



Determinação do teor de cristalinidade por análise de DRX e DSC de compósito de polipropileno com diatomita.

Lazareti C*§, Tavella AA§

§*Faculdade SENAI de Tecnologia – Escola SENAI Mario Amato, São Bernardo do Campo SP.*

Resumo. O objetivo do trabalho foi de desenvolver um material compósito de polipropileno (PP) com a adição de terra diatomácea, também definida como diatomita, com concentrações de 5% e 15% em massa e medir o teor de cristalinidade do mesmo por meio das técnicas de DRX e DSC. Com estas formulações, buscou-se investigar o compósito no aspecto de propriedades estruturais, físicas, químicas e térmicas em relação ao polímero em sua forma natural. A diatomita em sua forma predominantemente amorfa natural, apresenta composição química majoritariamente SiO_2 . Quando calcinada, em temperatura superior a 1000°C , a diatomita se cristaliza formando primeiramente uma fase de quartzo que tem estrutura hexagonal e conforme avança o tempo e temperatura, cristaliza-se em cristobalita que tem estrutura cúbica. A incorporação ao polipropileno se deu por meio de uma extrusora de dupla rosca para uma homogeneização mais concisa. Injetou-se os corpos de prova que foram submetidos a ensaios físicos, químicos e estruturais. Foram realizados os ensaios de difração de raios X (DRX), espectrometria de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR), calorimetria diferencial exploratória (DSC) e tamanho de partículas. Foram evidenciadas as fases mineralógicas no polímero, verificação de dimensões micrométricas das partículas de diatomita bem como a influência na cristalinidade do compósito.

Palavras chave. *Compósito, Polipropileno, Diatomita, Cristalinidade.*

Introdução. Compósitos podem ser definidos como materiais que são constituídos de dois ou mais componentes ou fases sendo uma matriz e um ou mais reforços. Podem ser divididos em naturais e sintéticos com diversas classes que se relacionam com o tipo de matriz e, pode-se dizer que estas classificações são decorrentes da forma na qual o reforço está arranjado (1).

Em outras palavras pode-se definir compósito que possuem uma fase contínua e uma ou mais fases descontínuas, estas são geralmente os reforços, sendo as partes constituintes apresentam interfaces bem definidos, cujas associações dos materiais apresentam melhores resultados, comparados aos elementos separadamente (2).

Materiais compósitos podem ser selecionados para resultar em combinações não comuns de rigidez, resistência mecânica, massa, resistência a altas temperaturas, resistência à corrosão, dureza e condutividade através da adição de cargas inorgânicas. Essas partículas têm dimensões

da ordem de alguns micrômetros, são materiais híbridos que pertencem à categoria dos microcompósitos e formam a maior parte dos materiais compósitos convencionais (3).

As propriedades dos compósitos são em geral determinadas pelas propriedades individuais, morfologia, interação entre as interfaces e em alguns casos é necessária a utilização de um agente compatibilizante que produzirá uma interfase entre as interfaces promovendo um efeito adesivo entre os constituintes (1). Atualmente, a redução de custos, peso e ainda, a melhoria dos produtos, principalmente na área automobilística, e de bens de consumo em geral, tem sido amplamente usado, buscando uma demanda crescente pela injeção de materiais poliméricos.

Vários tipos de materiais compósitos podem ser observados na Figura 1 (4):

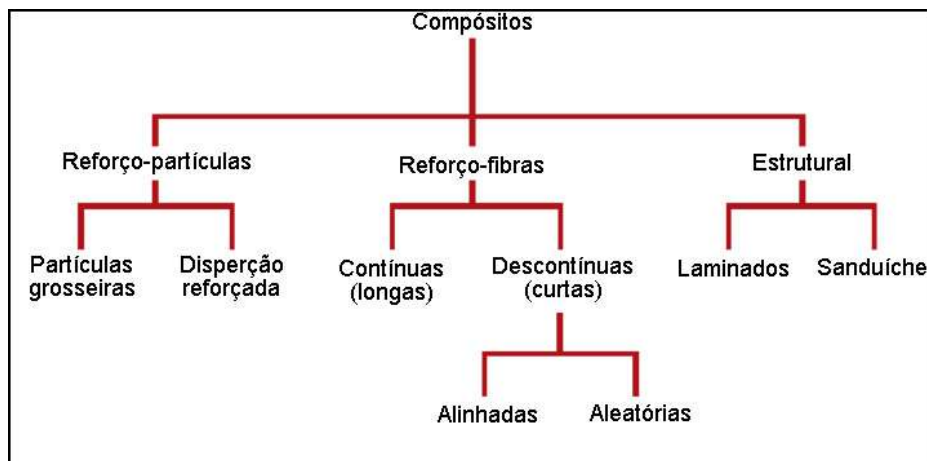


Figura 1: Classificação dos materiais compósitos

Compósitos poliméricos consistem em materiais cuja matriz é apresentada na forma de um polímero termoplástico ou termofixo. Entre eles o polipropileno (PP), polietileno (PE), poliamida (PA), resina epóxi. Quanto aos reforços que podem ser particulado podendo ser argilas, diatomitos, carbonato de cálcio ou fibras tais como de vidro, aramidas ou carbono. Possui uma vasta utilização pois promove o aumento significativo de propriedades mecânicas e térmicas (4).

