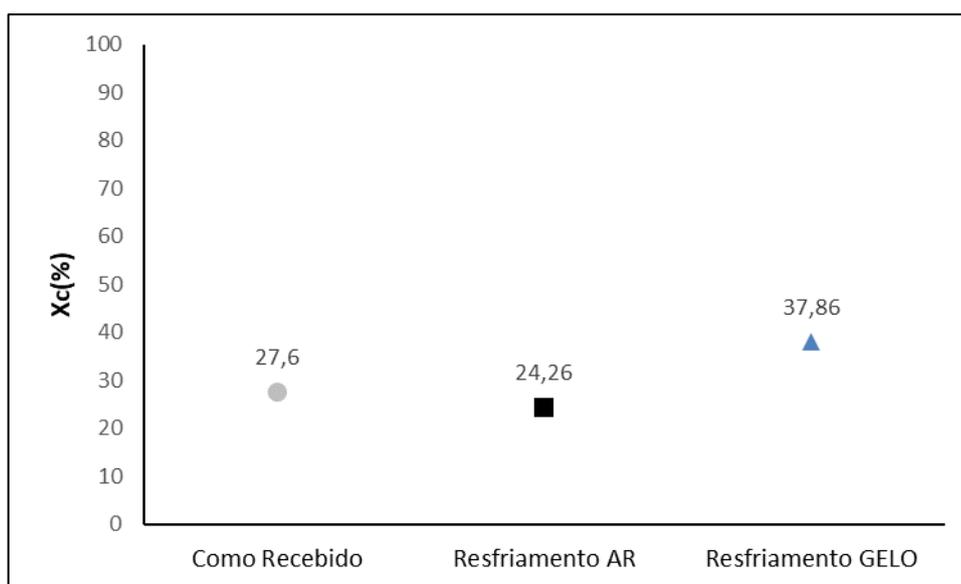


Figura 18 - Comparativo do grau de cristalinidade do corpo de prova como recebido, resfriamento ao ar e resfriamento ao gelo (Autor)

5.2 TRATAMENTOS TÉRMICOS

A Figura 19 retrata o ensaio de tratamento térmico realizado, considerando as duas formas de resfriamento abordadas: resfriamento ao ar e resfriamento ao gelo. Foi possível traçar as curvas de resfriamento médio, bem como a taxa de resfriamento médio (β') de cada ensaio avaliado.

Nota-se que a curva de resfriamento ao gelo sofre maiores variações, porém atinge a temperatura ambiente de maneira abrupta, próximo a 7 min. Por outro lado, o resfriamento ao ar é mais constante, porém mais lento, levando pouco mais que 17 min para atingir a temperatura ambiente. Essa distinção afeta diretamente aos

parâmetros de nucleação do PP, facilitando ou dificultando a formação dos cristalitos, como elucidado anteriormente.

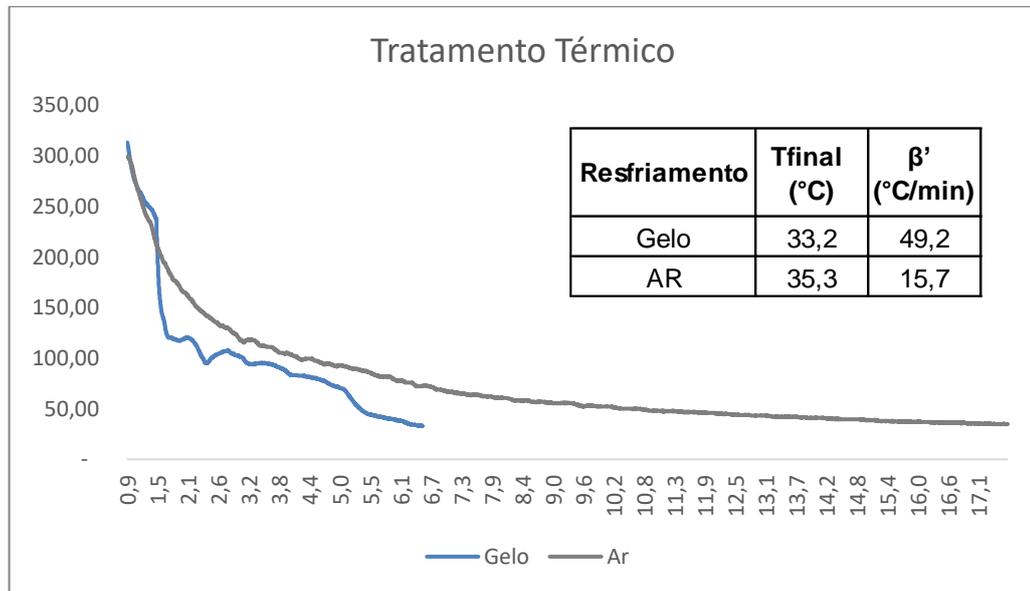


Figura 19 - Gráfico de tratamento térmico (Autor)

5.3 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

Em seguimento, foram realizadas as análises de caracterização microestrutural via microscópio óptico do corpo de prova como recebido versus os tratados termicamente.

