

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

**DETERMINAÇÃO DO TEOR MÁSSICO DE BLENDA
BINÁRIAS DE POLÍMEROS SEMICRISTALINOS VIA DSC:
uma nova abordagem matemática**

JORGE BAES CAETANO

SÃO CARLOS - SP
2025

**DETERMINAÇÃO DO TEOR MÁSSICO DE BLENDA
BINÁRIAS DE POLÍMEROS SEMICRISTALINOS VIA DSC:
uma nova abordagem matemática**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos, como requisito parcial para obtenção do título de bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Lucas Henrique Staffa

São Carlos - SP
2025



ATA DE DEFESA DE TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO (TCC)

NOME: Jorge Baes Caetano

RA: 790920

TÍTULO: Determinação do teor mássico de blendas binárias de polímeros semicristalinos via DSC: uma nova abordagem matemática

ORIENTADOR(A): Prof. Dr. Lucas Henrique Staffa

CO-ORIENTADOR(A):

DATA/HORÁRIO: 14/02/2025, 9h

BANCA – NOTAS:

	Monografia	Defesa
Prof. Dr. Lucas Henrique Staffa	10,0	10,0
Prof. Dr. Juliano Marini	10,0	10,0
Média	10,0	10,0

BANCA – ASSINATURAS:

Prof. Dr. Lucas Henrique Staffa

Documento assinado digitalmente
gov.br LUCAS HENRIQUE STAFFA
Data: 14/02/2025 09:56:27-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Juliano Marini

Documento assinado digitalmente
gov.br JULIANO MARINI
Data: 14/02/2025 10:02:06-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho especialmente ao professor José Augusto Marcondes Agnelli, pois foi em uma conversa de final de aula que surgiu toda a ideia e inspiração para este trabalho.

AGRADECIMENTO

Em primeiro lugar, agradeço ao professor Agnelli, cuja conversa ao final de uma aula trouxe toda a ideia e inspiração para este trabalho.

Meu agradecimento especial ao meu orientador, Lucas Staffa, por a todo momento estar presente e se mostrar disposto a contribuir no desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço imensamente à minha família e à minha companheira Isa por todo o suporte, incentivo e compreensão ao longo do curso.

Sou grato a todos meus amigos e amigas de curso, que tornaram essa trajetória muito mais rica e significativa. Em especial, agradeço ao Victor Habechian Sabino, André Yoshioka, Davi Caetano, Gabriel Mascarenhas, Anna Júlia São Gregório, Vitória de Alencar, Herich Lopes, Vinícius Braga, Fernando Schmidt, Renan Valério, Kenzo Akaki, Bruno de Luca e Bruno Ícaro, por serem fundamentais na minha formação acadêmica e pessoal, proporcionando apoio, aprendizados, trocas e parcerias inesquecíveis.

Agradeço ao suporte técnico de Osvaldo Jr e Lourival, que auxiliaram diretamente na produção das blendas e nos ensaios DSC.

Agradeço aos meus professores da graduação, com destaque aos da área de polímeros, pelo ensino de conceitos e fundamentos essenciais ao desenvolvimento deste trabalho.

Por fim, agradeço aos alunos de pós-graduação que gentilmente me auxiliaram durante o processo: Iago, Lívia e Aline.

“Neste caso, você pode fazer uma hipótese do grau de cristalinidade para os polímeros e obter uma estimativa do teor mássico da blenda”, Agnelli (2023)

RESUMO

Este trabalho apresenta o desenvolvimento e validação de uma nova abordagem matemática para a determinação do teor mássico de blendas binárias imiscíveis de polímeros semicristalinos, utilizando calorimetria exploratória diferencial (DSC). Métodos já estudados para análises quantitativas de blendas poliméricas geralmente exigem a caracterização prévia dos componentes individuais e de suas misturas em diferentes proporções, aspectos que podem restringir e aumentar os custos de sua aplicação. A metodologia proposta é inovadora ao dispensar esses requisitos, sendo especialmente relevante no contexto da reciclagem mecânica de embalagens plásticas multicomponentes. Neste caso, é comum que polímeros reciclados tenham contaminação de outro polímero tanto pela separação inadequada quanto pela reciclagem de embalagens multicamadas, constituídas por mais de um polímero. A abordagem aqui apresentada é baseada no ensaio DSC, a partir de medidas de entalpias de fusão dos polímeros na blenda binária. Fundamentando-se na equação de grau de cristalinidade, obtém-se um modelo matemático que consiste em filtrar um conjunto bidimensional, denominado conjunto de cristalinidade, por condições de contorno. A partir deste conjunto reduzido é calculado os possíveis valores de fração mássica dos polímeros na blenda, e pela média determina-se o teor mássico, uma vez que estes valores convergem para o teor real. Para validação do método foram preparadas sete blendas de polietileno de alta densidade e polipropileno isotático (HDPE/PP) com composições de 5, 20, 40, 50, 60, 80 e 95% (m/m) de HDPE, por meio de uma extrusora dupla-rosca co-rotacional interpenetrante. Cada mistura polimérica foi micronizada por moagem criogênica, para melhor representatividade da fração mássica nominal e o pó foi submetido ao ensaio DSC. Dessa maneira, a abordagem matemática desenvolvida foi aplicada para cada amostra a fim de obter seu respectivo teor mássico. Por fim, para validação do método, estes valores foram comparados ao teor nominal. Os resultados demonstraram que o método foi bem sucedido em determinar a fração mássica de HDPE na blenda HDPE/PP. Para as blendas com 5%, 20%, 40%, 50%, 60%, 80% e 95% em massa de HDPE o método determinou os teores de 4,7%, 21,1%, 40,0%, 43,3%, 55,9%, 76,9% e 95,7% (m/m), com erros, respectivamente, de 0,3%, 1,1%, 0%, 6,7%, 4,1%, 3,1% e 0,7% (m/m) de HDPE. Este estudo propõe uma ferramenta promissora para caracterização quantitativa de blendas poliméricas de polímeros semicristalinos e abre novas perspectivas para pesquisas futuras na área.

Palavras-chave: Análise quantitativa. Blendas. DSC.

ABSTRACT

This work presents the development and validation of a novel mathematical approach for determining the mass fraction of binary blends of semicrystalline polymers using differential scanning calorimetry (DSC). Existing methods for quantitative analysis of polymer blends often require prior characterization of individual components and their mixtures at different proportions, which can limit their applicability and increase costs. The proposed methodology is innovative as it eliminates these requirements, making it particularly relevant in the context of mechanical recycling of plastic packaging. In this scenario, polymer blends are common due to improper disposal and separation, as well as the presence of multilayer packaging composed of multiple polymers. The presented approach is based on DSC analysis, utilizing melting enthalpy measurements of the polymers in the binary blend. Grounded in the crystallinity degree equation, a mathematical model is developed to filter a bidimensional set, referred to as the crystallinity set, by applying boundary conditions. From this reduced set, the possible mass fraction values of the polymers in the blend are calculated, and the average of these values is used to determine the final mass fraction, as they converge to the true composition. To validate the method, seven HDPE/PP blends were prepared with HDPE compositions of 5%, 20%, 40%, 50%, 60%, 80%, and 95% using a twin-screw extruder. Each polymeric mixture was cryogenically milled to improve the representativeness of the nominal mass fraction, and the resulting powder was subjected to DSC analysis. The mathematical approach was applied to each sample to determine its respective mass fraction, and these values were compared to the nominal compositions for validation. The results demonstrated the method's success in determining the HDPE mass fraction in the HDPE/PP blend. For blends with 5%, 20%, 40%, 50%, 60%, 80%, and 95% HDPE, the method determined compositions of 4.7%, 21.1%, 40.0%, 43.3%, 55.9%, 76.9%, and 95.7%, with respective errors of 0.3%, 1.1%, 0%, 6.7%, 4.1%, 3.1%, and 0.7%. This study proposes a promising tool for the quantitative characterization of semicrystalline polymer blends and opens new perspectives for future research in the field.

Keywords: Quantitative analysis. Blends. DSC.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	3
3. MATERIAIS E MÉTODOS	13
3.1. MATERIAIS	13
3.2. METODOLOGIA	13
3.2.1. Preparação das blendas	13
3.2.2. Calorimetria diferencial de varredura (DSC)	14
3.2.3. Cálculo do grau de cristalinidade por DSC.....	17
3.2.4. Método matemático de filtragem para determinação do teor mássico de blendas	18
3.2.6. Programação em Python	22
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	24
4.1. ENSAIO DSC.....	24
4.2. DETERMINAÇÃO DO TEOR MÁSSICO POR REGRESSÃO LINEAR	29
4.3. DETERMINAÇÃO DO TEOR MÁSSICO PELO MÉTODO DE FILTRAGEM.....	30
4.3.1. Definição do incremento e parâmetro de filtragem.....	31
4.3.2. Filtragem dos elementos do conjunto de cristalinidade C	32
4.3.3. Determinação do teor mássico de HDPE	33
4.3.4. Influência dos parâmetros na análise.....	38
4.4. COMPARAÇÃO DOS MÉTODOS DE REGRESSÃO LINEAR E DE FILTRAGEM	39
5. CONCLUSÃO	41
REFERÊNCIAS	43
APÊNDICE A – CÓDIGO DO MÉTODO DESENVOLVIDO	45
APÊNDICE B – MÉTODO DE REGRESSÃO LINEAR E DE FILTRAGEM	47

1. INTRODUÇÃO

Os materiais poliméricos são recentes na história da humanidade, sendo apenas no século XX desenvolvida a ciência que compreende e descreve o comportamento de macromoléculas. À medida que esta ciência se desenvolveu, novos materiais foram concebidos como, por exemplo, os termoplásticos, elastômeros, termofixos, compósitos, blendas, entre outros. Com o avanço do conhecimento, faz-se necessário o constante desenvolvimento e aprimoramento de técnicas de caracterização para contemplar o estudo da vasta e diversa ciência dos polímeros.

Neste contexto, o trabalho aqui apresentado pretende contribuir com esta ciência ao propor uma nova abordagem para a caracterização de blendas poliméricas binárias, com a finalidade da determinação do teor mássico de seus componentes. A partir de um ensaio de calorimetria diferencial de varredura (DSC), em conjunto com ferramentas matemáticas, desenvolveu-se um método para determinar o teor mássico de blendas binárias, especificamente formada por polímeros semicristalinos. Este método se destaca por dispensar de caracterização prévia dos componentes e de suas misturas em diferentes proporções.

Já existem iniciativas para investigação do teor mássico de blendas binárias, no entanto, algumas destas exigem caracterização dos componentes individuais, por exemplo, *via* termogravimetria (TGA), ressonância magnética nuclear (RMN), e espectroscopia Raman, etc. Cada método para determinação do teor mássico de blendas apresenta suas características e limitações. Portanto, a elaboração de novas abordagens tem grande importância para a ciência ao ampliar as possibilidades dos materiais a serem analisados, sendo que a limitação de uma técnica pode ser solucionada por outra, e vice-versa. Além disso, a técnica DSC é pouco explorada para tal finalidade, reforçando a importância da elaboração de novas maneiras de empregar os resultados DSC com este fim, ampliando o conhecimento sobre caracterização de blendas poliméricas.

As blendas são misturas físicas de dois ou mais polímeros, e estas combinações permitem desenvolver materiais com propriedades específicas. Para o estudo de blendas, o teor mássico de seus componentes influencia fortemente suas propriedades, e isto é muito relevante para a indústria, por exemplo, que requer materiais com propriedades específicas para diversas aplicações. Variando o teor

mássico pode-se controlar o módulo de elasticidade, resistência ao impacto, durabilidade mecânica e etc. Assim, dada uma aplicação, define-se, a partir de uma blenda, uma composição de polímeros que otimiza as propriedades para tal.

Não somente na indústria, as blendas também estão presentes na reciclagem de resíduos plásticos, um tema de grande importância cada vez mais explorado na atualidade. No caso das embalagens plásticas, é comum que as rotas de reciclagem resultem em blendas poliméricas. Isto ocorre principalmente pela separação inadequada ao descarte pós-consumo, levando à mistura de embalagens compostas por polímeros diferentes, e também porque há embalagens constituídas por mais de um polímero, como no caso das multicamadas. No primeiro caso, há a presença de um polímero não desejável, em baixa concentração, que pode prejudicar as propriedades do material reciclado ao final (por exemplo, poliolefinas HDPE, LDPE, LLDPE e PP). Já no segundo caso, tem-se uma mistura de dois ou mais polímeros a depender da embalagem multicamada, como exemplos: PEBD/PA, PP/EVOH PET/PEBD, PA/PP, PVC/PE, PS/PE (COLTRO, 2013).

Neste cenário, compreende-se a importância do desenvolvimento de técnicas para determinação do teor mássico de blendas binárias, especialmente para resinas PCR (*Post-Consumer Recycled*), onde não há posse dos polímeros individuais da mistura. Neste contexto, a proposta de determinação de teores mássicos apresentada aqui neste trabalho se destaca de forma inovadora, por dispensar tal requisito. Além disso, este método permite verificar lotes de blendas de fornecedores e validar produtos comerciais de uma maneira mais rápida, automatizada e de menor custo, pois não há necessidade de uma separação seletiva e nem caracterização prévia dos componentes da mistura.

Dessa maneira, o presente trabalho relata uma abordagem matemática para a determinação de teores mássicos de blendas poliméricas binárias formadas por polímeros semicristalinos. Tal iniciativa contribui para um campo ainda pouco explorado de caracterização *via* DSC sem a necessidade de caracterização prévia de misturas dos polímeros componentes.

2. REVISÃO DA LITERATURA

Uma blenda polimérica é a mistura física de dois ou mais componentes macromoleculares em que tenha pelo menos 2% em massa do constituinte minoritário (UTRACKI, 2002). Um conceito muito importante no estudo destes materiais é a miscibilidade dos polímeros presentes. A partir da termodinâmica, uma blenda miscível apresenta energia livre da mistura negativa, sendo que a mistura dos polímeros resulta em um sistema homogêneo de uma única fase. Do contrário, as blendas imiscíveis tem energia livre da mistura positiva e apresentam um sistema heterogêneo com mais de uma fase. Para este caso as blendas apresentam diversas morfologias, isto é, diferentes arranjos das fases presentes. A morfologia depende dos polímeros presentes, de seus teores mássicos e da rota e condição de processamento. Além disso, de acordo com o número de componentes a blenda é definida como binária (dois), ternária (três) e etc.

Para contextualizar e situar este trabalho, algumas técnicas que determinam o teor mássico dos componentes de uma blenda polimérica binária serão apresentadas. Para conduzir estas análises, é sempre necessária a caracterização dos polímeros individuais que constituem a mistura. A abordagem proposta neste trabalho dispensa tal requisito, sendo um ponto a se destacar frente às técnicas existentes.

Tomba e colaboradores (2000) se dedicaram a estudar técnicas de espectroscopias para análise quantitativa de blendas poliméricas, especificamente espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e espectroscopia Raman. A partir do espectro de uma blenda homogênea com "n" componentes, por análise Raman ou FTIR, após uma confiável calibração, têm-se que a intensidade, em uma frequência ν , é igual à soma das intensidades de cada polímero componente multiplicado pelo seu teor, como descrito pela **Equação 1**. Note-se que o último termo da equação se refere ao espectro branco (*background*).

$$I_{(\nu)}^B = \phi_1 I_{(\nu)}^{P1} + \phi_2 I_{(\nu)}^{P2} + \dots + \phi_n I_{(\nu)}^{Pn} + P_{(\nu)} \quad (1)$$

Dessa maneira, com os espectros dos polímeros puros e o auxílio de ferramentas matemáticas, é possível calcular para uma blenda qual o teor de seus componentes. O método foi testado para dois tipos de blendas, primeiramente para o

PS/PPO (poliestireno/poli(óxido de fenileno)); e depois para o PS/PVME (poliestireno/poli(vinil metil-éter)), ambos sistemas miscíveis (TOMBA, 2005). O resultado, apresentado na **Figura 1**, mostrou que a abordagem proposta é eficaz para determinar o teor mássico destes sistemas homogêneos.