No que tange aspectos do polipropileno, este é um termoplástico semicristalino, considerado uma poliolefina, pois é obtido a partir de um monômero que, por sua vez, é obtido através do fracionamento do petróleo. O propeno ou propileno é o monômero que pode ser obtido o polipropileno, por reação catalítica de polimerização (5).

A Figura 2 apresenta a reação de polimerização do propileno para o polipropileno.

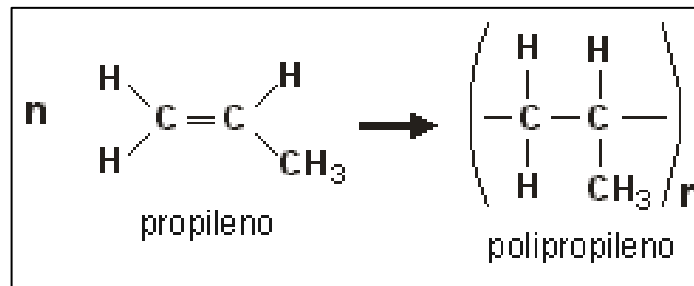


Figura 2: Reação de btenção do polipropileno

Por possuir baixa densidade ($0,90\text{g/cm}^3$) o polipropileno tem amplo uso comercial por ser muito leve. Apresenta excelentes características elétricas e isolantes, é um material quimicamente inerte e apresenta a resistência à molhabilidade típica dos polímeros de hidrocarbonetos apolares. À temperatura ambiente, é insolúvel em quase todos os solventes orgânicos (6).

Entre os polímeros, o polipropileno (PP) é um dos mais estudados quando se pretende obter polímeros carregados e/ou reforçados (7). Quanto à terra diatomácea ou diatomita, esta se apresenta como mineral de origem sedimentar e biogênica, constituída a partir do acúmulo de carapaças de algas diatomáceas que se fossilizaram pelo depósito de SiO_2 sobre a sua estrutura. A fixação deste óxido de silício, pelas algas, está relacionada com o ciclo geoquímico de decomposição das argilas, atuando como parte da estrutura para estas algas. Sua composição química, além do SiO_2 , principal constituinte mineral da diatomita que se apresenta majoritariamente na fase amorfa, outros óxidos podem estar presentes, tais como Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O , K_2O , TiO_2 e P_2O_5 .

Compósitos de polipropileno com diatomita foram investigados por vários autores e empresas. Investigações mostraram a interação do PP com talco e sílica particulada verificando alterações no comportamento de fluxo, ganhos em resistência a tração e flexão e possibilidade de distribuição homogênea da carga na matriz polimérica evidenciada no ensaio de MEV (7). Estudos comparativos entre o polipropileno com talco e o polipropileno com terra diatomácea observaram interferências na cristalinidade do compósito, ganhos em módulo elástico e elevação nas temperaturas de amolecimento Vicat e temperatura de deflexão ao calor (HDT) (8). Outros estudos sugeriram que a diatomita e outros agentes antibloqueantes inorgânicos interagindo com polímeros de baixa massa molar reduz a possibilidade de migração dos mesmos (9). A aplicação da terra diatomácea atuante como uma barreira física bloqueando a polimerização do filme polimérico logo após a manufatura (*blocking*) e também após a produção (*reblocking*) (10). Microrrugosidades são promovidas no filme com a adição da terra diatomácea conferindo o efeito do bloqueio.