Para o material como recebido, foi possível identificar uma estrutura mais amorfa com poucas formações de cristalitos e de maneira desordenada, sinalizado pelos círculos azuis na Figura 20.

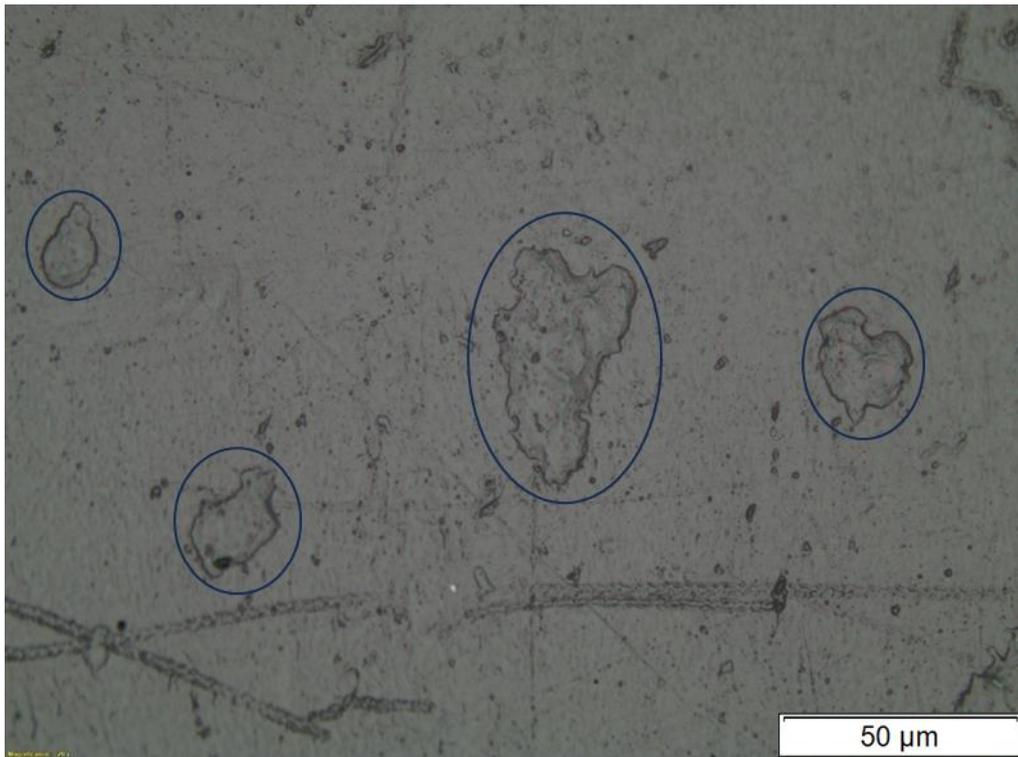


Figura 20 - Microspia do material como recebido com aumento de 50x (Autor)

Quando avaliado o material resfriado ao ar, verifica-se uma menor quantidade de cristalitos ao longo da amostra além de uma tendência amorfa com pequenas formações mais espalhadas (com menores agrupamentos formando os cristalitos), o que traduz-se por um possível grau de cristalinidade menor que o do material como recebido. Essa disposição das formações pode ser vista pelos círculos azuis destacados na Figura 21.