Em outra abordagem, Prokhorov utilizou o mesmo princípio que Tomba e colaboradores, expandindo para blendas poliméricas imiscíveis, estudando os sistemas HDPE/PP (polietileno de alta densidade/polipropileno) e LDPE/PP (polietileno de baixa densidade/polipropileno) (PROKHOROV, 2018). Neste trabalho, foram escolhidas algumas bandas características do espectro Raman para cada polímero na mistura, de modo que não sejam coincidentes. Então, considerando uma blenda binária, o teor molar para o polímero 1 é determinado pela **Equação 2**, o qual descreve a razão entre a intensidade na blenda correspondente à banda característica do polímero 1 pela soma das bandas características de ambos polímeros. Na **Figura 2** observa-se a correlação do teor molar com o valor nominal, reforçando a eficácia da técnica de espectroscopia Raman para determinação de teores em blendas.

$$\%molar = \frac{I^{P1}}{I^{P1} + I^{P2}} \quad (2)$$

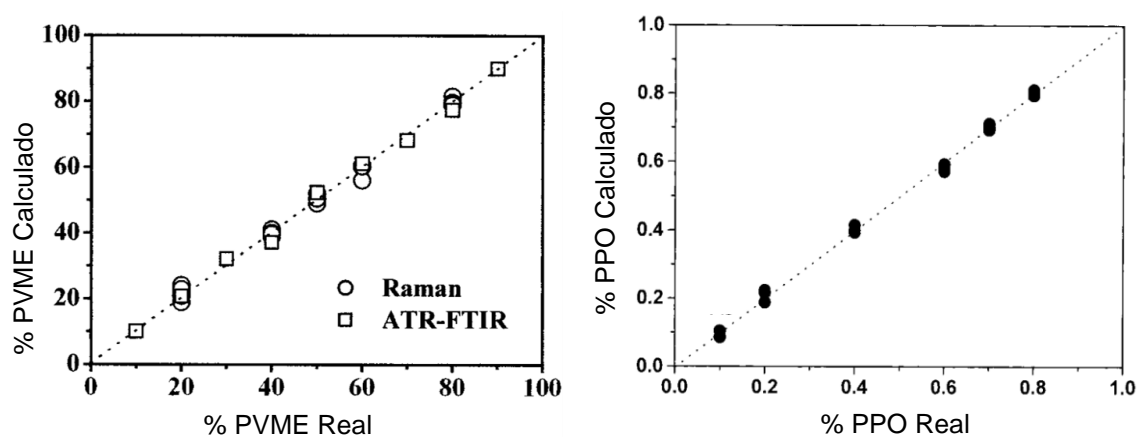


Figura 1 - Determinação do teor mássico das blendas PVME/PS e PPO/PS por espectroscopia Raman e FTIR. Adaptado para português de TOMBA, 2000 e 2005.

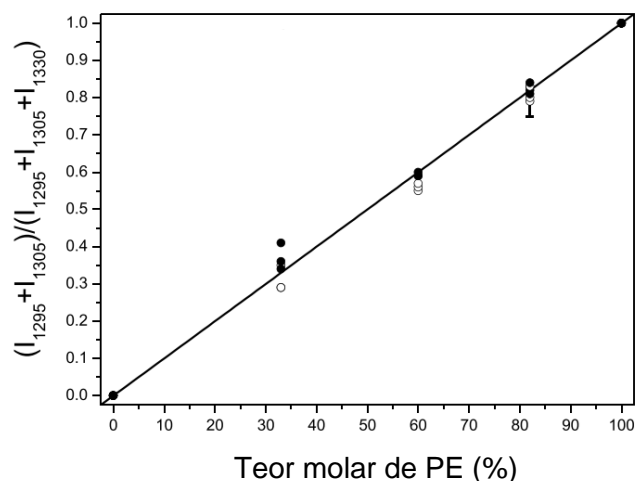


Figura 2 - Determinação do teor molar das blendas HDPE/PP por espectroscopia Raman. Adaptado para o português de Prokhorov, 2018.

No contexto de elastômeros, há trabalhos que estudaram a determinação quantitativa de borrachas em misturas. Em 2006, Vilmin e colaboradores utilizaram a técnica de espectroscopia de infravermelho próximo (NIR) para determinar o teor mássico de uma mistura de copolímero de estireno e butadieno (SBR) e poliisopreno (IR). Outro objetivo do trabalho foi de prever o teor de comonômeros estireno, 1,4-cis, 1,4-trans, 1,2-vinil em borrachas SBR. O trabalho utilizou 33 amostras de BR, 26 amostras de IR e 72 de SBR com diferentes concentrações de comonômeros. A partir destas 131 amostras, realizou-se medidas de NIR e utilizou-se a técnica matemática de regressão parcial de mínimos quadrados (PLS) para criar modelos matriciais para predição do teor de comonômeros na borracha SBR e também o teor de IR e SBR em misturas destas borrachas (VILMIN, 2006).

Após um tratamento massivo desses dados por meio do algoritmo PLS, foram testadas amostras e o método de predição teve grande eficácia para estimar o teor mássico de IR e SBR nas blendas e, além disso, pôde determinar o teor de comonômeros em cada polímero misturado na blenda. Para validação, o método foi comparado com a técnica de ressonância magnética nuclear do carbono 13 (RMN-C13), vide **Tabela 1**. Nota-se que, novamente, foi preciso utilizar amostras padrão conhecidas para a construção de um modelo matemático, além do trabalho massivo e custoso ao serem utilizadas 131 amostras.

Tabela 1 - Determinação do teor de SBR e IR na blenda e seus comonômeros. Adaptado para o português de Vilmin, 2006.

Substância		Blenda 1		Blenda 2	
		RMN-C13	Predição PSL	RMN-C13	Predição PSL
estireno		23	26	24	21
1,2 vinil BR	Teor mássico de comonômeros na borracha SBR	24	23	25	23
1,4 trans BR		44	47	43	45
1,4 cis BR		32	30	32	31
3,4 IR		6	7	7	8
1,2 vinil IR	Teor mássico de comonômeros na borracha IR	-	-	-	-
1,4 trans IR		24	25	24	24
1,4 cis IR		70	68	69	68
IR	Teor mássico na mistura SBR/IR	67	71	50	53

Outra técnica utilizada para determinação de teores mássicos em misturas de borrachas é a cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-MS). Esta técnica consiste em submeter a amostra à pirólise controlada de forma que os gases resultantes sejam analisados separadamente em um espectrômetro de massa. Isto permite a identificação de substâncias químicas provenientes da pirólise e também possibilita análises quantitativas, uma vez que o sinal é proporcional à massa da substância analisada. No trabalho de Chae e Choi (2022), blendas de borracha natural (NR) e SBR foram submetidas ao ensaio de CG-MS. A proposta para determinação do teor mássico dos componentes é identificar picos característicos da pirólise correspondente de cada borracha, no caso, estireno para o SBR e limoneno para a NR. Após identificados os picos, o teor mássico de SBR na mistura pode ser determinado com a razão da área do pico de estireno pela soma da área do pico de estireno e limoneno.

Outra abordagem analítica foi estudada por Kamiike e colaboradores (2022) utilizando a técnica de ressonância magnética nuclear de prótons (H^1 -RMN) para determinar o teor de componentes em blendas binárias a partir de poli (acrilonitrila-co- α -metilestireno) P(AN- α MS), poli(estireno-co- α -metilestireno) (S- α MS) e pela blenda poli(estireno-co-acrilonitrila)/polibutadieno ABS. Além de determinar o teor dos componentes na blenda, o estudo propõe prever os teores de comonômeros em cada copolímero na mistura. A análise foi baseada no método, já empregado por Vilmin, de regressão parcial de mínimos quadrados (PLS). Além disso, é proposto um

aprimoramento do PLS comparando este modelo à técnica do operador de seleção e encolhimento mínimo absoluto (LASSO). Ambos modelos de regressão linear foram aplicados nos espectros de H¹- RMN de 45 blendas binárias dos copolímeros (com diferentes combinações e teores de comonômeros). Ao final, a predição dos teores de comonômeros bem como a composição das blendas foi bem sucedida. Como conclusão, os autores destacaram que mesmo em sistemas complexos de blendas binárias de copolímeros é possível obter uma predição por regressão linear e estatística multivariável, a partir da técnica de RMN. Nota-se novamente que é preciso calibrar um modelo matemático a partir de blendas conhecidas.

Além das espectroscopias Raman, FTIR, NIR, CG-MS e RMN, a termogravimetria (TGA) também pode ser utilizada para determinação do teor mássico dos componentes de blendas, para alguns casos. Holló e colaboradores (2015) estudaram a técnica de TGA para calcular a fração mássica dos componentes na blenda NR/PMMA (borracha natural/poli(metil metacrilato)) pela deconvolução das curvas derivadas da perda de massa (DTG). Na **Figura 3** observa-se o gráfico DTG de uma amostra com 12% (m/m) de PMMA, e pela deconvolução dos picos, fazendo a razão das áreas, de forma análoga à **Equação 2**, obteve-se um teor de 15,8% (m/m) de PMMA.

Um esquema didático demonstrando a linha de raciocínio para a determinação do teor mássico de uma blenda imiscível binária genérica *via* TGA está apresentado na **Figura 4**. Nota-se que a curva DTG apresenta picos de decomposição que possibilitam o cálculo do teor de cada componente na blenda a partir da sua respectiva deconvolução. No caso em questão, trata-se, provavelmente, de uma blenda polimérica 60/40 (m/m).

Neste método, é necessário realizar a caracterização por TGA dos polímeros componentes para identificar os picos característicos e determinar qual pico corresponde a cada polímero. A sobreposição de picos pode dificultar a estimativa com maior confiabilidade. Além disso, polímeros que se decompõem em mais de um evento geram prejuízos na detecção precisa dos teores mássicos da blenda.

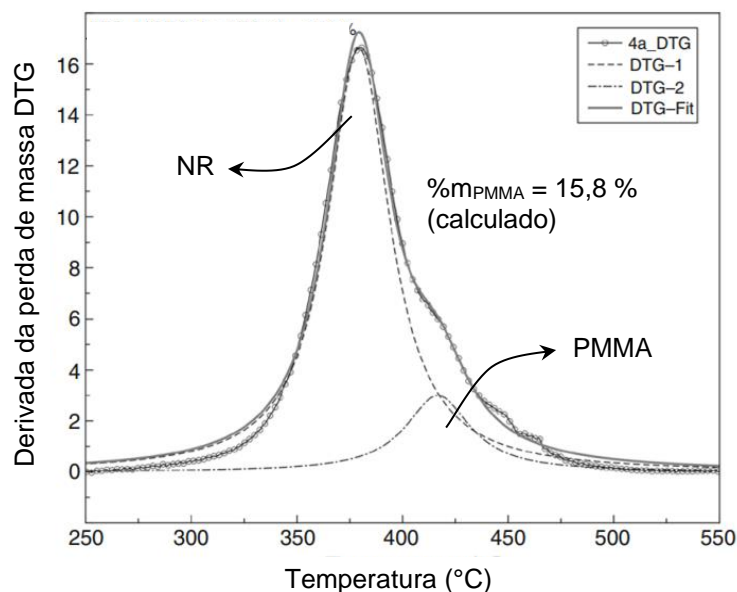


Figura 3 - Curva DTG para blenda NR/PMMA com 12% de PMMA. Adaptado para o português de HOLLÓ, 2015.

Finalmente, Riba e colaboradores (2019) estudaram a determinação da composição da blenda NR/SBR com a técnica de DSC e FTIR. A partir dos gráficos DSC e FTIR de 9 blendas foi aplicado pós-processamento destes dados com técnicas de algoritmo de projeções sucessivas (SPA), regressão por mínimos quadrados parciais (PLS) e algoritmo de validação cruzada *leave-one-out* (RIBA, 2019). Com isto, produziu-se um modelo otimizado para determinação do teor de cada componente na blenda. A **Figura 5** mostra os pontos indicados pelo algoritmo SPA para serem utilizados no método PLS. O modelo se mostrou bastante eficiente com ótima correlação do teor estimado ao nominal, $R^2 = 0,9998$. Observa-se que, novamente, este método exige um estudo prévio com blendas de diferentes teores para calibrar o modelo de determinação do teor mássico em composições desconhecidas.

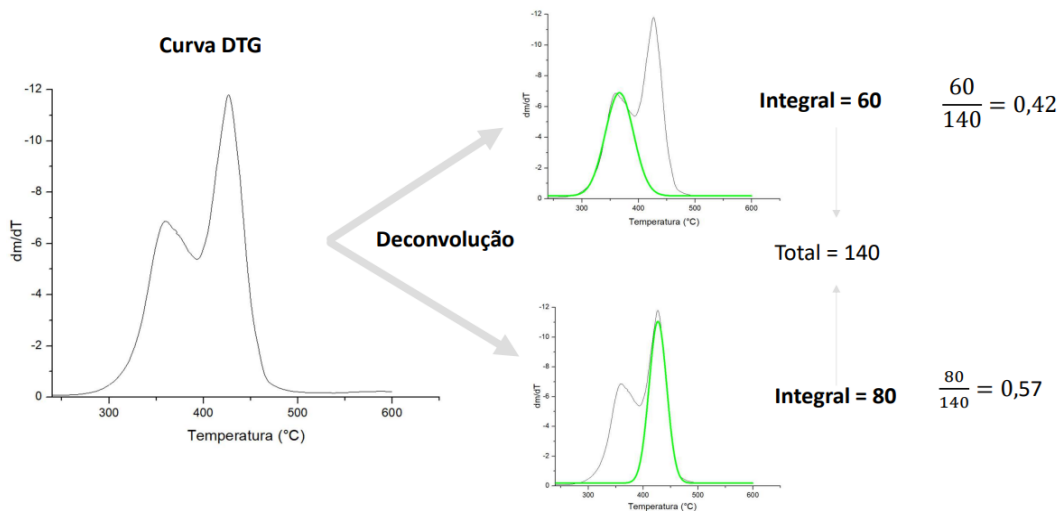


Figura 4 - Curva DTG de uma blenda imiscível bicomponente genérica.
Fonte: Autor próprio.

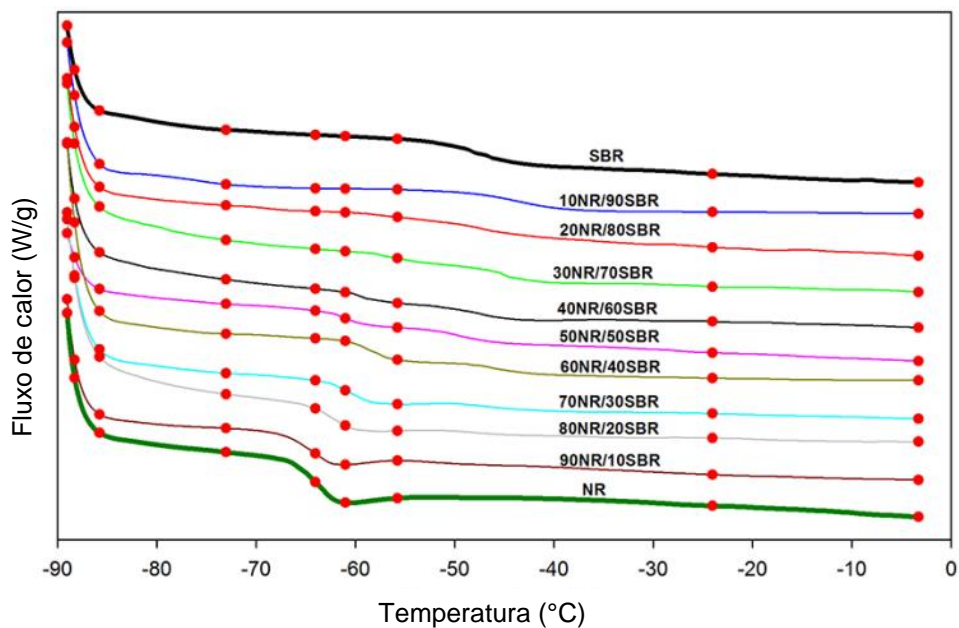


Figura 5 - Curva DSC das blendas NR/SBR com os pontos vermelhos indicados pelo algoritmo SPA. Fonte: Adaptado para o português de Riba, 2019.

A técnica de calorimetria diferencial de varredura (DSC) é uma análise térmica a qual uma amostra é submetida a uma varredura de temperatura, juntamente a um cadinho referência, e obtêm-se o fluxo de calor da amostra. Para esta técnica existem dois tipos de equipamentos, sendo o primeiro o DSC de compensação de potência, que apresenta dois sistemas de aquecimento independentes (um para a amostra e outro para a referência), realizando medidas diretas do fluxo de calor na amostra pela compensação de potência nos fornos para que estejam à mesma temperatura. O

outro tipo é o DSC de fluxo de calor, em que a amostra e a referência são colocadas em um mesmo sistema de aquecimento. Este equipamento mede a temperatura abaixo do cadinho referência e do conjunto da amostra e a partir de fundamentos termodinâmicos e matemáticos calcula-se o fluxo de calor da amostra (MENCZEL, 2009).