Materiais e métodos

Equipamentos utilizados

- Balança semianalítica, marca Mettler Toledo, modelo XS6002S;
- Estufa marca Fanen, modelo 315 SE;
- Extrusora dupla rosca marca Thermo Scientific, modelo HAAKE PolyLab OS RheoDrive 7;
- Injetora de bancada marca Thermo Scientific modelo HAAKE MiniJet II;
- Difractômetro de raios X marca Panalytical, modelo Empyrean;
- FT-IR Thermo Scientific, modelo Nicolet iS50;
- Potencial zeta marca Malvern, modelo Nano ZS90;
- DSC marca TA, modelo Q20;

Matéria prima

Polipropileno marca Brasken grade H 107 para injeção;
Diatomácea (diatomita) calcinada micronizada;

Preparação das amostras

A resina foi secada em estufa por 2 horas a 80°C. Após secagem iniciou-se a extrusão no equipamento. Em seguida foi pesada em balança semianalítica, 1700g de polipropileno em seguida foi pesado 300g da diatomácea. A mistura foi homogeneizada em um saco plástico inflado com ar por meio de agitação constante por 2 minutos. Após homogeneização a mistura foi seca em estufa por 2 horas a 80°C. Depois de decorrido o tempo de secagem foi iniciada a extrusão em extrusora dupla rosca modular corrotante a temperatura de 200°C.

Foi iniciado então o processo de injeção dos corpos de prova. Primeiro foram injetados os discos de PP puro seguido pelo composto de PP + 5% de diatomita e por última o composto de PP + 15% de diatomita, sendo este critério adotado para prevenir remotas, porém possíveis, contaminações entre um tipo e outro de composto. Foram injetados corpos de prova circulares que foram utilizados nos ensaios de difratometria de raios X e espectrometria de infravermelho por transformada de Fourier.

A injeção dos corpos de prova foi realizada com os parâmetros: temperatura do cilindro 235°C, temperatura do molde 35°C, pressão do cilindro de injeção 250 bar, tempo de injeção de 15s, tempo de resfriamento de 30s e extração do corpo de provas realizada manualmente.

Análise de difração de raios X

As amostras circulares dos três tipos (PP puro, PP + 5% de diatomácea e PP + 15% de diatomácea) foram montadas no porta-amostra e efetuou-se uma varredura entre os ângulos de 5°

a 80° em 2θ , com passo de $0,02^\circ$, tempo por passo de 12 segundos, tubo com anodo de cobre. A potência utilizada foi de 45kV e 40mA.

Após a obtenção dos difratogramas, os mesmos foram tratados no software HighScore v12, para a identificação das fases presentes utilizou-se o banco de dados cristalográfico ICDD PDF 2012.

Análise de FT-IR

As mostras circulares dos três tipos (PP puro, PP + 5% de diatomácea e PP + 15% de diatomácea) foram posicionadas sucessivamente na área de leitura do equipamento. As configurações dos parâmetros do equipamento foram: refletância totalmente atenuada, faixa de 4000 a 600 cm^{-1} , resolução de 4 cm^{-1} e 20 scans/s. A amostra foi posicionada na área de refletância para sua leitura.

Análise de DSC

As amostras PP puro, PP + 5% de diatomácea e PP + 15% de diatomácea foram submetidas à análise de DSC com a metodologia cuja sequencia se dá por aquecimento, resfriamento e aquecimento. As condições de ensaios ajustadas no equipamento foram: temperatura inicial $23\pm 3^\circ\text{C}$, taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. e temperatura final de $250\pm 3^\circ\text{C}$ tanto para primeiro quanto para o segundo aquecimento. O resfriamento ocorreu de forma natural de $250 \pm 3^\circ\text{C}$ à temperatura ambiente.

Análise de resultados

A amostra de diatomita pura que foi submetida a leitura no difratômetro não apresentou picos de difração de alta intensidade consequentemente não definidos observados na Figura 3. Foi realizada uma varredura entre os ângulos de 5° a 80° em 2θ .

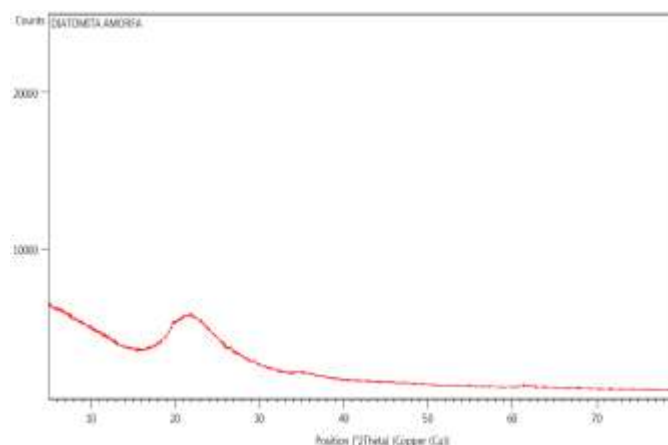


Figura 3: Difratograma da diatomita

O difratograma apresentado Figura 3 apresenta uma banda entre os ângulos de 15° a 35° em 2θ sugere que a amostra tenha caráter amorfo entretanto com uma breve organização dos átomos. A amostra de diatomita que foi submetida à calcinação e posterior leitura no difratômetro, sendo que o difratograma obtido está apresentado na Figura 4:

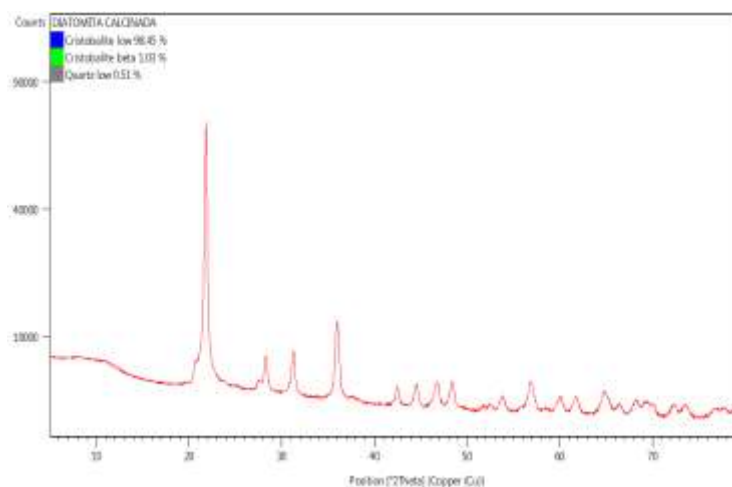


Figura 4: Difratograma da diatomita calcinada

O difratograma apresentado na Figura 4 apresenta uma banda entre os ângulos de 15° a 35° em 2θ sugere que a amostra tenha caráter predominantemente cristalino, isto pode ser evidenciado devido a presença de picos de difração para a cristobalita apresentados na Tabela 1 e uma pequena contaminação de quartzo.

Tabela 1 – Picos e intensidade da difração da cristobalita

| Cristobalita | | Quartzo | |
|-------------------------|-----------------|-------------------------|-----------------|
| Ângulo de difração (2θ) | Intensidade (%) | Ângulo de difração (2θ) | Intensidade (%) |
| 21,894 | 100 | 21,808 | 13,1 |
| 28,336 | 7 | 27,690 | 100 |
| 31,285 | 9 | 38,252 | 16 |
| 35,981 | 13 | 40,835 | 13 |

As Figuras 5 e 6 mostram respectivamente os difratogramas do PP puro, PP com 5% de diatomácea e PP com 15% de diatomácea.