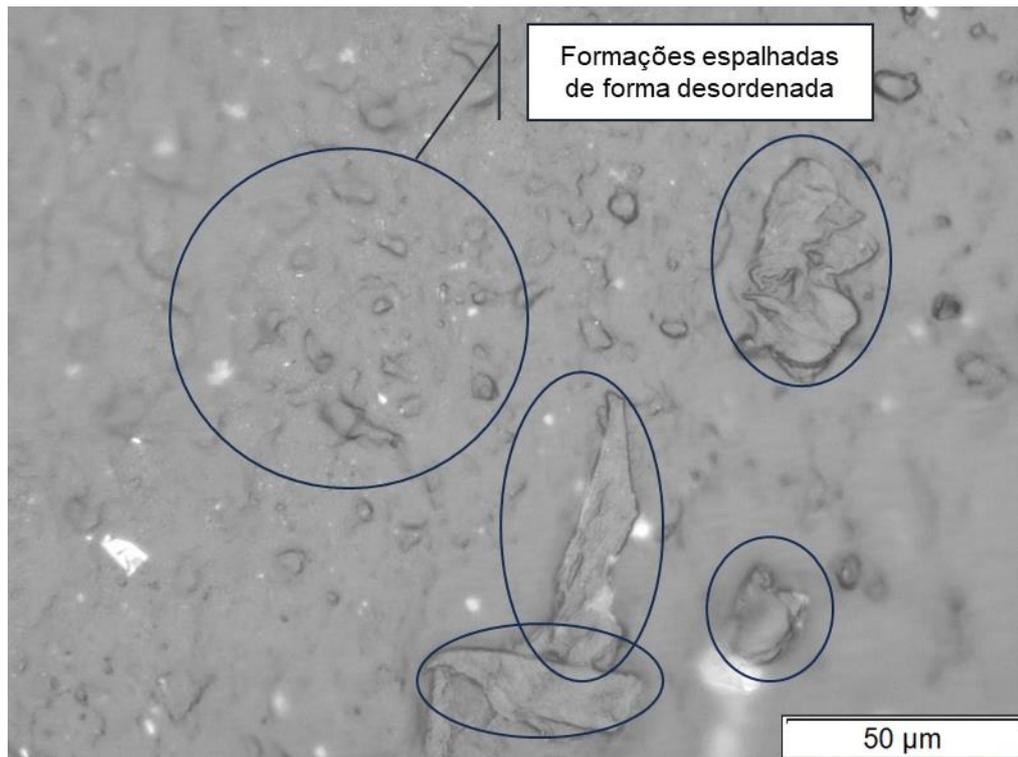


Figura 21 - Microscopia do material resfriado ao ar com aumento de 50x (Autor)

Através da Figura 22, é possível identificar as formações provenientes ao resfriamento ao gelo. Verifica-se a formação de cristalitos em formato de bastão ao longo da microestrutura do material sinalizado pelos círculos azuis. Além disso, estes aparecem em maiores quantidades do que as condições anteriores, visto que se tem uma maior taxa de resfriamento do que as demais. Tais formações condizem com o índice de Avrami previamente obtido, além de demonstrar que a maiores taxas de resfriamento (maior que 10 °C/min) aumenta o grau de cristalinidade do material.

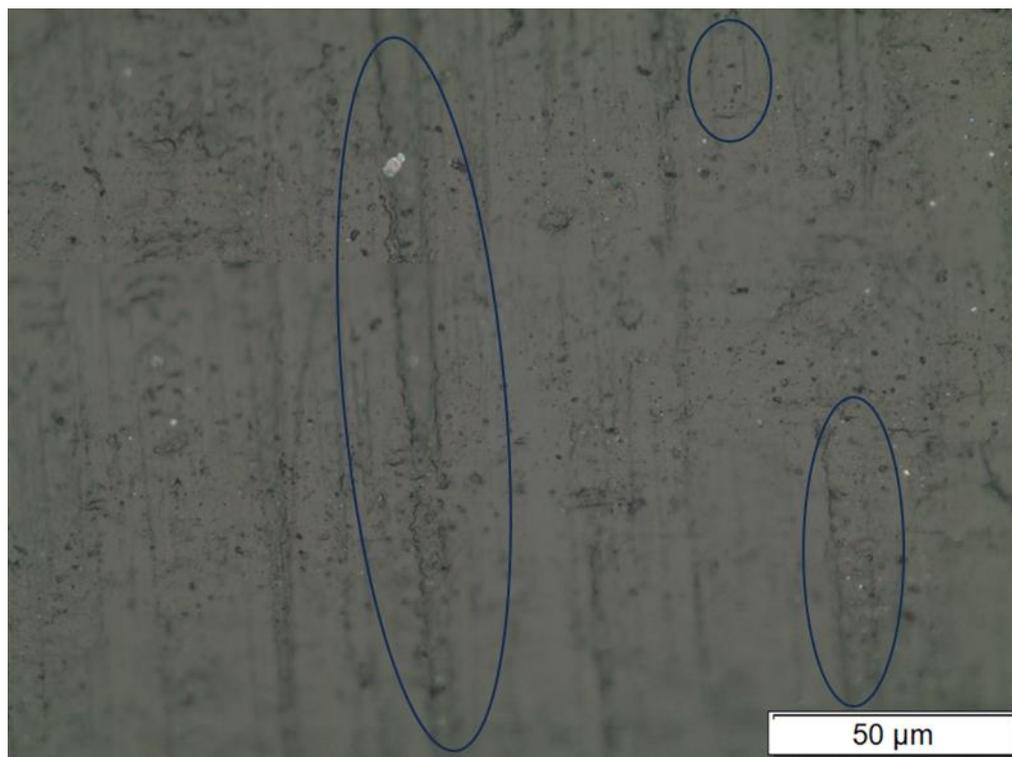


Figura 22 - Microscopia do material resfriado ao banho de gelo com aumento de 50x (Autor)

5.4 ENSAIO DE DUREZA VICKERS

Para ensaio de dureza os corpos de prova foram seccionados de maneira a promover uma amostragem em áreas distintas, evitando a contaminação dos resultados por regiões afetadas por efeitos advindos das condições do ensaio térmico, como efeitos de borda gerados pelo compartimento ao qual a amostra foi alocada durante o aquecimento.