A medida do DSC é apresentada em uma curva de fluxo de calor *versus* temperatura ou tempo. A partir disto, é possível observar eventos endotérmicos (por exemplo fusão) e exotérmicos (por exemplo, cristalização, reações de oxidação ou reações de reticulação) sendo possível a quantificação da entalpia envolvida nestes processos. Algumas aplicações deste ensaio são, por exemplo: calcular o grau de cristalinidade do polímero com a entalpia de fusão; obter a temperatura de fusão do polímero; obter a cinética de cristalização ou de reticulação, com as curvas dos respectivos eventos (MENCZEL, 2009). Para este trabalho, a medida DSC será empregada para obter as entalpias de fusão de cada polímero componente da blenda, que são os *inputs* do método desenvolvido para análise quantitativa de misturas de polímeros semicristalinos.

Foram apresentadas diversas técnicas, como espectroscopias Raman, FTIR, NIR, CG-MS, RMN, TGA e DSC, e alguns métodos, principalmente utilizando regressões lineares para criar um modelo matemático, capaz de determinar o teor de componentes em blendas binárias. Cada abordagem apresenta suas limitações e características. Por exemplo, os métodos anteriormente apresentados baseados em FTIR, NIR, RMN e DSC necessitam de amostras padrão para estabelecer modelos matemáticos. Já outros métodos, como Raman, TGA e CG-MS não necessitam de modelos matemáticos de regressão linear, pois o teor mássico dos componentes é obtido pela razão entre área de picos no espectrograma. Apesar disso, estas técnicas requerem a caracterização prévia dos polímeros que compõem a mistura.

Neste trabalho de conclusão de curso será apresentado um novo método a partir da técnica de DSC para determinação quantitativa da composição de blendas especificamente binárias de polímeros semicristalinos imiscíveis. Frente aos outros métodos apresentados anteriormente, a abordagem aqui desenvolvida é inovadora, pois não requer caracterização prévia dos polímeros da mistura. Além disso, o método matemático aplicado é uma novidade, visto que não se baseia na construção de modelos de regressão linear, e nem segue a linha de raciocínio das técnicas Raman,

TGA e CG-MS, conforme apresentadas anteriormente.

Diferentemente dos trabalhos anteriores, o método matemático desenvolvido consiste em aplicar condições de contorno a um conjunto de teores mássicos possíveis, reduzindo seu número de elementos e convergindo para o teor mássico dos componentes da blenda em questão. A abordagem proposta será validada experimentalmente para a blenda HDPE e PP, sendo uma blenda binária imiscível de polímeros semicristalinos (LI, 2001). Para isso, sete blendas padrão, com teores mássicos conhecidos de PP e HDPE, foram preparadas *via* extrusão dupla-rosca co-rotacional interpenetrante e, em seguida, caracterizadas *via* DSC. Então, o método proposto foi aplicado e os teores mássicos obtidos foram comparados aos teores nominais, sendo possível sua validação para a blenda HDPE e PP.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. MATERIAIS

Para este trabalho foram preparadas blendas de polietileno e polipropileno. Os materiais poliméricos utilizados foram o polietileno de alta densidade (HDPE) grade GMM9450F da Braskem (densidade de $0,952 \text{ g/cm}^3$ e MFI ($190 \text{ }^\circ\text{C} / 21,6 \text{ kg}$) = $9,3 \text{ g/10 min}$), e o polipropileno isotático (PP) grade H 503 da Braskem (densidade de $0,905 \text{ g/cm}^3$ e MFI ($230 \text{ }^\circ\text{C} / 2,16 \text{ kg}$) = $3,5 \text{ g/10 min}$), ambos em forma de pellets.

3.2. METODOLOGIA

Para validar o método matemático desenvolvido, que determina a fração mássica em blendas de polímeros imiscíveis e semicristalinos, foram produzidas blendas de HDPE e PP de composições conhecidas. Estas blendas foram submetidas ao ensaio de DSC para medida da entalpia de fusão de cada polímero. Por fim, avaliou-se a eficácia do método em determinar o teor mássico da blenda HDPE e PP, comparando os valores obtidos pela abordagem matemática aos valores nominais. Para isso, esta seção está dividida no preparo das blendas poliméricas, no ensaio DSC e por fim são explicadas as ferramentas matemáticas utilizadas e detalhado o método desenvolvido neste trabalho.

3.2.1. Preparação das blendas

Primeiramente os pellets de HDPE e PP foram pesados e misturados para posteriormente serem alimentados na extrusora. Para cada composição utilizou-se $400,00\text{g}$ ao total, a proporção mássica de cada polímero está apresentada na **Tabela 2**. Antes da extrusão, os pellets foram secos por 24 horas a $50 \text{ }^\circ\text{C}$, em estufa com circulação forçada de ar, e misturados por tamboreamento manual.

A mistura física dos polímeros foi feita em uma extrusora dupla-roscas co-rotacional interpenetrante. O perfil das roscas utilizadas está indicado na **Figura 6**, com diâmetro $D = 19 \text{ mm}$ e $L/D = 25$. As mesmas condições de processamento foram utilizadas para todas as composições. As 5 zonas de temperatura da extrusora foram

definidas em 100, 180, 190, 200 e 200 °C. A extrusora foi operada a uma velocidade de 150 RPM, utilizando uma matriz de secção circular com 3,2 mm de diâmetro. O extrudado foi resfriado em banho de água à temperatura ambiente e recolhido em forma de filamento.

Tabela 2 - Proporção mássica nominal das blendas.

Amostra	Teor HDPE (%)	Teor PP (%)
5/95	5	95
20/80	20	80
40/60	40	60
50/50	50	50
60/40	60	40
80/20	80	20
95/5	95	5



Figura 6 - Perfil das roscas utilizadas para extrusão das blendas.

3.2.2. Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

O ensaio de calorimetria diferencial de varredura foi realizado em um equipamento DSC Q2000 da TA Instruments. Para melhor resolução dos picos de fusão, a taxa de aquecimento e resfriamento foi de 5 °C/min, sendo feita uma calibração do equipamento, com padrão de Índio. Além disso, o ensaio foi realizado em atmosfera inerte de gás nitrogênio em fluxo de 50 mL/min. Como o ensaio DSC avalia uma alíquota muito pequena da amostra (de 5 a 30 mg), os filamentos foram micronizados por moagem criogênica para o preparo de amostras com composições mais representativas ao teor nominal. A moagem criogênica dos filamentos foi feita em um moinho analítico IKA A1 básico com auxílio de nitrogênio líquido, produzindo fragmentos de tamanhos milimétricos e sub milimétricos. Em seguida, as amostras foram preparadas a partir deste material moído, adicionando-se ao cadinho de alumínio no mínimo 10 fragmentos, garantindo maior homogeneidade da fração mássica nominal na amostra DSC. A **Figura 7** ilustra o processo de preparação das

amostras para DSC e a **Tabela 3** expõe as massas dos cadinhos e das amostras para cada composição.

Tabela 3 - Massa dos cadinhos e das amostras para ensaio DSC.

Amostra	Massa da amostra [mg]	Massa do cadinho [mg]
PP	9,8	30,4
5/95	10,2	30,4
20/80	10,5	30,4
40/60	9,9	30,4
50/50	10,3	30,4
60/40	10,4	30,0
80/20	10,9	30,4
95/5	10,3	30,4
HDPE	10,8	30,4

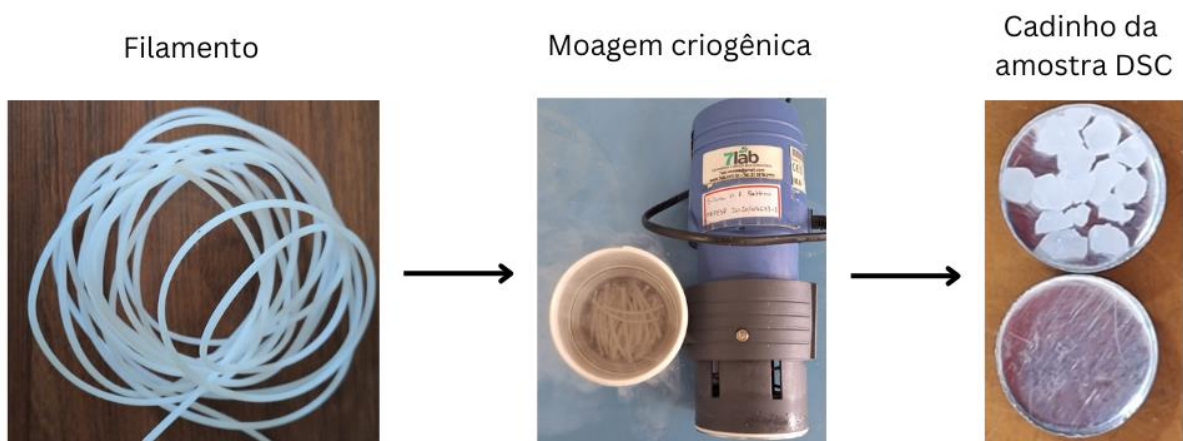


Figura 7 - Processo para preparo das amostras para ensaio DSC.

As rampas de aquecimento e resfriamento para o ensaio estão representadas graficamente na **Figura 8**. Cada amostra é submetida ao aquecimento, resfriamento e segundo aquecimento, com taxas de 5 °C/min, de 25 °C até 200 °C, com isotermas de 3 minutos após o término de cada aquecimento e resfriamento. O interesse em realizar este ensaio é obter a entalpia de fusão do polietileno e polipropileno na blenda. A entalpia de fusão é a área do pico de fusão até uma linha de base podendo ser linear ou sigmoidal (MENCZEL, 2009). Esta medida foi feita com o software TA Universal Analysis pela ferramenta *Integrate Peak Linear*, no evento de fusão do

segundo aquecimento, eliminando influência de processo e histórico térmico dos polímeros. Na blenda HDPE e PP o início da fusão do PP coincide com o término da fusão do HDPE. Então, as medidas de entalpia de fusão para cada polímero foram realizadas conforme a **Figura 9**. Utilizou-se a linha de base linear, e os intervalos de temperatura da fusão foram definidos como T_1 (início da fusão do HDPE), T_2 (ponto de inflexão entre a fusão do HDPE e PP) e T_3 (final da fusão do PP). Para determinar o início e final da fusão foi utilizado o gráfico da derivada do DSC, verificando em qual temperatura a derivada deixa de ser constante, caracterizando o início da fusão. O final da fusão é definido quando a derivada torna-se constante novamente.

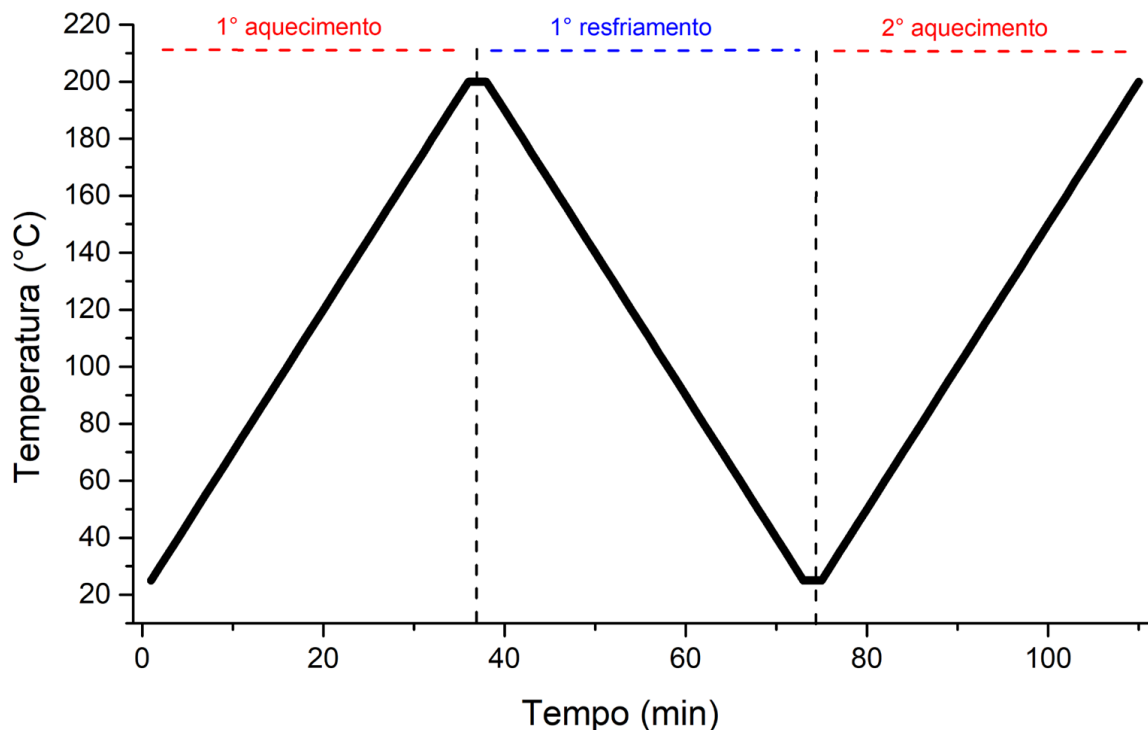


Figura 8 - Rampa de aquecimento e resfriamento para ensaio DSC.

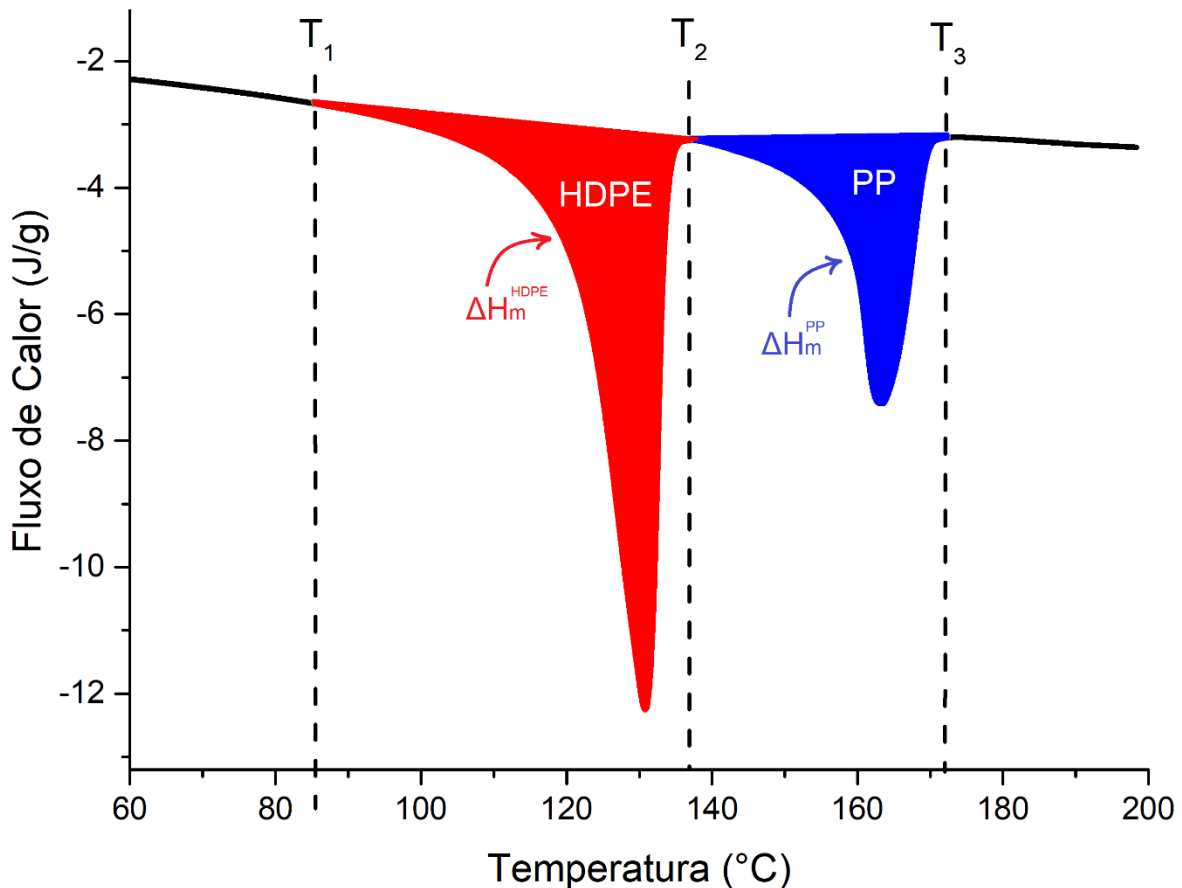


Figura 9 - Obtenção de entalpia de fusão para cada polímero na blenda HDPE/PP.