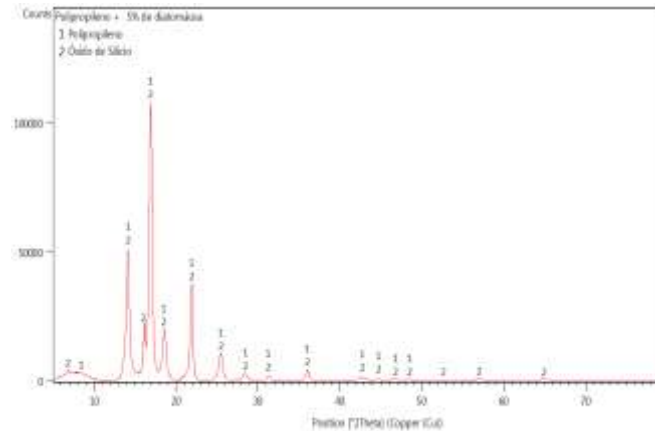


Figura 5: Difratograma PP puro

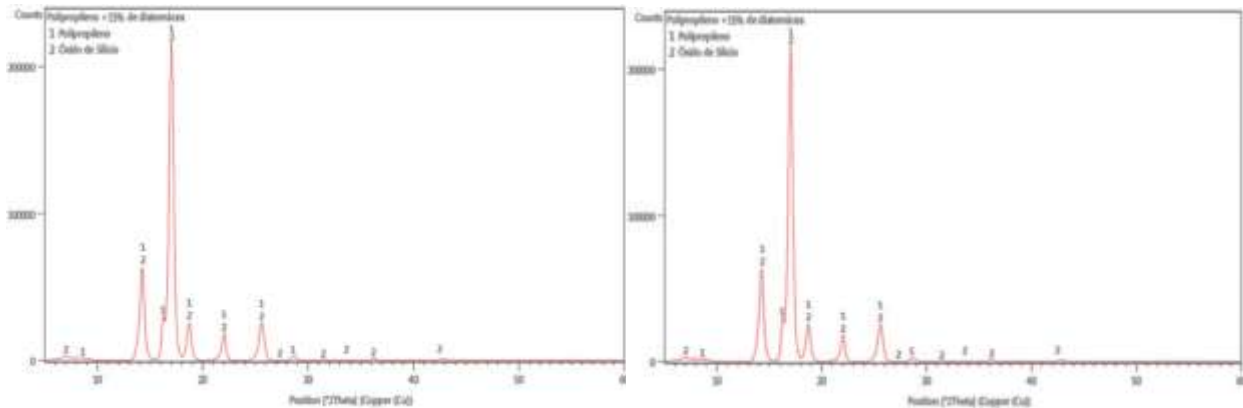


Figura 6: Difratograma PP com 5% e 15% de diatomácea respectivamente

O difratograma obtido a partir da leitura da amostra de PP puro, os picos de difração encontrados sugerem que se trata de um polímero isotático com estrutura espacial romboédrica dado pelos planos de difração (040), (011) e (130).

A amostra de PP com adição de 5% em massa de diatomácea, o mesmo sugere a presença da cristobalita identificada como óxido de silício. Pode-se observar que os picos de difração de maiores intensidades pertencem ao PP, entretanto, entre os ângulos 24° e 27° há a presença de um pico que sugere a presença da fase mineral. Já o difratograma da amostra de PP com adição

de 15% em massa de diatomácea, o mesmo sugere a presença da cristobalita identificada como óxido de silício. Pode-se observar que os picos de difração de maiores intensidades pertencem ao PP e entre os ângulos 24° e 27° há a presença da fase mineral e o pico gerado possui intensidade superior ao difratograma com 5% de diatomácea, confirmado que a concentração incrementada em 10% foi efetivada.

Conclui-se que de fato houve diminuição no teor de cristalinidade cujos valores podem ser observados na Tabela 2:

Tabela 2 – Resultados do teor de cristalinidade das amostras por DRX

| Amostra | Teor de cristalinidade (%) |
|-----------------------------------|----------------------------|
| Polipropileno puro | 51,08 |
| Polipropileno + 5% de diatomácea | 45,21 |
| Polipropileno + 15% de diatomácea | 39,05 |

As amostras de PP puro, PP + 5% de diatomita e PP + 15% de diatomita, que foram submetidas a leitura no espectrômetro e apresentaram bandas com valores característicos ao polipropileno mostradas nas Figuras 7 e 8:

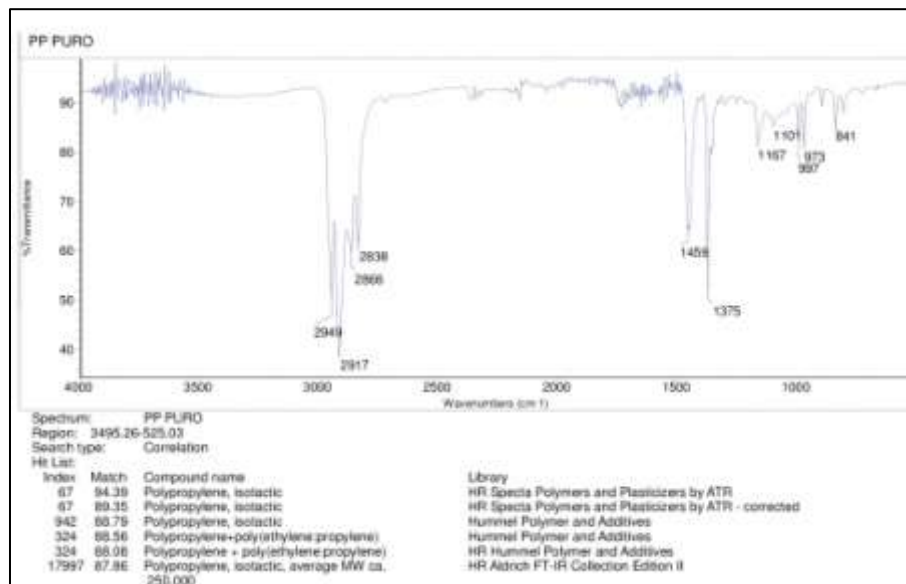


Figura 7: Espectro do PP puro

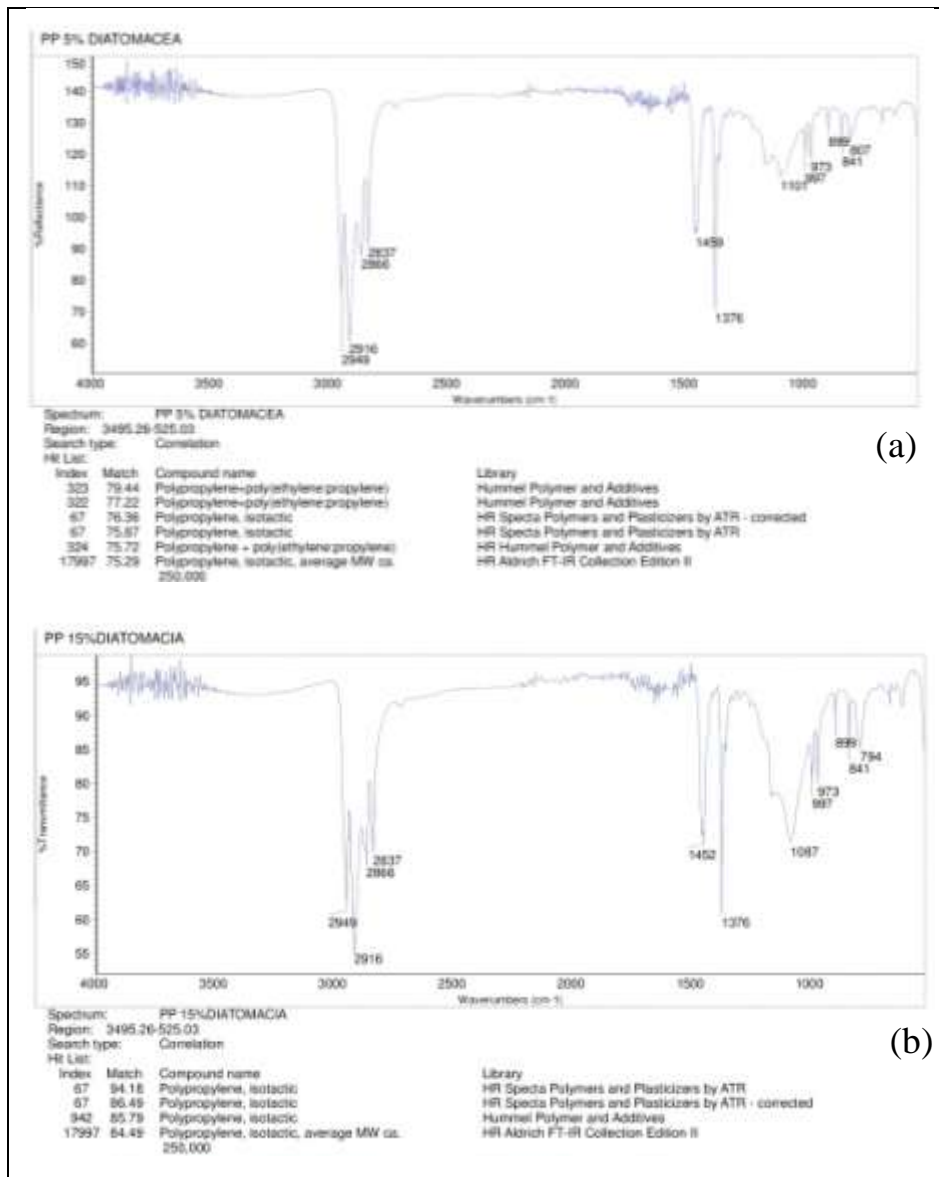


Figura 8: Espectro do PP 5% (a) e PP 15% (b) de diatomita respectivamente

A Figura 8 apresenta o espectro de infravermelho mostrando resultados indicados em vermelho sugerindo a presença da fase mineral dispersa no compósito tanto com 5% como com 15% de diatomita no polipropileno, porém observada uma banda de maior intensidade para 15% sugerindo que a contração da fase mineral foi aumentada.

As análises de DSC amostras de PP puro, PP + 5% de diatomita e PP + 15% de diatomita, que foram submetidas à leitura no DSC apresentaram bandas com valores característicos ao polipropileno. Os parâmetros de ensaio temperatura inicial de $23^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ (temperatura ambiente), temperatura final de $250^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ e taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. São mostradas nas Figuras 9 e 10 as curvas do PP puro, PP 5% e PP 15% de diatomita:

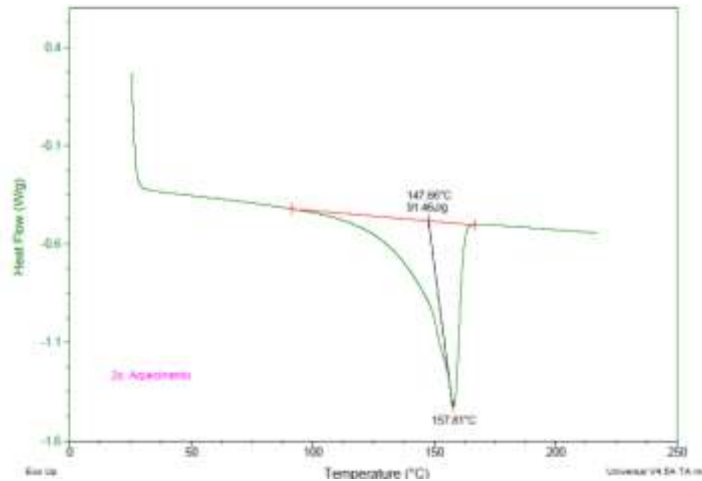


Figura 9: Calorimetria do PP puro

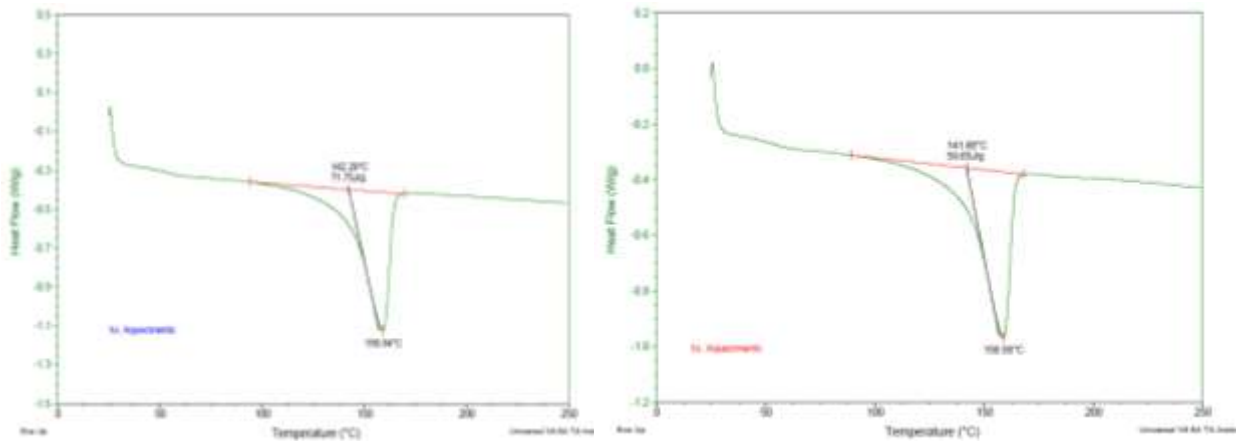


Figura 10: Calorimetria do PP 5% e PP 15% de diatomita respectivamente

A Figura 9 apresenta temperatura inicial de $147,65^{\circ}\text{C}$ para o PP puro com calor de fusão em $91,46\text{J/g}$. Já a 10 apresenta temperatura inicial extrapolada de $142,29^{\circ}\text{C}$, calor de fusão de $71,75\text{J/g}$ e temperatura do pico de $158,84^{\circ}\text{C}$ para o PP 5% diatomita e pico com temperatura



inicial extrapolada de 141,88°C, calor de fusão de 59,65J/g e temperatura do pico de 158,58°C para o PP 15% diatomita.

A Tabela 3 mostra os resultados com respectivos valores de cristalinidade comparativos entre a técnica de difração de Raios X e DSC:

Tabela 3 – Resultados do teor de cristalinidade das amostras por DRX

| Amostra | Cristalinidade por DRX (%) | Cristalinidade por DSC (%) |
|-----------------------|----------------------------|----------------------------|
| PP puro | 51,08 | 51,58 |
| PP + 5% de diatomita | 45,21 | 45,52 |
| PP + 15% de diatomita | 39,05 | 37,83 |

Conclusão

Através dos resultados obtidos, pode-se concluir que a incorporação da diatomita no polipropileno promoveu diminuição da cristalinidade. Esta diminuição pode ser comprovada pelas análises instrumentais que foram realizadas nas amostras.

A caracterização por DRX comprovou que a diatomita quando calcinada é acometida pela mudança de fase mineralógica, isto é provado nos difratogramas. O difratograma da diatomita natural apresentou apenas a banda do amorfo, já o difratograma da amostra após calcinação apresentou picos de difração, evidenciando a nova fase formada. Quanto ao difratograma do polímero analisado trata-se do polipropileno isotático e quando analisadas as misturas foi possível identificar e comprovar a incorporação da fase mineral à matriz polimérica. Os ensaios realizados neste trabalho mostram que é possível utilizar desta técnica para uma eventual descoberta de fases mineralógicas e ou cristalinidade sem recorrer a ensaios térmicos.

A caracterização por FT-IR comprovou a análise realizada pelo DRX, que de fato, o polímero analisado é realmente o PP isotático, além desta comprovação, pode ser visto a concentração de diatomita incorporada ao compósito por meio das bandas características apresentadas. A determinação do tamanho de partículas por difração a laser mostrou que os grãos



possuem um diâmetro médio na escala micrométrica, esta característica influi na dispersão do mineral na matriz.