Assim, obteve-se os resultados apresentados na Figura 23 que mostram a tendência de variação da dureza do material analisado e apresenta o que pode se esperar quando avaliado via ensaio de desgaste.

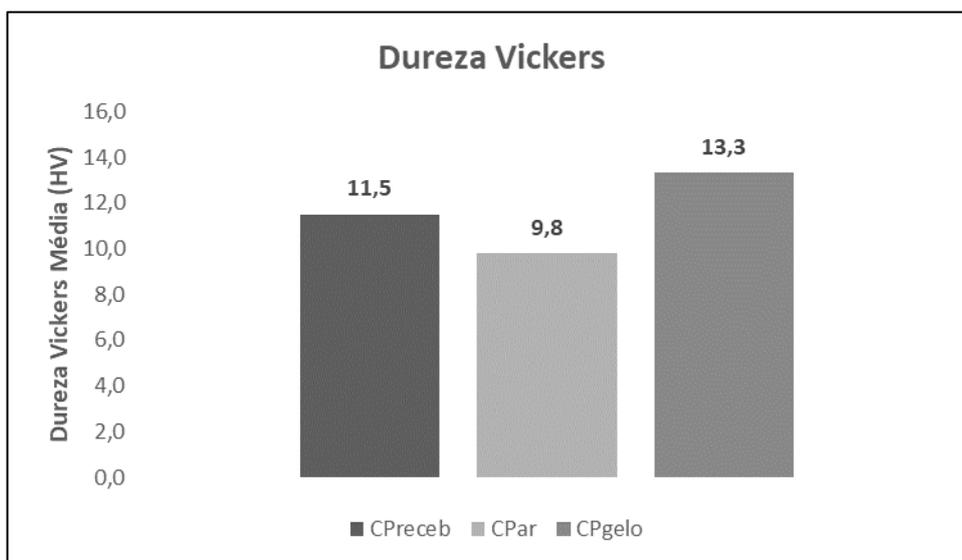


Figura 23 - Gráfico comparativo da média da Dureza Vickers dos copros de prova como recebido (CPreceb), resfriamento ao Ar (CPar) e resfriamento ao banho de gelo (CPgelo) (Autor)

Nota-se que o corpo de prova resfriado ao ar apresentou a menor dureza Vickers da amostragem, ao passo que nota-se um aumento considerável na dureza do corpo de prova resfriado ao gelo, sendo este o maior resultado de dureza Vickers obtido pelos ensaios.

Esse indicativo leva a percepção inicial de que o ensaio de resistência ao desgaste deve apresentar os corpos de prova resfriados ao gelo com melhor resistência, seguidos dos corpos de prova como recebido e por último os corpos de prova resfriados ao ar.

Conforme destacado anteriormente, o ensaio de dureza Vickers foi realizado como um indicativo de dureza para o ensaio de desgaste, dessa forma não encontra-se na literatura resultados comparativos, com exceção dos ensaios de dureza Shore D, como também elucidado. Por ser um ensaio indicativo, não é válido a tentativa de correlacionar os resultados dos ensaios de dureza Vickers com o encontrado na literatura para dureza Shore D pois os resultados ficam distantes entre si, não trazendo coerência a relação.

5.5 ENSAIO DE DESGASTE

Realizou-se o ensaio de desgaste no Abrasômetro por Areia Seca/Roda de Borracha, conforme a norma supracitada em que fora executado o procedimento em 3 corpos de prova por condição: como recebido, resfriamento ao ar e resfriamento ao gelo.

As Figuras 24 a 26 demonstram os corpos de prova para cada condição após os ensaios de desgaste, em que é possível observar, visualmente, maior desgaste no corpo de prova de resfriamento ao ar quando comparado aos demais, e menor desgaste do corpo de prova de resfriamento ao gelo.