3.2.3. Cálculo do grau de cristalinidade por DSC

O cálculo do grau de cristalinidade para um polímero puro a partir da técnica DSC é bem conhecido na literatura. A razão da entalpia de fusão da amostra pela entalpia de fusão padrão do polímero resulta em uma aproximação ao grau de cristalinidade, como descrito na **Equação 3** (MENCZEL, 2009).

$$\%C \approx \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^{100}} \quad (3)$$

Para o caso de uma blenda de polímeros A e B imiscíveis, cujos polímeros não sofreram cristalização a frio, o grau de cristalinidade depende de suas frações mássicas $\%m_A$ e $\%m_B$, sendo dado pelas **Equações 4 e 5**. Esta relação somente é possível porque a entalpia de fusão medida pelo DSC do polímero A é diretamente proporcional ao seu teor mássico na amostra. Como condição necessária, o grau de

crystalinidade de A não deve depender da presença do polímero B e vice versa. Esta hipótese será validada experimentalmente.

$$\%C_A \approx \frac{\Delta H_m^A}{\Delta H_m^{100 A}} \cdot \frac{1}{\%m_A} \quad (4)$$

$$\%C_B \approx \frac{\Delta H_m^B}{\Delta H_m^{100 B}} \cdot \frac{1}{\%m_B} \quad (5)$$

A entalpia padrão de fusão ΔH_m^{100} é um valor obtido experimentalmente por meio de extrapolações de medidas de entalpia, e para os polímeros utilizados neste trabalho estas constantes são bem conhecidas na literatura. Para o polietileno de alta densidade o valor de entalpia padrão foi obtido pela entalpia de fusão de parafinas extrapolando o tamanho de cadeia ao infinito, sendo de 293 ± 14 J/g (WUNDERLICH, 1977). Para o polipropileno este valor já foi obtido de diversas formas. Em 2020, Lanyi e colaboradores fizeram uma revisão sobre estes valores já obtidos. Neste mesmo trabalho foi medido a entalpia de fusão do polipropileno isotático em função do grau de cristalinidade obtido por meio de difração de raios X e espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier, extrapolando para $\%C = 100\%$. Como conclusão, a entalpia de fusão padrão para o polipropileno isotático foi estabelecida 170 ± 3 J/g (LANYI, 2020).

3.2.4. Método matemático de filtragem para determinação do teor mássico de blendas

Para explicar o desenvolvimento deste método, considera-se uma blenda de dois polímeros semicristalinos A e B imiscíveis com entalpias de fusão, graus de cristalinidade e teores mássicos ΔH_m^A , ΔH_m^B , $\%C_A$, $\%C_B$, $\%m_A$ e $\%m_B$, respectivamente. Pelas **Equações 4 e 5** obtêm-se algebricamente as **Equações 6 e 7** as quais descrevem a fração mássica em função do grau de cristalinidade.

$$\%m_A \approx \frac{\Delta H_m^A}{\Delta H_m^{100 A}} \cdot \frac{1}{\%C_A} \quad (6)$$

$$\%m_B \approx \frac{\Delta H_m^B}{\Delta H_m^{100 B}} \cdot \frac{1}{\%C_B} \quad (7)$$

Além disso, dadas entalpias de fusão de A e B obtidas por DSC, define-se uma função $M_{(x,y)}$ que corresponde à soma de frações mássicas $\%m_{A(x)}$ e $\%m_{B(y)}$ para um par de grau de cristalinidade (x,y) , como descrito na **Equação 8**. O domínio da função M é um conjunto C , denominado conjunto cristalinidade, descrito na **Equação 9** com x e y variando de 0 a 100 incrementados por ε .

$$M_{(x,y)} = \%m_{A(x)} + \%m_{B(y)} \approx \frac{\Delta H_m^A}{\Delta H_m^{100 A}} \cdot \frac{1}{x} + \frac{\Delta H_m^B}{\Delta H_m^{100 B}} \cdot \frac{1}{y} \quad (8)$$

$$C = \{ (x,y) \mid x = \varepsilon, 2\varepsilon, 3\varepsilon \dots 100 \quad e \quad y = \varepsilon, 2\varepsilon, 3\varepsilon \dots 100 \} \quad (9)$$

Na amostra em questão, o par de grau de cristalinidade $(\%C_A, \%C_B)$ está contido no conjunto C e sabemos que quando $x = \%C_A$ e $y = \%C_B$ a função M é igual a 1, como expresso na **Equação 10**.

$$M_{(\%C_A, \%C_B)} = \frac{\Delta H_m^A}{\Delta H_m^{100 A}} \cdot \frac{1}{\%C_A} + \frac{\Delta H_m^B}{\Delta H_m^{100 B}} \cdot \frac{1}{\%C_B} = \%m_A + \%m_B = 1 \quad (10)$$

Para determinar a fração mássica dos polímeros na blenda, são aplicadas condições de contorno para filtrar e reduzir o número de elementos do conjunto C . As duas primeiras condições são de que o grau de cristalinidade de A e de B possuem intervalos típicos. Em nosso caso, pelo fato do HDPE e PP terem cinética rápida de cristalização, sob taxa de resfriamento de 5 °C/min, o grau de cristalinidade do HDPE deve estar entre 40 e 90% e para o PP isotático a faixa deve ser de 30 a 60 %. Além disso, o grau de cristalinidade do HDPE deve ser maior do que o do PP. Por último, baseado nas **Equações 8 e 10**, filtram-se os elementos de C para os quais a função M esteja em um intervalo 2δ centrado em 1, como descrito em **11**. Vale ressaltar que a validade das condições de contorno aplicadas será verificada experimentalmente mais adiante.

$$1 - \delta < M_{(x,y)} < 1 + \delta, \quad \delta \sim 0 \quad (11)$$

Condições de contorno aplicadas:

1. $40 < \%C_{HDPE} < 90$
2. $30 < \%C_{PP} < 60$
3. $\%C_{PP} < \%C_{HDPE}$
4. $1 - \delta < M_{(x,y)} < 1 + \delta, \delta \sim 0$

Após aplicar estas condições de contorno, reduz-se o número de elementos (N) do conjunto C e garante-se, pela **Equação 10**, que o par de grau cristalinidade da amostra analisada ($\%C_A, \%C_B$) permanece contido em C. Para visualizar de forma gráfica, a **Figura 6** ilustra o conjunto C em eixos cartesianos $(x,y) = (\%C_{HDPE}, \%C_{PP})$. Após a filtragem pelas condições de contorno acima observa-se que o número de elementos de C diminui. Para este exemplo, utilizou-se discretização de $\varepsilon = 1$ e $\Delta H_m^A = \Delta H_m^{HDPE} = 10 \text{ J/g}$ e $\Delta H_m^B = \Delta H_m^{PP} = 80 \text{ J/g}$, $\Delta H_m^{100A} = \Delta H_m^{100HDPE} = 293 \text{ J/g}$ e $\Delta H_m^{100B} = \Delta H_m^{100PP} = 170 \text{ J/g}$.

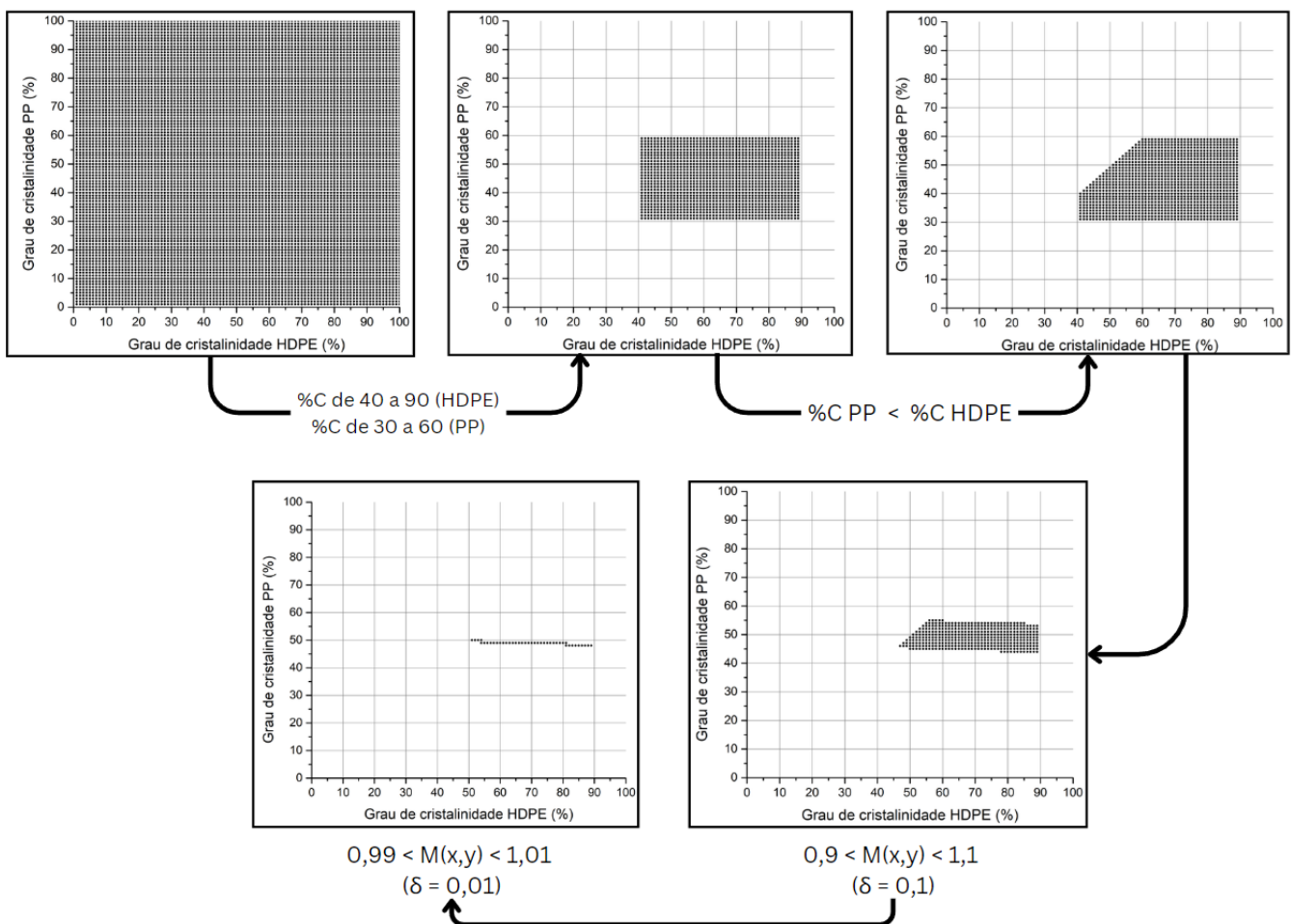


Figura 10 - Conjunto C e os filtros aplicados para $\varepsilon = 1$, $\Delta H_m^{HDPE} = 10$ e $\Delta H_m^{PP} = 80$. $\Delta H_m^{100 HDPE} = 293 \text{ J/g}$ e $\Delta H_m^{100 PP} = 170 \text{ J/g}$.

A partir do conjunto C filtrado, calcula-se $\%m_{A(x)}$ e $\%m_{B(y)}$ para os pares ordenados (x,y) , pela **Equação 8**, que correspondem às possíveis frações mássicas do polímero A e B respectivamente, no caso HDPE e PP. Com os valores das possíveis frações mássicas, temos um valor mínimo e máximo que delimita um intervalo do teor mássico dos polímeros componentes da blenda em questão, como indicado em (12).

$$\text{Mín}(\%m_{(x)}) < \%m_A < \text{Máx}(\%m_{(x)}) \quad (12)$$

Com uma análise estatística dos valores de $\%m_{(x)}$ e $\%m_{(y)}$ avaliando média e desvio padrão, pelas **Equações 13 e 14**, é possível compreender de que maneira os valores de $\%m_{(x)}$ se aproximam do valor esperado $\%m_A$. A partir disso, define-se um valor para representar o teor de A e B determinado pelo método, e como medida de precisão, calcula-se o erro absoluto, pela **Equação 15**.

$$\bar{x} = \sum_{i=1}^n \frac{x_i}{n} \quad (13)$$

$$\sigma = \sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{(x_i - \bar{x})^2}{n}} \quad (14)$$

$$\text{Erro} = \text{Valor determinado} - \text{Valor nominal} \quad (15)$$

3.2.5. Correlação e regressão linear

Para validar o método proposto, o teor mássico determinado foi comparado ao valor nominal. Para isto utilizou-se o coeficiente de correlação de Pearson, e também regressão linear pelo método dos mínimos quadrados.

O coeficiente de correlação de Pearson ρ é um valor que mensura o grau de correlação linear entre duas variáveis, assumindo valores entre -1 e 1 . Se $\rho = 0$, não há correlação, enquanto $\rho = 1$ significa correlação perfeita positiva, isto é, o aumento de X provoca o aumento de Y. Do contrário, $\rho = -1$ significa correlação perfeita negativa, com o aumento de X tem-se a diminuição de Y. (ZOU, 2003)

A interpretação do coeficiente para valores entre -1 e 1 se dá:

- $0,9 < |\rho| < 1 \rightarrow$ correlação muito forte

- $0,7 < |\rho| < 0,9 \rightarrow$ correlação forte
- $0,5 < |\rho| < 0,7 \rightarrow$ correlação moderada
- $0,3 < |\rho| < 0,5 \rightarrow$ correlação fraca
- $0 < |\rho| < 0,3 \rightarrow$ correlação desprezível

O cálculo do coeficiente de correlação linear de Pearson para um conjunto de pontos (x_i, y_i) , sendo “i” o índice de cada ponto, é dado pela **Equação 16**.

$$\rho = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x}) \cdot (y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \cdot \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}} \quad (16)$$

Além da correlação linear entre variáveis, é importante saber qual função as relaciona. Em outras palavras, é importante saber quais são as constantes “a” e “b” da **Equação 17** de reta que minimizam sua distância aos pontos do conjunto (x_i, y_i) .

$$y = a \cdot x + b \quad (17)$$

Estes coeficientes são obtidos pelo método dos mínimos quadrados, sendo calculados pelas **Equações 18 e 19** (ZOU, 2003).

$$a = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x}) \cdot (y_i - \bar{y})}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (18)$$

$$b = \bar{y} - a \cdot \bar{x} \quad (19)$$

3.2.6. Programação em Python

Para a aplicação e validação do método aqui apresentado, utilizou-se um código de programação na linguagem Python, versão 3.6.0. O código desenvolvido está no **APÊNDICE A**. Esta rotina aplica o método matemático para a determinação do teor mássico de blendas de dois polímeros semicristalinos.

Colocam-se os inputs:

- HoPE \rightarrow Entalpia padrão do HDPE (J/g).
- HoPP \rightarrow Entalpia padrão do PP (J/g).
- cPE \rightarrow Valores mínimos e máximos de %C assumidos para o HDPE.
- cPP \rightarrow Valores mínimos e máximos de %C assumidos para o PP.

- Epsilon → Incremento ϵ do conjunto C.
- Delta → Intervalo de filtragem δ .
- Blendas → Define-se o teor mássico nominal e as entalpias de fusão do HDPE e PP para composições avaliadas.

Após rodar o código obtém-se, para cada blenda, os outputs:

- Número de elementos do conjunto C (N).
- Valores mínimos e máximos dos teores mássicos possíveis.
- Média dos possíveis teores mássicos para HDPE e PP.
- Erro absoluto (média dos teores mássicos possíveis - teor nominal).
- Desvio padrão.
- Coeficientes a e b do ajuste linear dos pontos (Nominal, determinado pelo método), pelo método de mínimos quadrados.
- Coeficiente de correlação linear de Pearson.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. ENSAIO DSC

Para os polímeros HDPE e PP , as curvas DSC do primeiro resfriamento e segundo aquecimento estão presentes na **Figura 11**. Observa-se, para ambos polímeros, uma fusão com amplo intervalo de temperatura, devido a uma ampla distribuição de tamanho de cristais. Para o polipropileno, a cristalização ocorreu em dois eventos. No caso do polietileno de alta densidade, a cristalização se deu em uma faixa de temperatura ampla. Isto pode ocorrer pela presença de macromoléculas de baixa massa molar que cristalizam a menores temperaturas, sugerindo um HDPE com distribuição de massa molar larga. Esta possibilidade está de acordo com a ficha técnica do polímero que descreve uma distribuição de massa molar larga e bimodal para extrusão de filmes tubulares.

