

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
Trabalho de conclusão de curso

Diogo Keiji Miyahara

ANÁLISE CONFORMACIONAL DE POLÍMEROS

Diogo Keiji Miyahara

ANÁLISE CONFORMACIONAL DE POLÍMEROS

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso Bacharelado em Química Tecnológica da Universidade Federal de São Carlos, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Roberta Cerasi Urban



FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA - DQ/CCET

Rod. Washington Luís km 235 - SP-310, s/n - Bairro Monjolinho, São Carlos/SP, CEP 13565-905
Telefone: (16) 33518206 - <http://www.ufscar.br> DP-TCC-FA nº 18/2025/DQ/CCET

Graduação: Defesa Pública de Trabalho de Conclusão de Curso

Folha Aprovação (GDP-TCC-FA)

FOLHA DE APROVAÇÃO

DIOGO KEIJI MIYAHARA

ANÁLISE CONFORMACIONAL DE POLÍMEROS

Trabalho de Conclusão de Curso

Universidade Federal de São Carlos – Campus São Carlos

São Carlos, 02 de julho de 2025

ASSINATURAS E CIÊNCIAS

Cargo/Função	Nome Completo
Orientador	Profa Dra. Roberta Cerasi Urban
Membro da Banca 1	Dr. Henrique Finocchio Afinko
Membro da Banca 2	Msc. Gabriel Marcondes Ferraz



Documento assinado eletronicamente por **Ricardo Samuel Schwab, Professor(a)**, em 03/07/2025, às 15:58, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site <https://sei.ufscar.br/autenticacao>, informando o código verificador **1908906** e o código CRC **A86B7060**.

RESUMO

A garantia de qualidade em materiais poliméricos é um aspecto fundamental para a excelência e competitividade na indústria moderna. Nesse cenário, as técnicas de caracterização de polímeros, como a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Termogravimetria (TGA) e Espectroscopia por Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), emergem como ferramentas indispensáveis. A aplicação estratégica e integrada dessas metodologias não só assegura a conformidade dos produtos, mas também impulsiona a inovação e a eficiência operacional. O controle de qualidade é extremamente importante na produção industrial, e essas técnicas permitem um monitoramento rigoroso desde a matéria-prima até o produto acabado. Desvios nas propriedades térmicas (DSC), na composição (TGA) ou na estrutura química (FTIR) podem indicar potenciais problemas que, se não detectados, levariam a falhas no produto final. Essa capacidade de detecção antecipada é crucial para evitar perdas significativas e garantir a confiabilidade. Este trabalho tem como intuito demonstrar a relevância dos dados obtidos por estas técnicas para identificar causas das não conformidades apresentadas em um material defeituoso, evidenciando as diferenças entre uma amostra conforme e outra não conforme e importância destas técnicas nos dias de hoje.

Palavras-chave: Polímeros; Análise de materiais; Caracterização de materiais

ABSTRACT

Quality assurance in polymeric materials is a fundamental aspect for excellence and competitiveness in modern industry. In this scenario, polymer characterization techniques such as Differential Scanning Calorimetry (DSC), Thermogravimetry (TGA), and Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) emerge as indispensable tools. The strategic and integrated application of these methodologies not only ensures product conformity but also drives innovation and operational efficiency. Quality control is extremely important in industrial production, and these techniques allow for rigorous monitoring from raw materials to the finished product. Deviations in thermal properties (DSC), composition (TGA), or chemical structure (FTIR) can indicate potential problems that, if undetected, would lead to failures in the final product. This early detection capability is crucial to avoid significant losses and ensure reliability. This work aims to demonstrate the relevance of data obtained by these techniques to identify the causes of non-conformities presented in a defective material, highlighting the differences between a compliant and a non-compliant sample, and the importance of these techniques in current times.