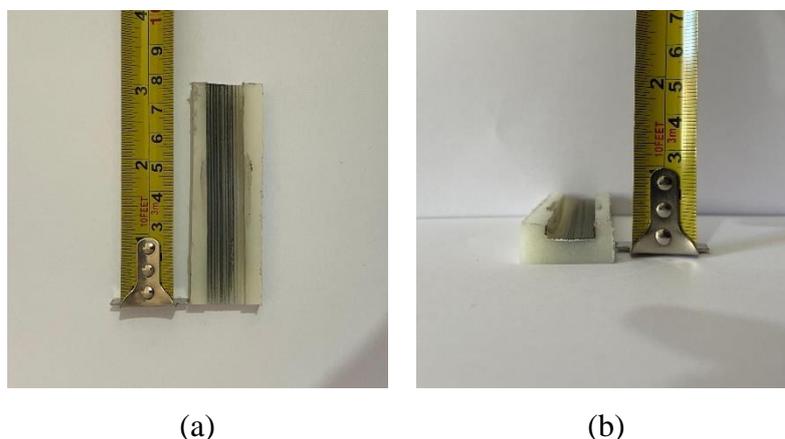


Figura 24 – Corpo de prova como recebido após ensaio de desgaste: (a) vista superior; (b) vista lateral esquerda (Autor)

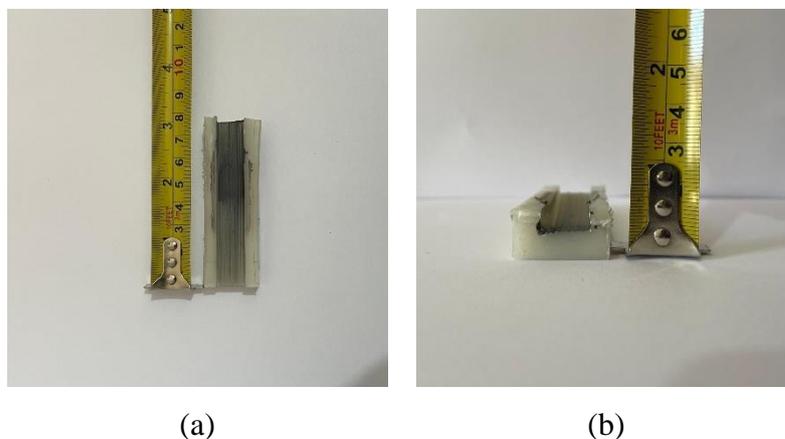


Figura 25 - Corpo de prova resfriamento ao ar após ensaio de desgaste: (a) vista superior; (b) vista lateral esquerda (Autor)

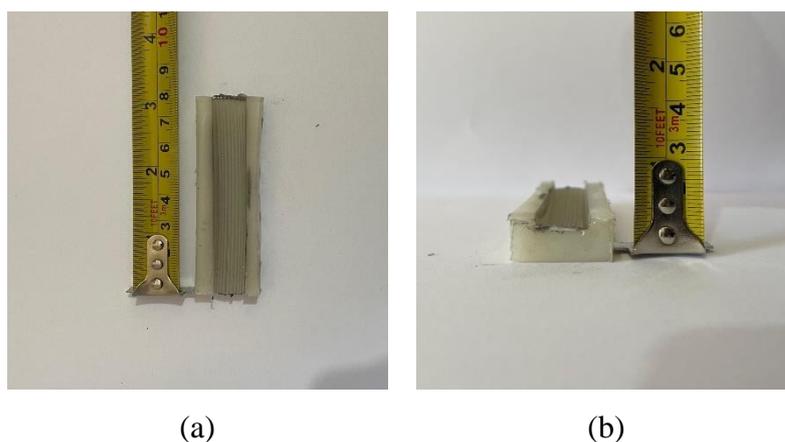


Figura 26 - Corpo de prova resfriamento ao gelo após ensaio de desgaste: (a) vista superior; (b) vista lateral esquerda (Autor)

Conforme observado nas Tabelas 7, 8 e 9, tem-se os resultados do desgaste de cada corpo de prova em função da variação de massa dos mesmos. Por tal, é possível realizar a variação de volume, como descrito anteriormente pela Equação 5. A Equação 6 referida ao ajuste de volume não teve representatividade nos resultados pois a perda de volume da roda de borracha por desgaste foi imperceptível ($\ll 1$ mm), devido principalmente ao material analisado ser muito macio (quando comparado ao aço, por exemplo).

Tabela 7 - Resultados Ensaio de Desgaste corpo de prova como recebido.