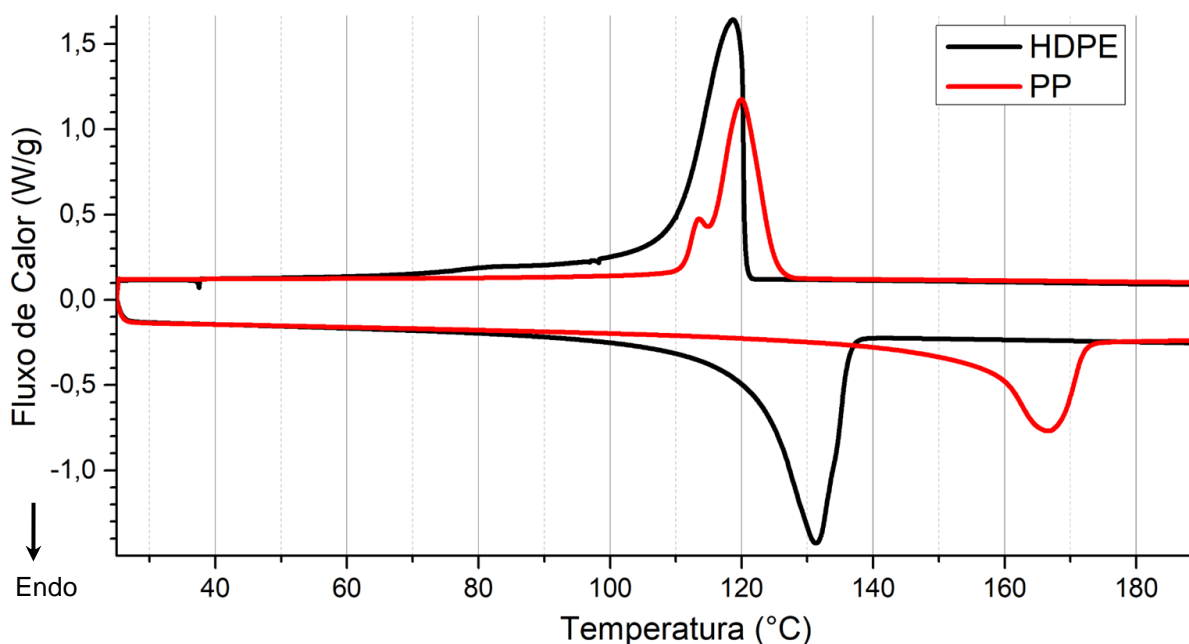


Figura 11 - Curvas DSC para os polímeros HDPE e PP, primeiro resfriamento e segundo aquecimento. Taxa de 5 °C/min.

O início e o término da fusão foram determinados por meio da derivada do fluxo de calor. Quando a derivada deixa de ser constante, define-se o início da fusão, sendo o final definido quando a derivada se torna constante novamente, vide **Figura 12**. Com o início e término da fusão definidos, mediu-se a entalpia de fusão pela integral do evento e temperatura de fusão cristalina. A partir disso, calculou-se o grau de

cristalinidade pela **Equação 3**. A temperatura inicial, final e de fusão, bem como a entalpia de fusão e grau de cristalinidade para os polímeros HDPE e PP estão apresentados na **Tabela 4**.

Tabela 4 - Temperatura inicial, final e de fusão, entalpia de fusão e grau de cristalinidade para os polímeros HDPE e PP.

Amostra	T inicial (°C)	T final (°C)	Tm (°C)	ΔH_m (J/g)	%C (%)
HDPE	90	139	131,2	164,4	56,1
PP	135	175	166,5	82,8	48,7

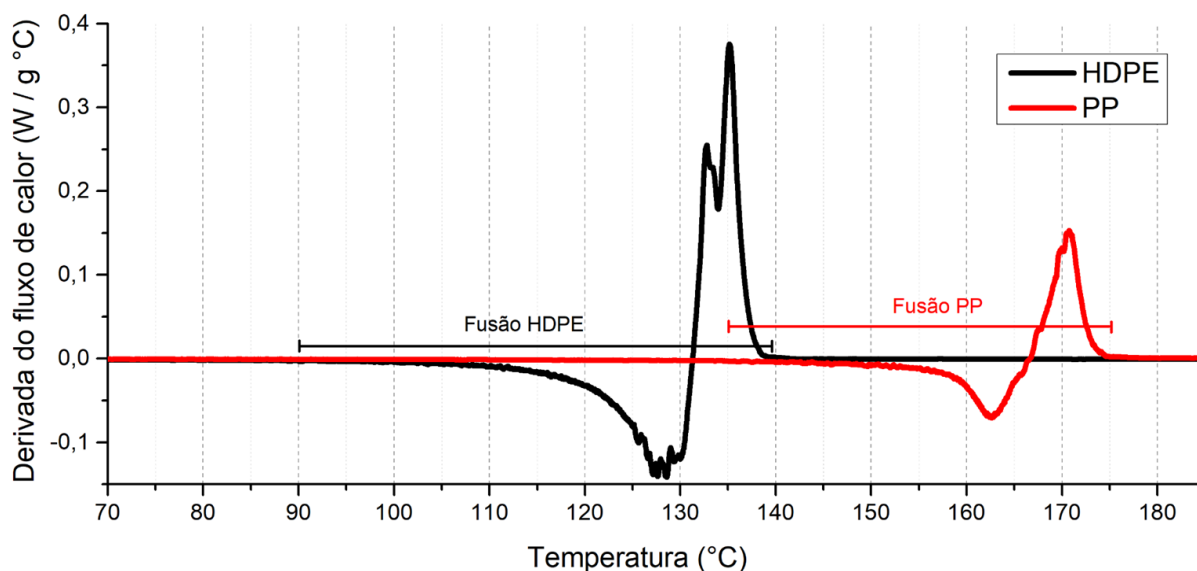


Figura 12 - Derivada do fluxo de calor pela temperatura para o HDPE e PP.

Calculando a integral da curva DSC sobre a linha de base, normalizada pelo maior valor, obtém-se o gráfico da **Figura 13** que expressa a fração fundida do polímero em função da temperatura. Com esta curva, observa-se que ao final da fusão do HDPE uma fração menor que 3% do PP fundiu. Isto indica que a sobreposição de picos de fusão do HDPE e PP na blenda HDPE/PP não deve interferir tão significativamente na medida de entalpia de fusão de cada polímero.

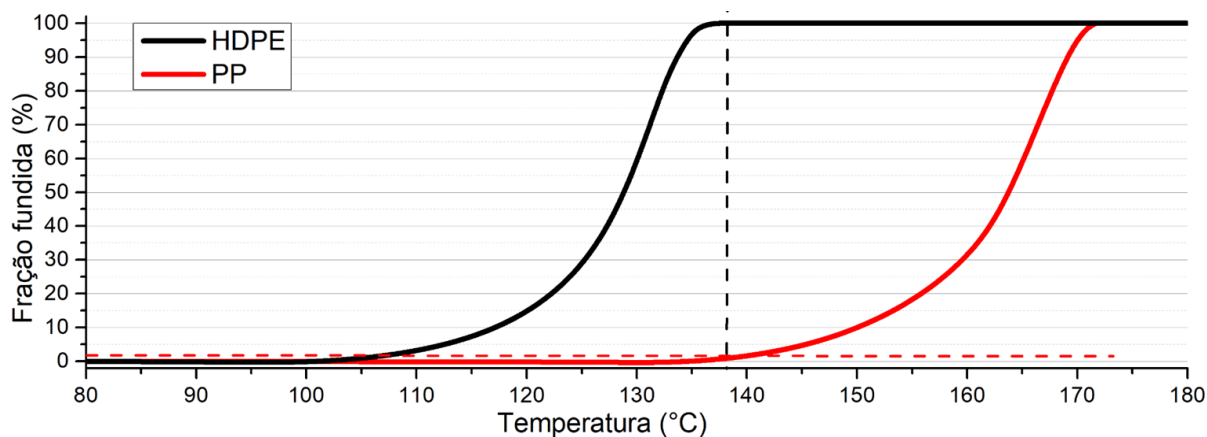


Figura 13 - Fração fundida em função da temperatura para o HDPE e PP.

A curva DSC compilada, do segundo aquecimento, de todas as blendas preparadas está presente na **Figura 14**. Como descrito na **Figura 9**, as temperaturas T_1 , T_2 e T_3 foram estabelecidas para medir a entalpia de fusão correspondente a cada polímero na blenda. Para isto, utilizou-se o gráfico da derivada do fluxo de calor, da mesma maneira como realizado anteriormente. Com a fração mássica nominal e a entalpia de fusão, calculou-se o grau de cristalinidade de cada polímero a partir das **Equações 4 e 5**. Os valores de T_m , ΔH_m e %C estão compilados e apresentados na **Tabela 5**.

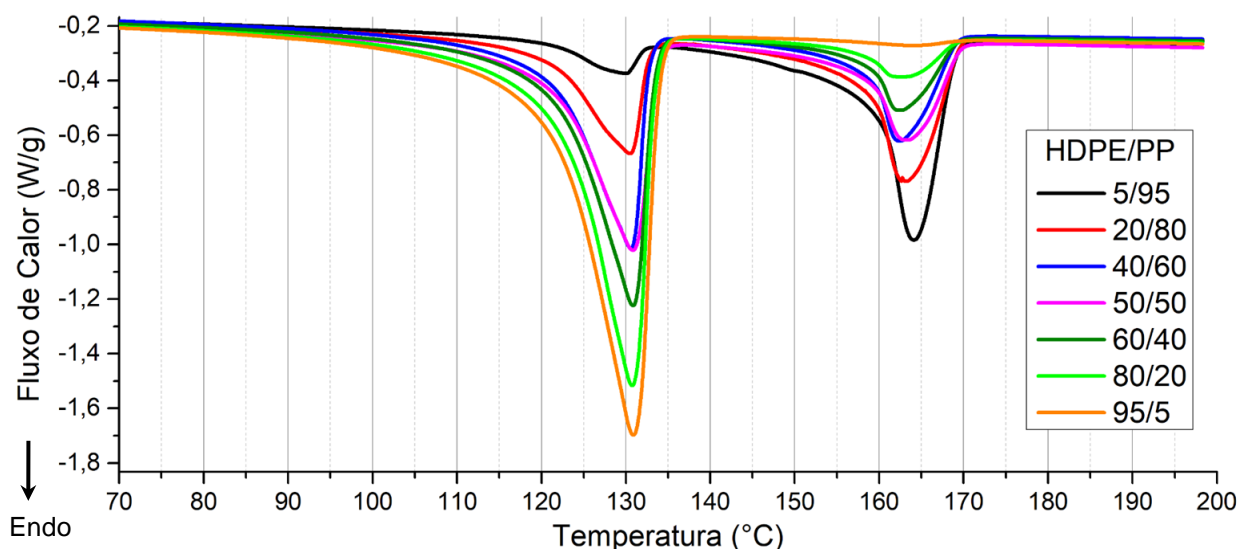


Figura 14 - Gráfico DSC da fusão no segundo aquecimento das blendas.

Conforme aumenta-se o teor de HDPE, observam-se variações na temperatura de fusão. Para ambos os polímeros esta variação é muito pequena, sendo no máximo

1,5 °C para o HDPE e 1,8 °C para o PP.

Tabela 5 - Grau de cristalinidade, temperatura e entalpia de fusão para os polímeros HDPE e PP nas blendas.

Blenda (m/m) HDPE/PP	HDPE			PP		
	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)	%C (%)	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)	%C (%)
5/95	129,3	9,3	63,5	164,1	77,9	48,2
20/80	130,4	41,4	70,6	162,6	60,8	44,7
40/60	130,5	78,0	66,6	162,3	42,2	41,4
50/50	130,8	85,7	58,5	163,2	40,8	48,0
60/40	130,8	107,4	61,1	162,4	29,2	42,9
80/20	130,7	145,0	61,9	162,7	16,5	48,5
95/5	130,8	178,0	63,9	163,8	3,2	37,6

Nota-se uma variação no grau de cristalinidade para as blendas produzidas, vide **Figura 15**. Calculando os coeficientes de Pearson (**Equação 16**) para o %C_{HDPE} em função do teor nominal de HDPE obtemos $\rho = -0,395$ e para o %C_{PP} temos $\rho = -0,441$. Os baixos coeficientes de Pearson indicam correlação fraca das duas variáveis, então, considerando as mesmas condições de ensaio, há forte indício de que a variação no grau de cristalinidade de ambos polímeros na blenda não depende do teor mássico de HDPE. Então, esta variação é explicada por erros experimentais no posicionamento da amostra no ensaio DSC, e também pela medida de entalpia de fusão. A faixa de valores do grau de cristalinidade para o HDPE se mostrou de 58 a 71% e para o PP de 37 a 49%, validando a faixa de valores típicos propostos de 40% a 80% para o HDPE e 30% a 60% para o PP.

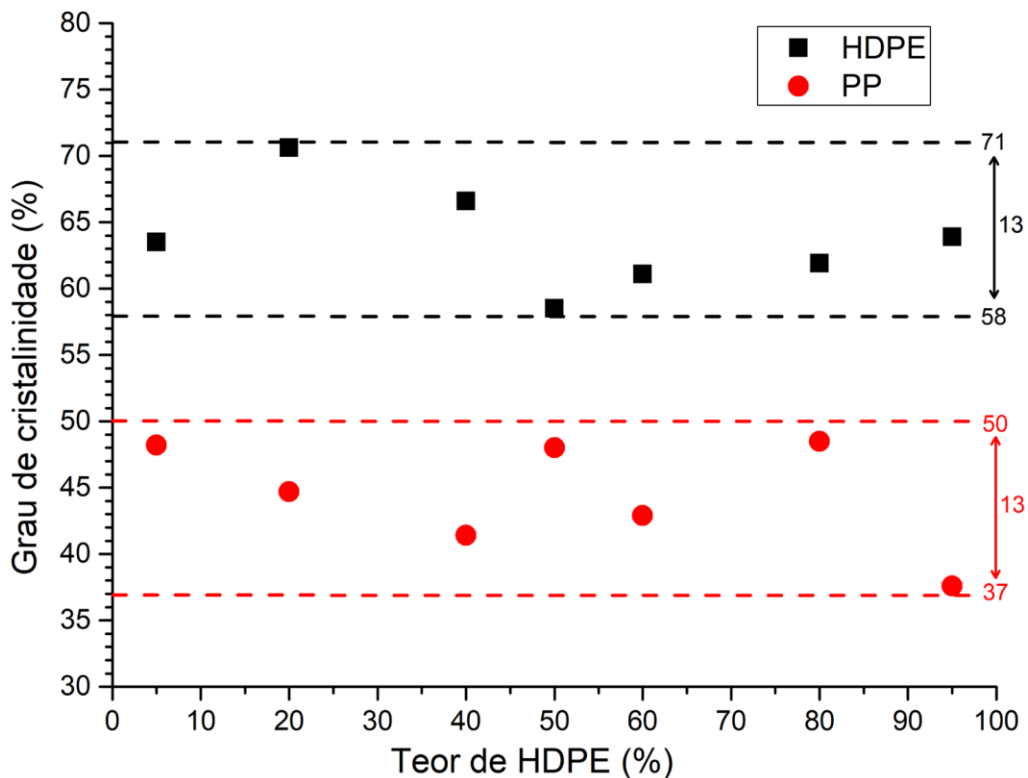


Figura 15 - Grau de cristalinidade do HDPE e PP na blenda em função do teor de HDPE.

Com o aumento do teor de HDPE há um aumento da entalpia de fusão do HDPE e diminuição da entalpia de fusão do PP. Isto ocorre porque o sinal do evento de fusão do DSC é diretamente proporcional à massa da fase cristalina correspondente na amostra. Dessa maneira, as relações lineares entre as entalpias de fusão dos polímeros na blenda e seus teores mássicos estão apresentadas nas **Equações 20 e 21**:

$$\Delta H_m^{HDPE} = a_{HDPE} \cdot \%m_{HDPE} \quad (20)$$

$$\Delta H_m^{PP} = a_{PP} \cdot \%m_{PP} \quad (21)$$

As relações de linearidade estão apresentadas na **Figura 16**. Utilizando o método de mínimos quadrados com o intercepto fixo em 0, os coeficientes lineares foram calculados e estão apresentados na **Tabela 6**, com a sua respectiva correlação linear de Pearson, que indicou forte correlação sendo $|\rho| > 0,99$.