Keywords: Polymers; Material analysis; Material characterization

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Representação genérica da síntese de polipropileno a partir do propeno. .	1
Figura 2 - Representação genérica das estruturas de polímeros.....	2
Figura 3 - Gráfico genérico de um ensaio de DSC.....	6
Figura 4 - Gráfico genérico de TGA.	8
Figura 5 - Equipamento de FTIR.....	11
Figura 6 - Comparação entre os espectros no infravermelho das amostras A e B. ..	11
Figura 7 - Fórmula estrutural de polioximetileno (POM).....	12
Figura 8 - Equipamento para análises de DSC.	14
Figura 9 - Curva DSC da amostra A – 1º Aquecimento.....	14
Figura 10 - Curva DSC da amostra A – Resfriamento.	14
Figura 11 - Curva DSC da amostra A – 2º Aquecimento.....	15
Figura 12 - Curva DSC da amostra B – 1º Aquecimento.....	15
Figura 13 – Curva DSC da amostra B – Resfriamento.....	15
Figura 14 – Curva DSC da amostra B – 2º Aquecimento.....	16
Figura 15 - Equipamento para análises de TGA	17
Figura 16 – Comparação entre as curvas de TG das amostras A e B.	18
Figura 17– Curvas TG e DTG referentes à amostra A.....	18
Figura 18 – Curvas TG e DTG referentes à amostra B.....	18

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Exemplos de polímeros para cada estrutura.....	4
Tabela 2 - Grupamentos químicos observados na amostra A.....	11
Tabela 3 - Resultados do ensaio de DSC.	16
Tabela 4 - Resumo dos resultados do ensaio de TG.	19

LISTA DE SIGLAS

PP: Polipropileno

POM: Polioximetileno

FTIR: Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

DSC: Calorimetria Exploratória Diferencial

TGA: Análise Termogravimétrica

Tg: Temperatura de Transição Vítrea

Tm: Temperatura de Fusão

Tc: Temperatura de Cristalização

ΔH_m : Entalpia de Fusão

ΔH_c : Entalpia de Cristalização

Cp: Capacidade Calorífica Específica

OIT: Tempo de Indução Oxidativa

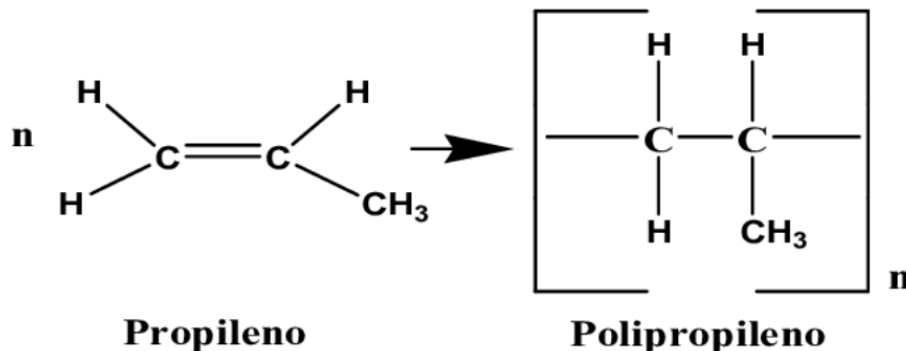
SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Classificação dos Polímeros: Estrutura e Comportamento Térmico	2
1.2 Fatores Determinantes e Caracterização	4
2 OBJETIVO.....	5
3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS DAS PRINCIPAIS TÉCNICAS UTILIZADAS NA CARACTERIZAÇÃO DE POLÍMEROS	5
3.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC – Differential Scanning Calorimetry) ..	5
3.2 Análise Termogravimétrica	7
3.3 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier	9
4 ESTUDO DE CASO: APLICAÇÃO DAS TÉCNICAS EM AMOSTRAS POLIMÉRICAS (POM) PARA ANÁLISE DE CONFORMIDADE.	10
4.1 Análise por FTIR	10
4.2 Análise por DSC	13
4.2.1 Análise Comparativa dos Dados de DSC	16
4.3 Análise por TGA	17
4.3.1 Comparação das Curvas TG e DTG	20
5 ANÁLISE INTEGRADA DAS TÉCNICAS	20
5.1 Causas de Falha Identificadas	21
6 CONCLUSÃO.....	22
7 CONSIDERAÇÕES FINAIS	23
8 REFERÊNCIAS	24

1 INTRODUÇÃO

Polímeros são macromoléculas de grande importância científica e tecnológica, com vasta aplicação em indústrias como a de embalagens, dispositivos médicos e componentes automotivos. Eles se formam pela repetição de unidades menores, os meros, que se unem covalentemente para criar longas cadeias. Esse processo de formação é conhecido como polimerização, uma reação química que combina os monômeros em uma macromolécula (CANEVAROLO JR, 2002). A síntese do polipropileno (PP), por exemplo, é um resultado direto da polimerização do propeno, realizada sob condições controladas de pressão, temperatura e com o uso de um catalisador, representado pela Figura 1 (FUNDAÇÃO CECIERJ, 2016; CANEVAROLO JR, 2002).