Como Recebido				
Corpo de Prova (CP)	Antes	Depois	Massa Perdida (g)	Volume perdido (mm ³)
CP 1	16,4426	14,2103	2,2323	2.480,33
CP 2	16,9556	13,1615	3,7941	4.215,67
CP 3	16,4111	12,7126	3,6985	4.109,44
Média	16,6031	13,36147	3,2416	3.601,81
Desv. Pad	0,2496	0,6276	0,7148	794,19

Tabela 8 - Resultados Ensaio de Desgaste corpo de prova resfriado ao ar

Resfriamento ao Ar				
Corpo de Prova (CP)	Antes	Depois	Massa Perdida (g)	Volume perdido (mm³)
CP 1	16,4426	14,2103	2,2323	2.480,33
CP 2	16,9556	13,1615	3,7941	4.215,67
CP 3	16,4111	12,7126	3,6985	4.109,44
Média	16,6031	13,36147	3,2416	3.601,81
Desv. Pad	0,2496	0,6276	0,7148	794,19

Tabela 9 - Resultados Ensaio de Desgaste corpo de prova resfriado ao gelo

Resfriamento ao Ar				
Corpo de Prova (CP)	Antes	Depois	Massa Perdida (g)	Volume perdido (mm³)
CP 1	16,1172	13,7379	2,3793	2.643,67
CP 2	16,9289	14,6506	2,2783	2.531,44
CP 3	16,7674	14,5538	2,2136	2.459,56
Média	16,6045	14,3141	2,2904	2.544,89
Desv. Pad	0,3508	0,4093	0,0682	75,76

Com base nesses resultados realizou-se as médias de volume perdido para cada corpo de prova como demonstrado na Tabela 10.

Tabela 10 - Média de resultados do Ensaio de Desgaste.

Média de volume perdido (mm³)	
Como Recebido	3.330,19
Resfriamento ao Ar	3.601,81
Resfriamento ao Gelo	2.544,89

Os resultados demonstram que quanto maior o grau de cristalinidade do PP, mensurado através do ensaio de DSC, maior será sua dureza e resistência ao desgaste.

6 CONCLUSÃO

Por meio dos ensaios de DSC, Tratamento Térmico, Dureza Vickers e Desgaste em Abrasômetro por Areia Seca/Roda de Borracha foi possível comprovar que a taxa de resfriamento dos polímeros aquecidos acima de suas temperaturas de cristalização influencia diretamente na sua dureza.

Como observado no DSC, quanto maior a taxa de resfriamento do polímero PP, maior será a formação de cristalitos, o que altera sua propriedade física, aumentando sua dureza, e por consequência, sua resistência ao desgaste. Quando comprados, os corpos de prova ensaiados apresentaram consideráveis variações em seu grau de cristalinidade (X_c), tendo o corpo de prova que fora resfriado ao gelo apresentado um grau de cristalinidade de 37,86%, superior em 37,17% ao corpo de prova como recebido.

Ao realizar a caracterização dos corpos de prova, observou-se que o corpo de prova resfriado ao gelo apresentava mais formações de cristalitos tendendo ao formato de bastões, o que corresponde ao índice de Avrami calculado pelo ensaio de DSC. Por outro lado, o resfriamento ao ar apresentou menores formações de cristalitos quando comparado ao corpo de prova como recebido.

Nos ensaios de dureza Vickers, apesar do material ser considerado macio, quando comparado ao aço por exemplo, foi observado uma pré-disposição a comprovação da teoria de Avrami em que o aumento da taxa de resfriamento tende a maior formação de cristalitos que aumentam a dureza do material. Dessa forma,

quando ensaiados, o corpo de prova resfriado ao gelo apresentou maior dureza, seguido do corpo de prova como recebido e por último o corpo de prova resfriado ao ar com o menor resultado, corroborando aos resultados dos demais ensaios.

Quando ensaiados no abrasômetro os resultados se mostraram semelhantes ao previamente visto na caracterização microestrutural e ensaio de dureza Vickers. O corpo de prova resfriado ao gelo apresentou maior resistência ao desgaste e por tal menor perda de volume. Já o corpo de prova resfriado ao ar apresentou a menor resistência ao desgaste e dessa maneira, a maior perda de volume.

Observa-se pelos resultados dos ensaios realizados que o processo produtivo do material como recebido apresenta uma taxa de resfriamento superior a 15,7 °C/min, obtida no resfriamento ao ar, mas inferior a 49,2 °C/min, obtida no resfriamento ao gelo. Esse fator é responsável pelo maior grau de cristalinidade, maior dureza e resistência ao desgaste para o material como recebido se comparado ao resfriado ao ar.

Assim, pode-se concluir que o grau de cristalinidade do polímero PP é uma característica influenciada pela taxa de resfriamento e que gera alteração direta na propriedade física do material no âmbito de dureza e resistência ao desgaste, vislumbrada principalmente pela sua variação no grau de cristalinidade.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base nos resultados obtidos, abre-se a oportunidade de aprofundamento nos estudos realizados nos seguintes aspectos:

- Um estudo com maior diversidade de taxas de resfriamento e em atmosfera controlada para reforçar a validação da teoria apresentada além da possibilidade de correlacionar o grau de cristalinidade medido no DSC versus o do tratamento térmico;
- Reprodução do trabalho em outros tipos de polímeros para comparação do quão significativo pode ser a taxa de resfriamento em relação ao tipo de polímero estudado.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKCELRUD, L. **Fundamentos da Ciência dos Polímeros**. 1. ed. Barueri: Manole Ltda, 2007. 162p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D 3417**: Standard Test Method for Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning Calorimetry (DSC) (Withdrawn 2004), ASTM International, West Conshohocken, PA, 1999.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D 3418**: Standard Test Method for Transition Temperatures and Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning Calorimetry, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2015.