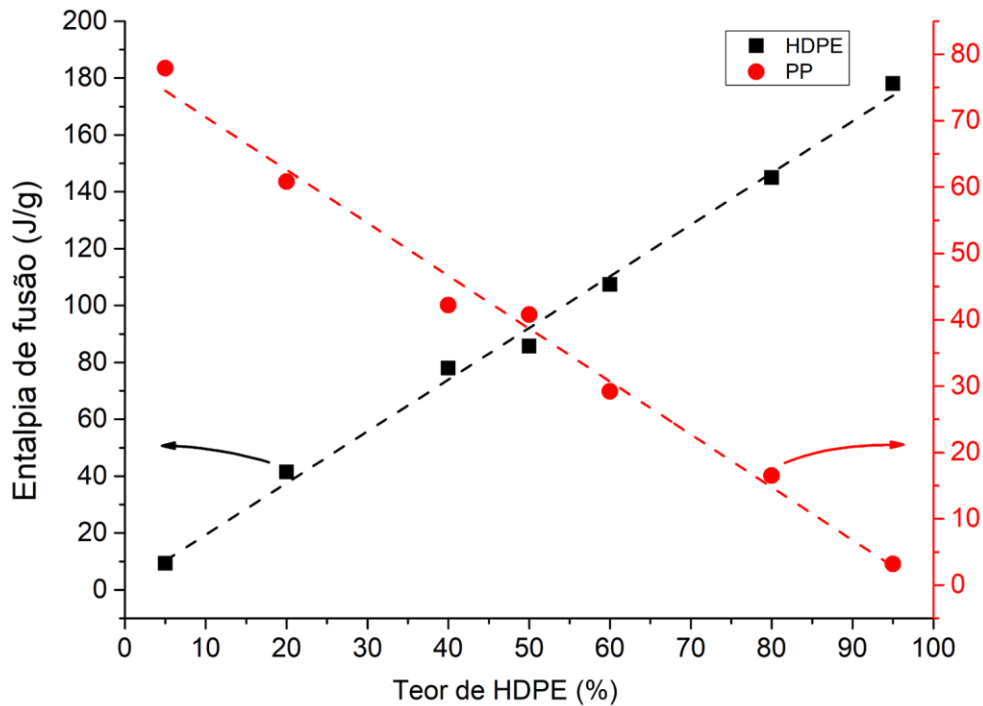


Figura 16 - Entalpia de fusão do HDPE e PP na blenda em função do teor de HDPE.

Tabela 6 - Coeficiente de regressão linear e coeficiente linear de Pearson para a relação entalpia de fusão com teor mássico para o HDPE e PP.

Polímero	a	Pearson (ρ)
HDPE	183,5	0,9974
PP	77,9	0,9942

Assim, ao substituir os coeficientes nas **Equações 20 e 21**, obtém-se a entalpia de fusão do HDPE e do PP em função de seus teores mássicos na blenda, conforme representado nas **Equações 22 e 23**, respectivamente.

$$\Delta H_m^{HDPE} = 183,5 \cdot \%m_{HDPE} \quad (22)$$

$$\Delta H_m^{PP} = 77,9 \cdot \%m_{PP} \quad (23)$$

4.2. DETERMINAÇÃO DO TEOR MÁSSICO POR REGRESSÃO LINEAR

Como nas análises quantitativas de blendas é frequente o emprego de regressão linear, utilizaremos este método para verificar seu desempenho na determinação do teor mássico de HDPE pela linearização das entalpias de fusão,

como feito anteriormente. Primeiramente, é excluído um dos pontos do gráfico da **Figura 16** e é calculado o coeficiente “a” das **Equações 20** e **21**, para estes seis pontos restantes. Em seguida, com esta regressão linear é calculado o valor esperado para o ponto excluído do ajuste, comparando-o ao teor nominal. Esta operação é repetida para todos os sete pontos, o resultado é apresentado na **Tabela 7**. Observa-se que a regressão linear para seis medidas de entalpia de fusão é um modelo matemático eficaz para determinação do teor mássico, apresentando erros menores que 3% para o HDPE e para o PP apresentou erros de 6,8% e 8,3%. Este fato pode ser explicado pela entalpia de fusão padrão do HDPE ser maior do que a do PP, o que leva a medidas de entalpia de fusão numericamente mais sensíveis ao teor de HDPE. Isto pode ser observado nas **Equações 22** e **23**, em que o coeficiente “a” do HDPE é cerca de duas vezes maior em relação ao do PP.

Tabela 7 - Teor calculado, erro e coeficiente “a” para as regressões lineares com exclusão de ponto (teor excluído)

HDPE				PP			
Teor excluído	a	Teor calculado	Erro	Teor excluído	a	Teor calculado	Erro
5	183,6	5,1	0,1	5	77,9	4,1	-0,9
20	183,2	22,6	2,6	20	77,8	21,2	1,2
40	182,7	42,7	2,7	40	78,3	37,3	-2,7
50	185,0	46,3	-3,7	50	77,5	52,7	2,7
60	184,4	58,2	-1,8	60	79,3	53,2	-6,8
80	184,5	78,6	-1,4	80	78,6	77,3	-2,7
95	181,2	98,2	3,2	95	75,4	103,3	8,3

4.3. DETERMINAÇÃO DO TEOR MÁSSICO PELO MÉTODO DE FILTRAGEM

O método proposto depende de dois parâmetros, sendo estes o incremento ϵ do conjunto de cristalinidade C e o intervalo de filtragem δ . Antes de conduzir as análises das blendas, estudou-se a influência destes parâmetros para padronizar o método. Isto é importante para as análises serem reprodutíveis e consistentes.

Após definidos ϵ e δ , conduziu-se a análise matemática avaliando seu

desempenho comparando os teores mássicos obtidos com os teores nominais.

4.3.1. Definição do incremento e parâmetro de filtragem

Para definir o incremento ϵ do conjunto C, considera-se que o número de Algarismos Significativos suficientes para os valores de grau de cristalinidade depende dos Algarismos Significativos das entalpias de fusão padrão e das medidas de entalpia.

De acordo com a literatura, a entalpia de fusão padrão dos polímeros é 293 ± 14 J/g e 170 ± 3 J/g para o HDPE e PP, respectivamente. Dessa maneira, o número de Algarismos Significativos mínimo para os valores de %C será três. Com isso, o incremento ϵ foi definido como 0,01, de modo que os valores de %C sejam 50,01, 50,02, ..., mantendo quatro Algarismos Significativos e assegurando que os dados de cristalinidade apresentem precisão suficiente para a aplicação do método.

A **Figura 17** apresenta o *boxplot* dos valores do teor mássico calculados para cada par de grau de cristalinidade, considerando diferentes conjuntos C e a variação de ϵ . Observa-se que, a partir de $\epsilon = 0,01$, os valores de teor mássico se estabilizam. Nesta análise considerou entalpias de fusão do HDPE de 100 J/g e do PP 50 J/g, com $\delta = 0,001$.

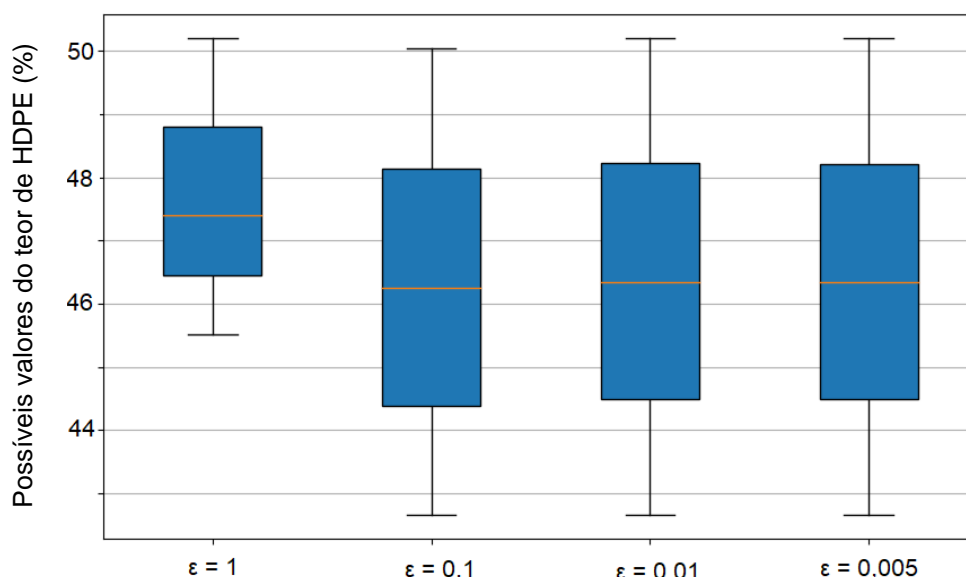


Figura 17 - Efeito do incremento ϵ no resultado do método, *boxplot* dos possíveis teores mássicos obtidos.

Para o definir o parâmetro de filtragem δ , procedeu-se da mesma forma. Os valores de $M_{(x,y)}$ possuem 3 Algarismos Significativos, então basta que δ seja igual a

0,001 para que os valores sejam filtrados entre 0,999 e 1,001, com a devida significância.

Então, os parâmetros estabelecidos são $\epsilon = 0,01$ e $\delta = 0,001$.

4.3.2. Filtragem dos elementos do conjunto de cristalinidade C

A partir das entalpias de fusão obtidas pelo ensaio de DSC (**Tabela 5**) realizou-se a análise matemática, considerando a entalpia de fusão padrão do HDPE de 293 J/g e do PP 170 J/g. O intervalo de filtragem do grau de cristalinidade foi de 40 a 90% para o HDPE e 30 a 60% para o PP. Para os parâmetros do método, como visto anteriormente, o incremento do conjunto de cristalinidade C foi de $\epsilon = 0,01$ e o intervalo de filtragem foi $\delta = 0,001$. Após aplicados todos os filtros, o conjunto C para cada blenda está representado na **Figura 18**.

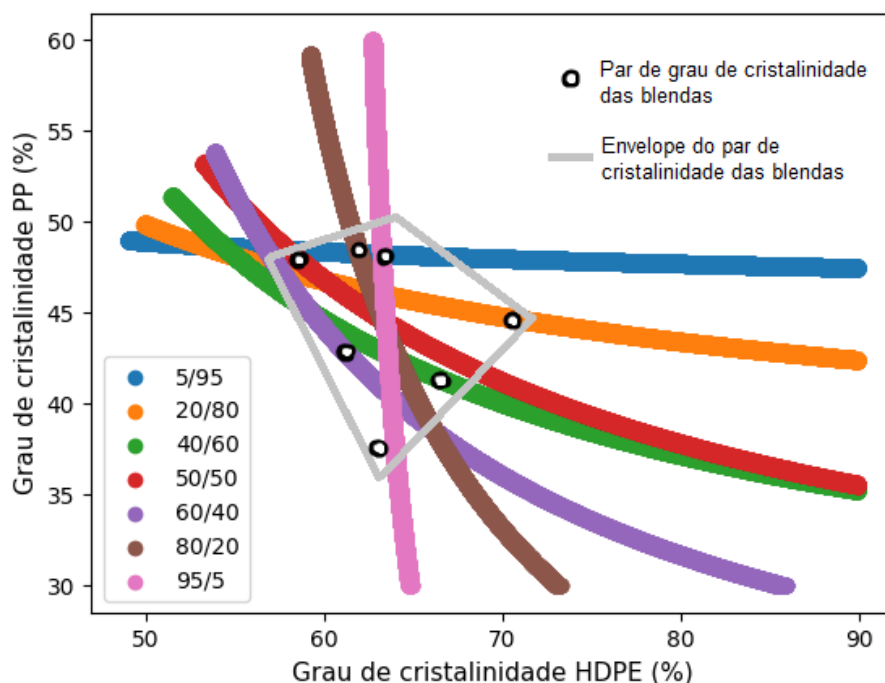


Figura 18 - Possíveis pares de grau de cristalinidade (conjunto de cristalinidade C após filtragem) para cada blenda.

Observa-se que os pares de grau de cristalinidade de todas as blendas, obtidos experimentalmente, estão contidos nos conjuntos de cristalinidade. Somente a blenda 95/5 (m/m) está um pouco deslocada de seu conjunto. Além disso, o envelope do par de grau de cristalinidade das blendas está contido nos intervalos de $40 < \%C_{HDPE} < 90$ e $30 < \%C_{PP} < 60$, validando os limites propostos para a filtragem inicial do %C do

HDPE e PP. Da mesma forma, a condição $\%C_{PP} < \%C_{HDPE}$ foi validada, pois os valores de %C do PP são sempre menores do que os do HDPE.

4.3.3. Determinação do teor mássico de HDPE

Para cada conjunto de cristalinidade, calculou-se a fração mássica de HDPE e PP de cada elemento com as **Equações 6 e 7**. Para estes possíveis valores de fração mássica de cada polímero, calculou-se então a média, desvio padrão e o valor mínimo e máximo. O resultado está compilado nas **Tabelas 8 e 9**.

Observa-se que o teor nominal de cada polímero está sempre dentro do intervalo delimitado pelo valor mínimo e máximo obtido pelo método, validando a hipótese apresentada em (11).

Tabela 8 - Determinação do teor mássico de HDPE nas blendas, número de elementos do conjunto C (N), valor mínimo, máximo, média e desvio padrão.

Blenda (m/m) HDPE/PP	N	Teor mássico de HDPE (%)			
		Mínimo	Máximo	Média	Desvio padrão
5/95	41383	3,5	6,5	4,7	0,8
20/80	46000	15,7	28,3	21,1	3,6
40/60	52570	29,6	51,8	40,0	6,5
50/50	54073	32,5	55,0	43,3	6,6
60/40	54928	42,6	68,2	55,9	7,4
80/20	48748	67,6	83,7	76,9	4,6
95/5	43269	93,6	97,1	95,7	0,9

Tabela 9 - Determinação do teor mássico de PP nas blendas, número de elementos do conjunto C (N), valor mínimo, máximo, média e desvio padrão.

Blenda (m/m) HDPE/PP	N	Teor mássico de PP (%)			
		Mínimo	Máximo	Média	Desvio padrão
5/95	41383	93,4	96,6	95,3	0,8
20/80	46000	71,6	84,4	78,9	3,6
40/60	52570	48,2	70,5	60,0	6,5
50/50	54073	45,0	67,6	56,7	6,6
60/40	54928	31,9	57,3	44,1	7,4
80/20	48748	16,4	32,4	23,1	4,6
95/5	43269	3,0	6,3	4,3	0,9

O gráfico da **Figura 19** representa visualmente os valores obtidos pelo método em relação aos valores nominais, sendo que as barras de erro representam o desvio padrão. Nota-se que para os teores mássicos próximos a 50/50 (m/m) o intervalo dos valores mínimo e máximo ficam maiores, bem como o desvio padrão. Isto pode ser explicado pela **Figura 18**, em que quanto mais próximo da blenda 50/50 (m/m), maior é o intervalo do grau de cristalinidade para os polímeros e, pela **Tabela 8**, maior o número de elementos do conjunto C (N), provocando maior variação no resultado. O gráfico da **Figura 20** mostra essa correlação do desvio padrão com o número de elementos do (N).

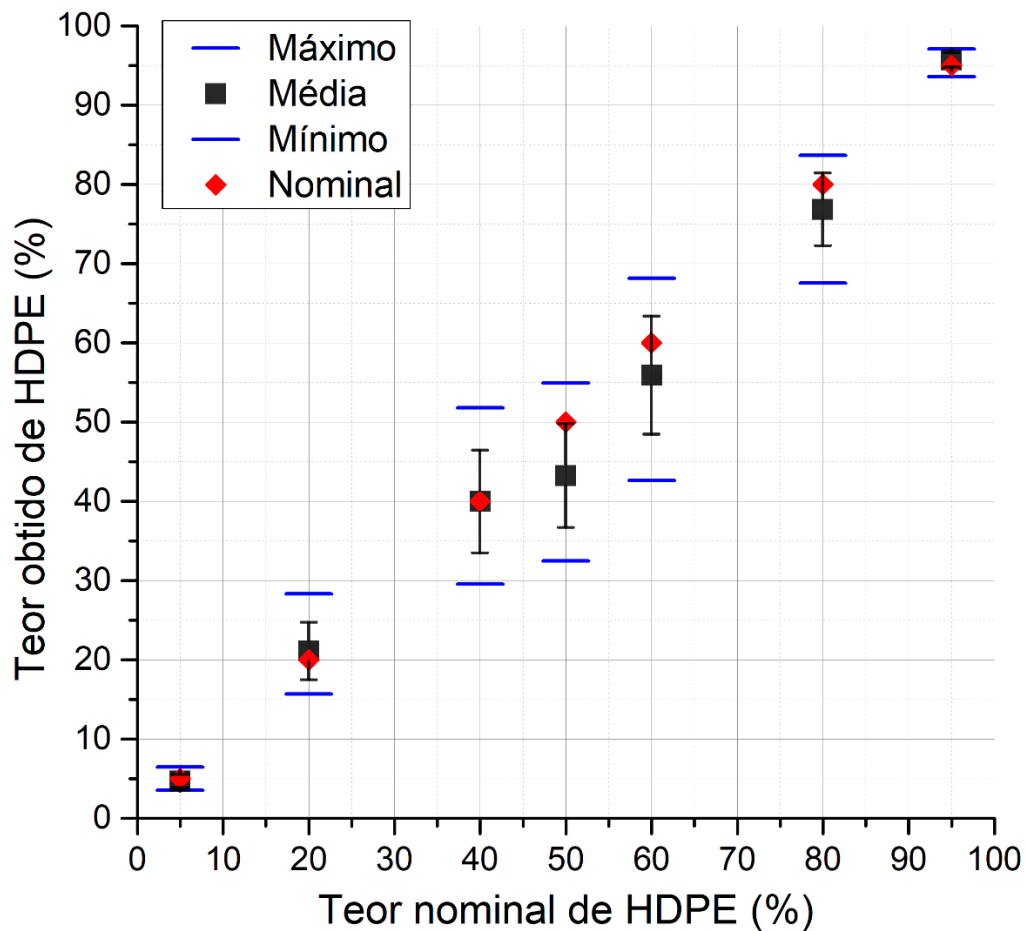


Figura 19 - Valores obtidos do teor mássico de HDPE em relação ao teor nominal, valores mínimo, máximo, média e desvio padrão.