A análise por DSC mostrou que em relação entre o PP puro e o PP com 5% de diatomita houve decréscimo na temperatura de fusão o mesmo fenômeno pode ser visto entre a mistura de PP com 15% de diatomácea, isto indica que, houve influência no teor de cristalinidade, ou seja, existe uma dificuldade de empacotamento das moléculas devido a presença da carga, entretanto esta diferença média de temperatura não foi muito significativa, apenas na ordem de $\pm 2,0^{\circ}\text{C}$, comprovando-se assim a diminuição da cristalinidade observada pelo DRX levando-se em consideração os valores de entalpia obtidos. A diminuição da cristalinidade do compósito ocorreu devido à presença dos grãos de diatomita na matriz polimérica. A dispersão fez com que as moléculas orgânicas tenham dificuldade em se empacotarem e em decorrência deste fenômeno não há formação de cristais tanto quanto seria em um material natural sob as mesmas condições de processamento.

Considerações finais

Este trabalho teve como propósito elucidar informações e dados comparativos dos efeitos da incorporação de diatomita em polipropileno, bem como mostrar por diferentes técnicas de caracterização, as possibilidades de interpretação e entendimento do comportamento de cristalização destes compósitos.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Faculdade SENAI de Tecnologia e ao ISI – Instituto SENAI de Inovação pelo incentivo e disponibilidade de uso dos equipamentos de laboratório

Referências

- (1) LANDEL, Robert F.; NIELSEN, Lawrence E.. **Mechanical properties of polymers and composites**: second edition, revised and expanded. 2 ed. Boca Raton: CRC PRESS Taylor & Francis, 1994.
- (2) MARINUCCI, Gerson. **Materiais compósitos poliméricos fundamentos e tecnologia**. 1 ed. São Paulo: Artiber, 2011.
- (3) LAZARETI, Clodoaldo. **Nanocompósitos de poliuretano com argila organofílica**. 2010. 93 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Nanociências e Materiais Avançados, Universidade Federal do ABC, Santo André, 2010.
- (4) CALLISTER JUNIOR, Willian D.. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 7. ed. São Paulo: Ltc Editora, 2008. 704 p.



- (5) BRASKEM. **Poliiolefinas**. Disponível em: http://www.braskem.com/catalogos2015/poliiolefinas_ago2015.pdf>. Acesso em: 13 ago.
- (6) EBEWELE, Robert O. **Polymer science and technology**. 1 ed. Nova Iorque: CRC Press, 2000.
- (7) MIRANDA, Leila Figueiredo de et al. **Estudo comparativo do polipropileno modificado pela presença de talco e sílica**.2002. Disponível em: https://www.ipen.br/biblioteca/cd/cbecimat/2002/arqs_pdf/pdf_400/tc403-003.pdf>. Acesso em: 12 jun. 2018.
- (8) ANDRADE, Robert Fernandes. **Estudo comparativo de polipropileno com talco e polipropileno com terra diatomácea**.2017. 80 f. TCC (Graduação) - Curso de Tecnologia em Polímeros, Faculdade Senai de Tecnologia Ambiental, São Bernardo do Campo, 2017.
- (9) TAVARES, Tatiana Tamara da Rosa. **Efeito da natureza da sílica usada como antibloqueante nas propriedades de filmes de polipropileno**. 2013. 80 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós Graduação em Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.
- (10) CROSSFILTER (São Paulo) (Ed.). **Terras filtrantes**. 2018. Disponível em: www.crossfilter.com.br>. Acesso em: 12 jun. 2018.

Abstract. The objective of the work was to develop a polypropylene (PP) composite material with the addition of diatomaceous earth at concentrations of 5% and 15% by mass and to measure the crystallinity content of the same by XRD and DSC techniques. With these formulations, it was sought to obtain a material with gain of mechanical and physical properties with respect to the polymer in its natural form. The diatomite in its natural form, whose chemical composition is mainly SiO₂ and characteristic predominantly amorphous. When calcined at a temperature above 1000°C the diatomaceous earth is crystallized by first forming a quartz phase having a hexagonal structure and as time and temperature advances crystallize in cristobalite having a cubic structure. The incorporation was done by means of a twin-screw extruder for a more concise homogenization and test bodies were submitted and subjected to physical and mechanical tests. X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectrometry (FT-IR), differential scanning calorimetry (DSC) and particle size were performed. Considering the results obtained, a more comprehensive study is proposed to replace high-cost engineering materials per kg by the composite studied here, aiming to have similar physical and thermal properties at a lower cost.