ASTM, Ed. Standard test method for measuring abrasion using the dry sand/rubber wheel apparatus. **ASTM G65**, 2016.

BANNACH, Gilbert *et al.* Efeitos da história térmica nas propriedades do polímero PET: um experimento para ensino de análise térmica. **Química Nova**, v. 34, p. 1825-1829, 2011.

BATISTA, Valmir R.; FILHO, Humberto P. A.; CUNHA, Humerto T. Ensaio De Resistência À Abrasão De Polietilenos De Ultra - Alto Peso Molecular (Peuapm) Com Abrasímetro De Queda De Areia. **10º Congresso Brasileiro de Polímeros**, 2009

BERTUCI, P. J. F. **Caracterização mecânica e termoanalítica do polietileno de alta densidade e polipropileno**. Estudo dirigido I do curso de Doutorado em Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal Fluminense. Volta Redonda, 2016.

CALLISTER JR, W. D. **Ciência e engenharia de materiais**. 5ª Ed, Rio de Janeiro: Editora LTC - Livros Técnicos e Científicos S/A., 1999. Capítulo: 16, p. 355 – 357, 17, p. 372, p. 384.

CALLISTER JR, W. D. **Ciência e engenharia de materiais**. 5ª Ed, Rio de Janeiro: Editora LTC - Livros Técnicos e Científicos S/A., 2008. 705 p

CANEVAROLO JR, S. V. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 1. ed. São Paulo: Artliber, 2002. 280 p

CAROLINO, A. S. **Estimativa do percentual de cristalinidade de polímeros semicristalinos derivados da anilina através dos padrões de difração de raios X**. Dissertação de Mestrado em Física. Universidade Federal do Amazonas. Manaus, 2017

CELESTINO, P. A. P.; FELIPE, R. C. T. S.; MACHADO, T. G. **Análise Comparativa entre o Tratamento Térmico (Têmpera) e o Tratamento Termoquímico (Cementação) realizado em Aço 1040**. HOLOS, v. 3, 2007, doi: 10.15628/holos.2007.147

CHEN, Baohong. **Mechanical and Electrical Properties of Polymer Interfaces and Their Applications**. Tese de Doutorado, Harvard University Graduate School of Arts and Sciences, 2021.

COSTA, Helson Moreira da *et al.* Cinética de cristalização não-isotérmica de Resíduos de Polietileno de Alta Densidade (PEAD). **Polímeros**, v. 24, p. 521-528, 2014.

D'ÁVILA, Marcos A.; AHRENS, Carlos H.; BRETAS, Rosario ES. Simulação do processo de injeção de polipropileno isotático (iPP) utilizando um modelo de cinética de cristalização quiescente. **Polímeros**, v. 7, p. 62-72, 1997.

FAN, Qingchun *et al.* Non-isothermal crystallization kinetics of polypropylene and hyperbranched polyester blends. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 23, n. 2, p. 441-445, 2015.

GRELLMANN, W.; SEIDLER, S. Polymer Testing (Second Edition). Grellmann, W.; Seidler, S. Hanser, Munique, 2013.

GIORDANO, João B. Tratamento Térmico em Materias Têxteis Compostos de Poliéster. In: VI Conferência Brasileira sobre Temas de Tratamento Térmico. 2012. p. 324-332.

GUO, Weihong *et al.* The nonisothermal crystallization kinetics of surface fluorinated polypropylene/polypropylene blend. **Journal of Fluorine Chemistry**, v. 144, p. 182-188, 2012.

HAGE JR., E.. Aspectos históricos sobre o desenvolvimento da ciência e da tecnologia de polímeros. **Polímeros**, v. 8, n. 2, p. 6–9, abr. 1998.

Jiang Z., Liu S., Zhao J., Chen X. Flame-retarded mechanism of SEBS/PPO composites modified with mica and resorcinol bis(diphenyl phosphate). **Polymer Degradation and Stability**. 2013; 98:2765-2773.

Lucas, E. F.; Soares, B. G.; Monteiro, E. E. C., **Caracterização de Polímeros**, 1ª ed. Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais Ltda., 2001. Capítulo: 10, p.252.

MAGALHÃES, B. H. F. **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 de Graduação em Engenharia de Materiais. Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2017.