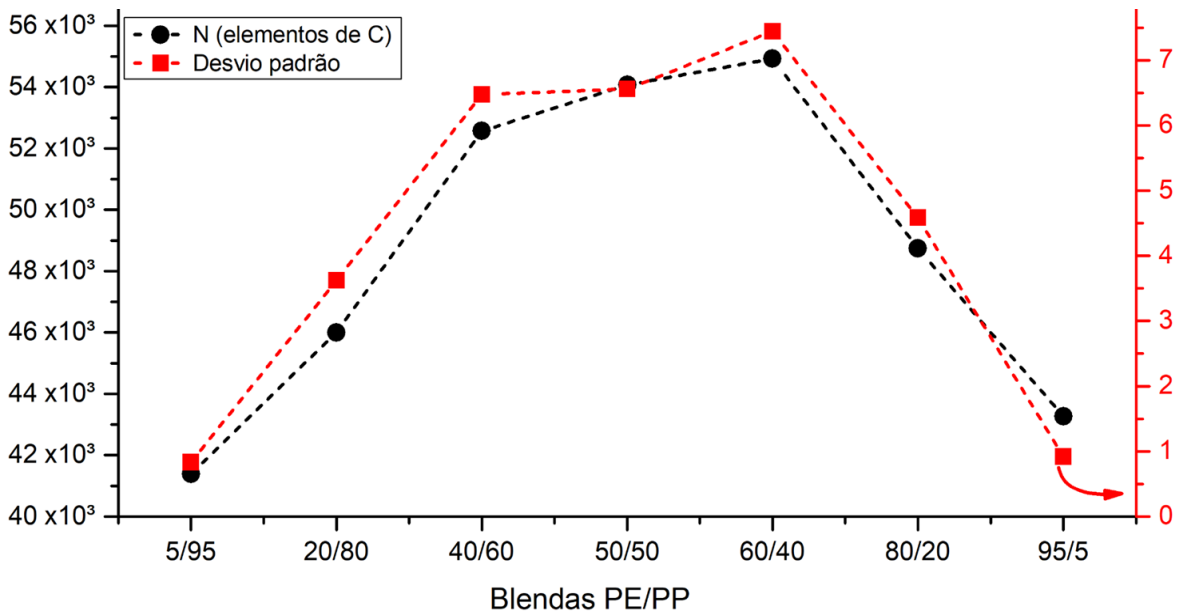


Figura 20 - Correlação entre o desvio padrão e o número de elementos do conjunto C (N).

A média dos possíveis valores de teor de HDPE ($m_{(x)}$) mostram ser uma boa aproximação ao valor nominal. Além disso, para todas as composições, o valor nominal do teor mássico está no intervalo delimitado pela média \pm desvio padrão, isto é, o erro é sempre menor que o desvio padrão. A única exceção é a amostra de 50/50 (m/m), em que o valor nominal está 0,1% acima da média acrescida do desvio padrão (49,9%). Dessa maneira, o teor mássico determinado pelo método é definido como a média e calcula-se o erro absoluto pela **Equação 15**. Os valores estão apresentados na **Tabela 10**.

Tabela 10 - Determinação do teor mássico de HDPE e PP e erro absoluto.

Composição	Teor nominal (%)		Teor mássico determinado (%)			
	HDPE	PP	HDPE	PP	Erro	Desvio padrão
5/95	5	95	4,7	95,3	0,3	0,8
20/80	20	80	21,1	78,9	1,1	3,6
40/60	40	60	40,0	60,0	0	6,5
50/50	50	50	43,3	56,7	6,7	6,6
60/40	60	40	55,9	44,1	4,1	7,4
80/20	80	20	76,9	23,1	3,1	4,6
95/5	95	5	95,7	4,3	0,7	0,9

Para as amostras 5/95, 20/80, 40/60 e 95/5, o erro absoluto foi praticamente inferior a 1, enquanto para as amostras 60/40 e 80/20 o erro absoluto foi menor que 4. Como visto anteriormente, a amostra 50/50 foi a que apresentou menor precisão, com erro absoluto de 6,7%.

Com estes valores, observa-se que o erro absoluto tende a ser menor para as amostras com teores majoritários de algum polímero, sendo que quanto mais próximo da composição 50/50 (m/m) maior a imprecisão do método. Este fato pode ser explicado da mesma forma como já explicado anteriormente. Pela **Figura 18** e pelos números de elementos do conjunto C (**Tabela 8**), vê-se que quanto mais próximo da composição 50/50 (m/m) há um maior intervalo de %C de HDPE e PP, com mais elementos no conjunto C. Isto faz com que os valores calculados para as possíveis frações mássicas estejam mais distantes entre si. Do contrário, se a blenda está mais próxima da 5/95 e 95/5 (m/m), observa-se menor variação do %C, o que resulta em valores calculados mais próximos das frações mássicas esperadas. Consequentemente, nestas blends, a média está mais próxima do valor nominal, tornando o erro menor.

Como medida de correlação entre o valor determinado e o nominal, faz-se a regressão linear do conjunto de pontos e calcula-se o coeficiente de correlação linear de Pearson. No gráfico da **Figura 21** têm-se os teores determinados (média dos valores de $m_{(x)}$) em relação aos teores nominais, bem como a representação da regressão pelo método de mínimos quadrados.

O coeficiente de Pearson resultou em $\rho = 0,9957$, indicando fortíssima correlação, sendo muito próximo da correlação perfeita $\rho = 1$. O método de mínimos quadrados para este conjunto de pontos resultou na **Equação 24**, que relaciona o valor obtido do teor mássico ao teor nominal.

$$Teor_{obtido} = 0,980 \cdot Teor_{nominal} - 0,008 \quad (24)$$

A equação resultante indica que o valor obtido é equivalente ao valor nominal, pois o coeficiente linear da reta é muito próximo a um (1) e o intercepto é muito próximo a 0. Isto mostra que o método matemático proposto foi bem-sucedido em determinar o teor mássico das blends poliméricas imiscíveis de HDPE/PP produzidas.

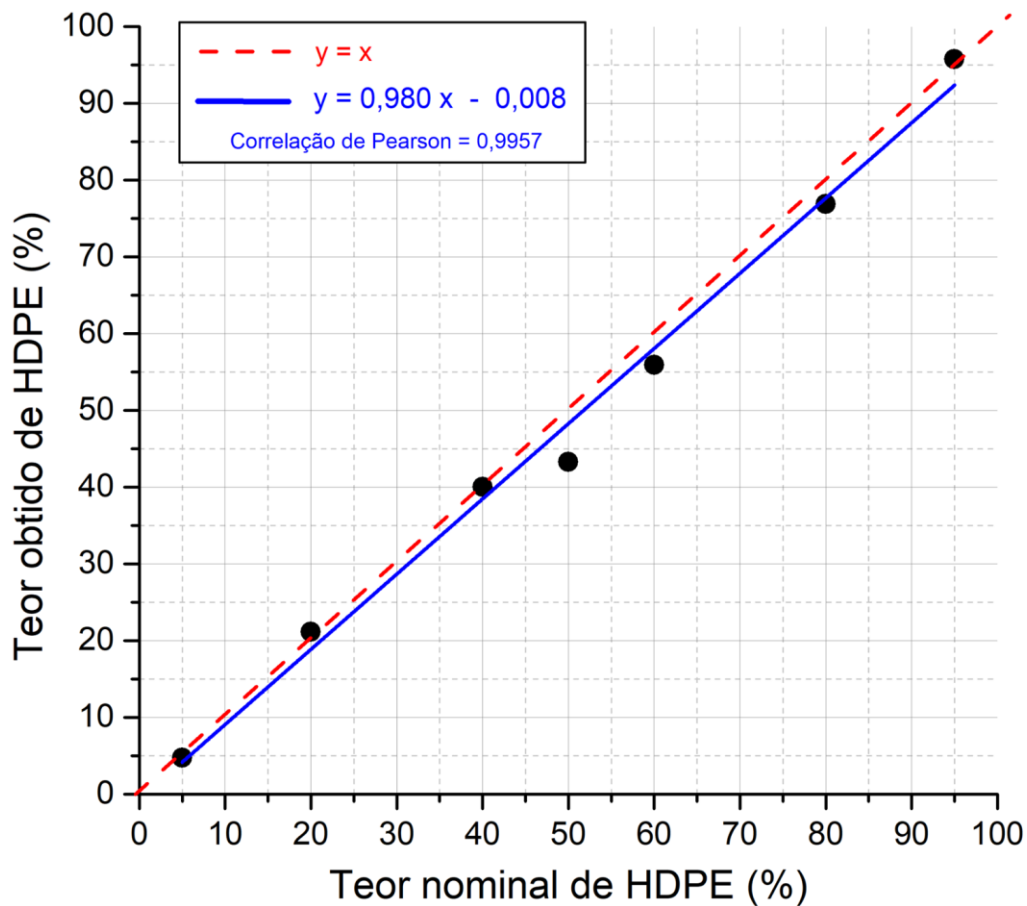


Figura 21 - Teor mássico obtido pelo método de filtragem em relação ao teor nominal de HDPE com ajuste linear.

Parte dos erros observados tem origem nos procedimentos experimentais. Algumas fontes de variação são a posição que foi colocada a amostra no ensaio DSC e a medida de entalpia, visto que o final da fusão do HDPE e início da fusão do PP não estão bem definidas. O modelo proposto determina um intervalo para o teor mássico, deste ponto de vista o modelo não apresentou erros pois para todas as blendas o teor nominal está contido no intervalo determinado. No entanto, ao comparar a média dos possíveis valores ao teor nominal tem-se o erro apresentado na **Tabela 10**. Este erro está associado à variação no conjunto de cristalinidade após a filtragem com as condições de contorno, como já explicado anteriormente.

4.3.4 Influência dos parâmetros na análise

O modelo proposto é baseado em condições de contorno e parâmetros. A seguir será discutido como que estes influenciam na análise. Para isto aplicou-se o método variando os parâmetros ϵ e δ e os intervalos de filtragem de %C_{HDPE} e %C_{PP}. Os erros foram calculados da mesma forma como feito anteriormente e como comparação verifica-se a soma dos quadrados dos erros (SQE). O resultado está apresentado na **Tabela 11**.

Tomando como base a análise padrão, que teve uma SQE de 73, compara-se a SQE da análise com os parâmetros ϵ e δ maiores, que foi de 76 e 74 respectivamente. Observa-se que não há uma variação significativa na SQE, sugerindo que estes parâmetros não interferem significativamente no resultado final. No entanto ao reduzir os intervalos assumidos de %C para os polímeros a análise se torna mais precisa, com SQE de 35. O oposto também ocorre, quando não é aplicada a condição de contorno dos intervalos de %C. Ao assumir os valores de 1 a 100% de %C para ambos os polímeros, a SQE de 255 indica menor precisão da análise. Portanto, quanto menor o intervalo do %C do polímero mais precisa se torna a análise.

Tabela 11 – Influência dos parâmetros no modelo de filtragem, erros e soma dos quadrados dos erros (SQE).

Parâmetros	Padrão	Maior ϵ	Maior δ	Menor intervalo de %C	Maior intervalo de %C
Intervalo %C _{HDPE}	40 - 90	40 - 90	40 - 90	58 - 71	1 - 100
Intervalo %C _{PP}	30 - 60	30 - 60	30 - 60	37 - 49	1 - 100
Épsilon ϵ	0,01	0,1	0,01	0,01	0,01
Delta δ	0,001	0,001	0,01	0,001	0,001
Composição	Erro (%)				
5/95	0,3	0,3	0,3	0,1	0,5
20/80	1,1	1,1	1,1	2,0	0,0
40/60	0,0	0,0	0,0	1,6	1,9
50/50	6,7	6,9	6,7	4,2	8,7
60/40	4,1	4,1	4,1	1,5	7,3
80/20	3,1	3,1	3,1	2,8	10,0
95/5	0,7	0,6	0,6	0,6	4,8
SQE	73	76	74	35	255

4.4. COMPARAÇÃO DOS MÉTODOS DE REGRESSÃO LINEAR E DE FILTRAGEM

Nas **Figuras 22 e 23** observa-se a comparação dos dois métodos para obtenção do teor mássico na blenda HDPE/PP. Conforme apresentado na **Figura 23**, em sete pontos o erro foi menor para o método de regressão linear, enquanto, em outros sete pontos, o erro foi menor para o método de filtragem. Dessa forma, não há como inferir a respeito de qual método obteve melhor desempenho, sendo possível afirmar que ambos foram eficazes em determinar o teor mássico. Vale ressaltar que para determinar o teor mássico pela regressão linear foram necessárias seis medidas de DSC para seis blendas com teores conhecidos, enquanto que o método de filtragem apenas utilizou uma (1) medida de DSC e obteve-se o teor mássico. Dessa maneira, considerando o número de ensaios e preparação de amostra, o que impacta o custo da análise, o método de filtragem se mostrou mais eficiente, produzindo um resultado equivalente à regressão linear utilizando apenas uma (1) medida de DSC.

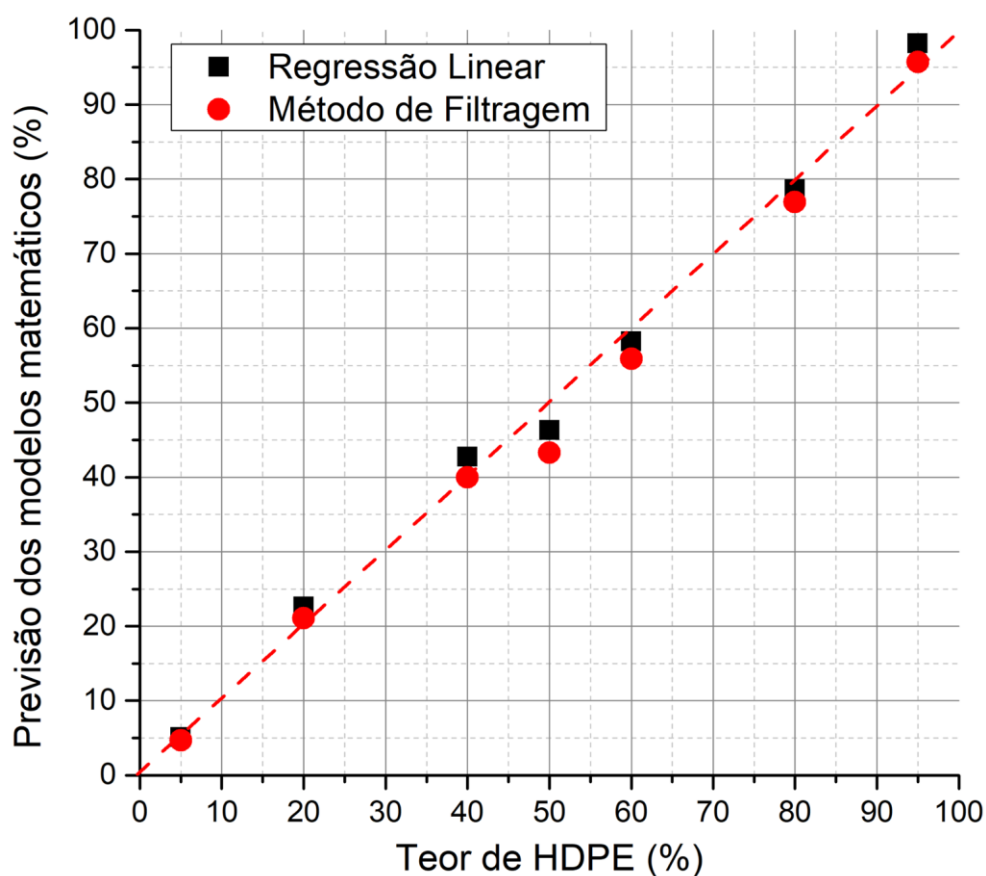


Figura 22 - Comparação dos métodos de regressão linear e de filtragem para obtenção do teor de HDPE na blenda HDPE/PP.