MANO, Eloísa Biasotto; MENDES, Luís Cláudio. **Introdução a polímeros**, Ed. Edgard Blucher Ltda, São Paulo, 1985.

MANRICH, S. **Processamento de termoplásticos:** rosca única, extrusão e matrizes, injeção e moldes. São Paulo: Artliber, 2005.

MARTINS, Júlia CA; NOVACK, Kátia M.; GOMES, Ailton S. Estudo cinético da cristalização dinâmica de um poliéster líquido-cristalino termotrópico com espaçadores flexíveis na cadeia principal. **Polímeros**, v. 8, p. 76-80, 1998.

OTA, W. N. **Análise de compósitos de polipropileno e fibras de vidro utilizados pela indústria automotiva nacional.** Dissertação de Mestrado em Engenharia. Curitiba, 2004.

PEREIRA, Renato B.; MORALES, Ana R. **Estudo do comportamento térmico e mecânico do pla modificado com aditivo nucleante e modificador de impacto.** **Polímeros**, vol. 24, n. 2, p. 198-202, 2014

PLASTICS EUROPE. **Plastics Europe, 2022. PLASTICS THE FACTS-2021.** Disponível em: < <https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-facts-2021>> Acesso em: 27 de jun. de 2022.

RAMOS, S. M. L. S. *et al.* Efeitos da estabilização do Polipropileno nas propriedades térmicas, mecânicas e termo-mecânicas de compósitos de Polipropileno/Atapulgita. **Polímeros**, v. 27, n. spe, p. 84–90, 2017.

SABA, N.; JAWAID, M. A review on thermomechanical properties of polymers and fibers reinforced polymer composites. **Journal of industrial and engineering chemistry**, v. 67, p. 1-11, 2018.

SAENGSUWAN, Sayant *et al.* Non-isothermal crystallization kinetics and thermal stability of the in situ reinforcing composite films based on thermotropic liquid crystalline polymer and polypropylene. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 103, n. 3, p. 1017-1026, 2011.

SANTOS, Alessandra Fernandes. **Efeito da irradiação por feixe de elétrons sobre as propriedades físicas e químicas de uma resina de polipropileno**. 2011. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Escola Politécnica, University of São Paulo, São Paulo, 2011. doi:10.11606/T.3.2011.tde-05082011-141252. Acesso em: 2022-06-29.

SANTOS, Tiago F. A *et al.* Caracterização microestrutural de aços baixo carbono por microscopia de força atômica. **Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales**, Caracas, v. 35, n. 1, p. 118-133, jun. 2015.

SCHNEIDER, E. L. *et al.* **Reaproveitamento de resíduo de placas de circuito impresso como cargas em compósitos de polipropileno**. *Matéria* (Rio de Janeiro), v. 25, n. 3, p. e-12832, 2020.

SILVA, André Luiz V. da Costa; MEI, Paulo Roberto. **Aços e Ligas Especiais**. 2. ed. Brasil: Editora Edgard Blücher, 2006.

SILVA, A. L. M. V. **Cinética de cristalização do Poli (tereftalato de etileno) comercial**. Rio de Janeiro, Universidade Federal do Rio de Janeiro, IMA, 1991. Dissertação de mestrado.

SPADETTI, C. *et al.* Propriedades térmicas e mecânicas dos compósitos de Polipropileno pós-consumo reforçados com fibras de celulose. **Polímeros**, v. 27, n. spe, p. 84-90, 2017.

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

STRICKER, F.; BRUCH, M.; MÜLHAUPT, R. **Mechanical and thermal properties of syndiotactic polypropylene filled with glass beads and talcum**. Elsevier Science. Germany, 1997.

WANG Y., SHEN C., Li H., Li Q., CHEN J. **Nonisothermal Melt Crystallization Kinetics of Poly(Ethylene Terephthalate)/Clay Nanocomposites**. Journal of Applied Polymer Science. 2004; 91: 308–314.

Wellen R. M. R., Rabello, M S. **Non-Isothermal Cold Crystallization Kinetics and Morphology of PET+ SAN Blends**. Journal of Applied Polymer Science. 2010; 116: 1077-1087.

Zhu Y, Liang C, Bo Y, Xu S. **Non-isothermal crystallization behavior of compatibilized polypropylene/recycled polyethylene terephthalate blends**. J. Therm. Anal. Calorim. 2015; 119: 2005-2013.

ANEXO 1

Massa das amostras utilizadas nos ensaios de DSC para o material como recebido.

Taxa de Resfriamento (°C/min)	Peso (mg)
05	6,13
10	6,19
15	6,25
20	6,70
25	6,22

Massa das amostras utilizadas nos ensaios de DSC para o material após tratamento térmico.

Tratamento Térmico	Peso (mg)
Resfriado ao Ar	6,89
Resfriado ao Gelo	7,59