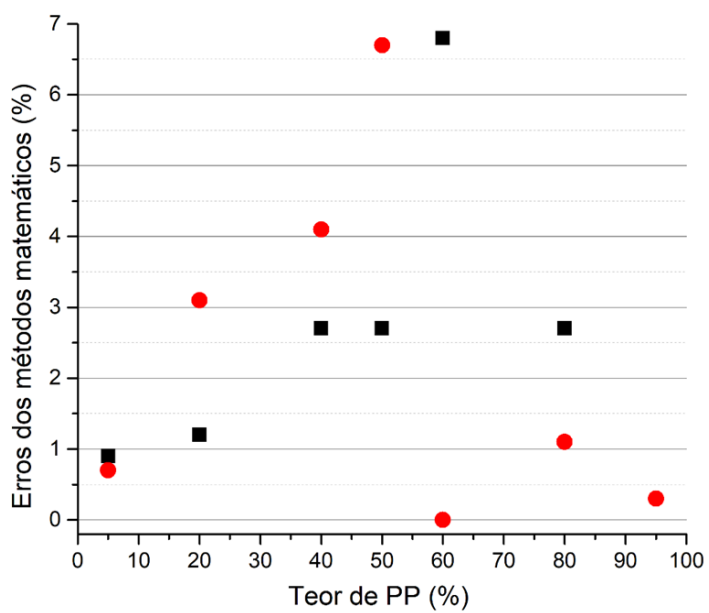
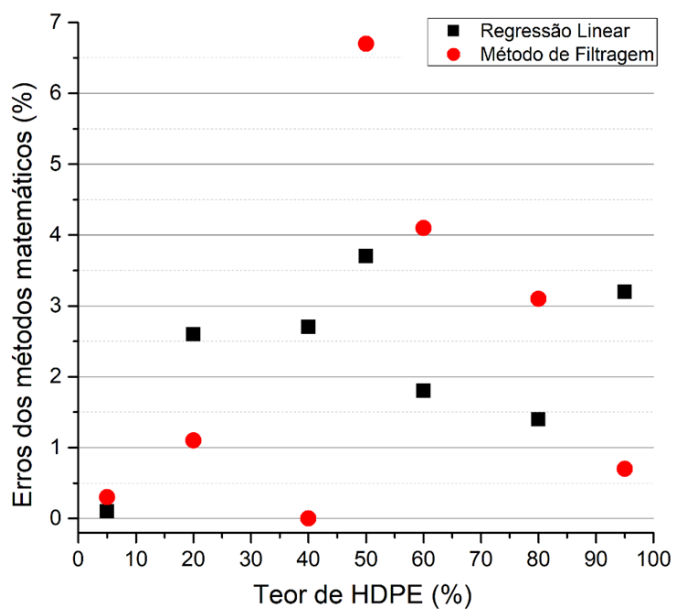


Figura 23 - Comparação dos erros dos métodos de regressão linear e de filtragem.

5. CONCLUSÃO

Neste trabalho, foi desenvolvido uma nova abordagem matemática para a quantificação do teor mássico de polímeros semicristalinos componentes de uma blenda binária imiscível, a partir da entalpia de fusão obtida por ensaio DSC. O método consiste em um modelo matemático que, por meio de condições de contorno, filtram os possíveis teores mássicos, convergindo para o teor nominal. Para validação, o método foi aplicado em sete blendas HDPE/PP produzidas *via* extrusão dupla-rosca co-rotacional com teores mássicos de 5/95, 20/80, 40/60, 50/50, 60/40, 80/20 e 95/5, e o teor obtido foi comparado ao teor nominal.

O método se mostrou eficiente para a determinação do teor mássico. Para as blendas com 5%, 20%, 40%, 50%, 60%, 80% e 95% em massa de HDPE o método determinou os teores de 4,7%, 21,1%, 40,0%, 43,3%, 55,9%, 76,9% e 95,7% (m/m), com erros, respectivamente, de 0,3%, 1,1%, 0%, 6,7%, 4,1%, 3,1% e 0,7% (m/m) de HDPE. Em uma análise variando-se as condições de contorno e parâmetros do modelo, verificou-se que quanto menor é o intervalo de grau de cristalinidade típico dos polímeros mais precisa é a análise.

Além disso, determinou-se o teor mássico pela construção de um modelo de regressão linear pelo método de mínimos quadrados a partir das medidas de entalpia de fusão das blendas produzidas. Para as medidas de entalpia do HDPE, este método determinou os teores mássicos com erro de 0,1%, 2,6%, 2,7%, 3,7% 1,8%, 1,4% e 3,2%. Por outro lado, para as medidas de entalpia do PP, o método determinou os teores mássicos com erro de 0,9%, 1,2%, 2,7%, 2,7% 6,8%, 2,7% e 8,3%. Deste modo, o modelo de regressão linear para seis medidas de DSC de blendas com composições conhecidas também se mostrou eficiente em determinar o teor mássico.

Ao comparar os dois métodos, ambos apresentaram desempenho equivalente na determinação dos teores mássicos. Porém, o método de filtragem se mostrou vantajoso por utilizar apenas uma medida de DSC, enquanto que para a regressão linear foram necessárias seis medidas de DSC de blendas padrões com composição conhecida. As limitações dos modelos apresentados, frente aos outros métodos, é de que são aplicáveis somente para blendas binárias de polímeros imiscíveis e que apresentam picos de fusão bem definidos sem sobreposição. Vale ressaltar que o método desenvolvido é inovador ao propor um numa nova abordagem matemática para análises quantitativas e por não requerer caracterização dos polímeros

individuais e de suas blendas com composições conhecidas.

REFERÊNCIAS

COLTRO, L.; DUARTE, L. C. Reciclagem de embalagens plásticas flexíveis: contribuição da identificação correta. *Polímeros*, v. 23, n. 1, p. 128–134, 1 fev. 2013.

UTRACKI, Leszek A.; WILKIE, Charles A. (Ed.). *Polymer blends handbook*. Dordrecht: Kluwer academic publishers, 2002.

TOMBA, J. Pablo; DE LA PUENTE, Eduardo; PASTOR, José M. Calculation of polymer blend compositions from raman spectra: A new method based on parameter estimation techniques. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, v. 38, n. 8, p. 1013-1023, 2000.

TOMBA, J. Pablo. Calculation of polymer blend compositions from vibrational spectra: A simple method. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, v. 43, n. 9, p. 1144-1151, 2005.

PROKHOROV, K. A. et al. Raman structural study of melt-mixed blends of isotactic polypropylene with polyethylene of various densities. *Laser Physics*, v. 28, n. 4, p. 045702, 2018.

VILMIN, Franck; DUSSAP, Claude; COSTE, Nathalie. Fast and robust method for the determination of microstructure and composition in butadiene, styrene-butadiene, and isoprene rubber by near-infrared spectroscopy. *Applied spectroscopy*, v. 60, n. 6, p. 619-630, 2006.

CHAE, Eunji; CHOI, Sung-Seen. Analytical method for determination of microstructure of SBR and SBR content in blended rubber composites using pyrolytic technique. *Elastomers and composites*, v. 57, n. 4, p. 188-196, 2022.

KAMIIKE, Ryota; HIRANO, Tomohiro; UTE, Koichi. Statistical determination of chemical composition and blending fraction of copolymers by multivariate analysis of ¹H NMR spectra of binary blends of the copolymers. *Polymer*, v. 256, p. 125207, 2022.

HOLLÓ, Berta Barta et al. Determination of natural rubber/poly (methyl methacrylate) blend composition by TG/DSC technique. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 119, p. 1131-1137, 2015.

RIBA, Jordi-Roger et al. Composition determination of rubber blends by applying differential scanning calorimetry and SPA-PLS treatment. *Materials Research*, v. 22, n. 1, p. e20180415, 2019.

LI, Jun et al. Miscibility and isothermal crystallisation of polypropylene in polyethylene melts. *Polymer*, v. 42, n. 18, p. 7685-7694, 2001.

LANYI, Franz J. et al. On the determination of the enthalpy of fusion of α -crystalline isotactic polypropylene using differential scanning calorimetry, x-ray diffraction, and fourier-transform infrared spectroscopy: an old story revisited. *Advanced Engineering Materials*, v. 22, n. 9, p. 1900796, 2020.

MENCZEL, Joseph D.; PRIME, R. Bruce (Ed.). *Thermal analysis of polymers*. 2009.

WUNDERLICH, Bernhard; CZORNYJ, George. A study of equilibrium melting of polyethylene. *Macromolecules*, v. 10, n. 5, p. 906-913, 1977.

ZOU, Kelly H.; TUNCALI, Kemal; SILVERMAN, Stuart G. Correlation and simple linear regression. *Radiology*, v. 227, n. 3, p. 617-628, 2003.

APÊNDICE A – CÓDIGO DO MÉTODO DESENVOLVIDO

```
import numpy as np
import pandas as pd

# DEFINIÇÃO DE VARIÁVEIS
# Definindo as constantes de entalpia de fusão padrão do HDPE e PP (J/g)
HoPE = 293
HoPP = 170

# Definindo os limites de cristalinidade do HDPE e PP (%)
cPE = {'min': 40, 'max': 90}
cPP = {'min': 30, 'max': 70}

# Definindo os parâmetros do método
# Incremento do conjunto C (epsilon)
# Intervalo de filtragem (delta)
epsilon = 0.01
delta = 0.001

# Definindo pares de (HPE, HPE) para as composições
# Descreve a composição da blenda e relaciona a uma tupla do tipo:
# (Entalpia HDPE (J/g), Entalpia PP (J/g), Teor HDPE (de 0 a 1))
blendas = {
    '5/95': (9.3, 77.9, 0.05),
    '20/80': (41.4, 60.8, 0.20),
    '40/60': (78.0, 42.2, 0.40),
    '50/50': (85.7, 40.8, 0.50),
    '60/40': (107.4, 29.2, 0.60),
    '80/20': (145.0, 16.5, 0.80),
    '95/5': (178.0, 3.2, 0.95),
}

# Lista que armazena os resultados
resultados = []
x = []
y = []

# INÍCIO DO MÉTODO MATEMÁTICO
# Loop para calcular os teores mássicos para cada composição
for label, (hpe, hpp, hip_pe) in blendas.items():
    arrayC = []

    # Criando o conjunto C pelas condições de contorno de grau de cristalinidade
    i = cPE['min']
    while i <= cPE['max']:
        j = cPP['min']
        while j <= cPP['max']:
            if j < i:
                mpe = hpe / (HoPE * i / 100)
                mpp = hpp / (HoPP * j / 100)
                arrayC.append(
                    {'cPE': i, 'cPP': j, 'mPE': mpe, 'mPP': mpp, 'mT': mpe + mpp}
                )
            j += epsilon
        i += epsilon
```

```

# Filtrando o conjunto C com base em delta
array = [el for el in arrayC if (1 - delta <= el['mT'] <= 1 + delta)]

# Extraindo os valores de mPE e mPP
mPE_values = [el['mPE'] for el in array]
mPP_values = [el['mPP'] for el in array]

# Calculando média, desvio padrão e erro absoluto
media_mPE = np.mean(mPE_values)
media_mPP = np.mean(mPP_values)
desv_mPE = np.std(mPE_values, ddof=1)
desv_mPP = np.std(mPP_values, ddof=1)
absErrPE = abs(media_mPE - hip_pe)
absErrPP = abs(media_mPP - (1-hip_pe))

#Armazenando os resultados
x.append(hip_pe)
y.append(media_mPE)
resultados.append({
'Composição': label,
'N':len(array),
'Média %mPE':
str(round(media_mPE,5))
.replace(".",","),
'PEMin':str(round(min(mPE_values),5)).replace(".",","),
'PEMax':str(round(max(mPE_values),5)).replace(".",","),
'PEerr':str(round(absErrPE,5)).replace(".",","),
'Desvio Padrão %mPE': str(round(desv_mPE,5)).replace(".",","),
'Média %mPP': str(round(media_mPP,5)).replace(".",","),
'Desvio Padrão %mPP': str(round(desv_mPP,5)).replace(".",","),
'PPerr':str(round(absErrPP,5)).replace(".",","),
'PPMin':str(round(min(mPP_values),5)).replace(".",","),
'PPMax':str(round(max(mPP_values),5)).replace(".",","),
})

# Criando um DataFrame para exibir os resultados em forma de tabela
df_resultados = pd.DataFrame(resultados)

pearson = np.corrcoef(x,y)[0][1]
a, b = np.polyfit(x, y, 1)

print("Método para determinação da composição da de blenda HDPE/PP")
print("Epsilon:", epsilon)
print("Delta:", delta)
print("Entalpia padrão dos polímeros (HDPE|PP):", HoPE, HoPP)
print("Filtros do grau de cristalinidade dos polímero (HDPE|PP):", cPE, cPP)
print("Resultado:")
print("")
print("Coeficiente de correlação linear de Pearson", pearson)
print("Equação da reta: Nominal = (" ,a,")xObtido + (" ,b,")")

# Exibindo a tabela no formato copiable
print("Composicao\tN\t%mPE\tMin\tMax\tErr\tDesv\t%mPP\tMin\tMax\tErr\tDesv")
for index, row in df_resultados.iterrows():
print(f"{row['Composição']}\
\t{row['N']}\t{row['Média %mPE']}\t{row['PEMin']}\t{row['PEMax']}\
\t{row['PEerr']}\t{row['Desvio Padrão %mPE']}\t{row['Média %mPP']}\
\t{row['PPMin']}\t{row['PPMax']}\t{row['PPerr']}\t{row['Desvio Padrão %mPP']}")

```

APÊNDICE B – MÉTODO DE REGRESSÃO LINEAR E DE FILTRAGEM

Tabela 12 – Determinação do teor mássico de HDPE na blenda HDPE/PP por regressão linear das entalpias de fusão do DSC e pelo método de filtragem, valores em porcentagem.

Regressão linear			Método de filtragem			
H_m^{HDPE} (J/g)	H_m^{PP} (J/g)	Teor de HDPE	Teor de HDPE	Mín.	Máx.	Desvio
3,7	76,3	2	1,9	1,4	2,7	0,4
7,3	74,8	4	3,8	2,8	5,4	0,7
11,0	73,2	6	5,7	4,2	8,0	1,1
14,7	71,7	8	7,6	5,6	10,6	1,4
18,4	70,1	10	9,5	7,0	13,2	1,8
22,0	68,6	12	11,4	8,4	15,7	2,1
25,7	67,0	14	13,2	9,7	18,2	2,4
29,4	65,4	16	15,1	11,1	20,7	2,7
33,0	63,9	18	17,0	12,5	23,1	3,0
36,7	62,3	20	18,8	13,9	25,5	3,3
40,4	60,8	22	20,7	15,3	27,8	3,6
44,0	59,2	24	22,5	16,7	30,2	3,9
47,7	57,6	26	24,3	18,1	32,5	4,1
51,4	56,1	28	26,2	19,5	34,7	4,4
55,1	54,5	30	28,0	20,9	37,0	4,6
58,7	53,0	32	29,8	22,3	39,2	4,9
62,4	51,4	34	31,6	23,7	41,4	5,1
66,1	49,9	36	33,4	25,1	43,5	5,3
69,7	48,3	38	35,2	26,4	45,6	5,6
73,4	46,7	40	37,0	27,8	47,7	5,8
77,1	45,2	42	38,8	29,2	49,8	6,0
80,7	43,6	44	40,6	30,6	51,8	6,2
84,4	42,1	46	42,4	32,0	53,8	6,4
88,1	40,5	48	44,2	33,4	55,8	6,5
91,8	39,0	50	46,0	34,8	57,8	6,7
95,4	37,4	52	47,8	36,2	59,7	6,9
99,1	35,8	54	49,6	37,6	61,7	7,0
102,8	34,3	56	51,3	39,0	63,6	7,2

106,4	32,7	58	53,1	40,4	65,4	7,3
110,1	31,2	60	54,9	41,8	67,3	7,5
113,8	29,6	62	56,7	43,1	69,1	7,6
117,4	28,0	64	58,7	44,9	70,9	7,6
121,1	26,5	66	61,3	48,0	72,7	7,2
124,8	24,9	68	63,8	51,0	74,5	6,8
128,5	23,4	70	66,3	54,1	76,2	6,4
132,1	21,8	72	68,7	57,1	77,9	6,0
135,8	20,3	74	71,2	60,2	79,6	5,6
139,5	18,7	76	73,5	63,2	81,3	5,2
143,1	17,1	78	75,9	66,3	83,0	4,7
146,8	15,6	80	78,2	69,4	84,6	4,3
150,5	14,0	82	80,5	72,4	86,2	3,9
154,1	12,5	84	82,8	75,5	87,9	3,5
157,8	10,9	86	85,0	78,5	89,4	3,1
161,5	9,3	88	87,2	81,6	91,0	2,6
165,2	7,8	90	89,4	84,6	92,6	2,2
168,8	6,2	92	91,6	87,7	94,1	1,8
172,5	4,7	94	93,7	90,7	95,6	1,3
176,2	3,1	96	95,8	93,8	97,1	0,9
179,8	1,6	98	97,9	96,9	98,6	0,4