Figura 1 - Representação genérica da síntese de polipropileno a partir do propeno.

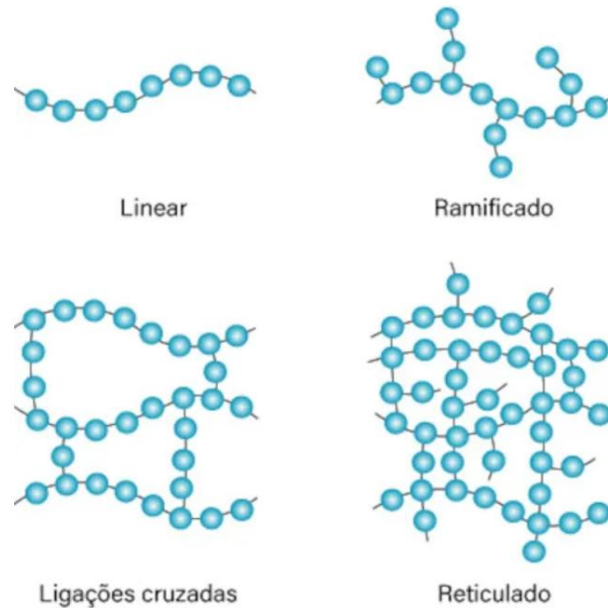


Fonte: SILVA, F. Et al., 2019.

A estrutura química dos polímeros baseia-se primariamente em carbono e hidrogênio, embora possam incorporar outros elementos não metálicos. A unidade estrutural repetitiva, ou mero, constitui o esqueleto central da cadeia polimérica. As macromoléculas podem adotar diversas arquiteturas, representadas na Figura 2, que definem suas características intrínsecas. A versatilidade e as propriedades dos polímeros — como resistência mecânica, termoestabilidade e flexibilidade — dependem diretamente dessa estrutura, além de fatores como a massa molecular, distribuição do tamanho das cadeias e arranjo molecular. A forma como os monômeros se conectam e se organizam espacialmente é, portanto, crucial, pois impacta diretamente suas propriedades físicas e mecânicas, como flexibilidade,

resistência, ponto de fusão e densidade (CALLISTER, 2002; CANEVAROLO JR, 2002).

Figura 2 - Representação genérica das estruturas de polímeros.



Fonte: NOVAIS, S [2016?].

1.1 Classificação dos Polímeros: Estrutura e Comportamento Térmico

A forma como estes monômeros se conectam e se arranjam no espaço define a estrutura do polímero, o que, por sua vez, influencia diretamente suas propriedades físicas e mecânicas, como flexibilidade, resistência, ponto de fusão e densidade (CALLISTER, 2002; CANEVAROLO JR, 2002; NATARELLI 2022).

Quando os monômeros formam uma cadeia contínua e reta, sem ramificações significativas, a estrutura é classificada como linear. Essa organização permite um empacotamento mais compacto das cadeias, fortalecendo as forças intermoleculares e resultando em materiais de maior densidade, rigidez e pontos de fusão elevados (CALLISTER, 2002; CANEVAROLO JR, 2002; NATARELLI, 2022).

Por outro lado, nas estruturas ramificadas, a cadeia principal do polímero possui ramificações laterais, que podem ser curtas ou longas e são formadas pelo mesmo tipo de monômero. Essas ramificações impedem o empacotamento ordenado das cadeias, diminuindo as forças intermoleculares. Conseqüentemente, geram materiais com menor densidade, maior flexibilidade e pontos de fusão mais baixos (CALLISTER, 2002; CANEVAROLO JR, 2002; NATARELLI, 2022).

Em outros casos, as cadeias poliméricas são interligadas por ligações covalentes transversais, formando uma espécie de "rede" tridimensional. A vulcanização da borracha é um exemplo clássico desse processo. Tais ligações cruzadas restringem o movimento das cadeias, conferindo ao material maior rigidez, resistência e a característica de ser infusível (isto é, ele se decompõe em vez de derreter com o aquecimento). Uma vez formadas, essas ligações são irreversíveis, dificultando a remodelagem do material (CALLISTER, 2002; CANEVAROLO JR, 2002; NATARELLI, 2022).

Uma forma ainda mais intensa de reticulação leva aos polímeros em rede, onde o número de ligações cruzadas é tão elevado que o polímero forma uma estrutura tridimensional contínua e densa. Esses materiais são notavelmente rígidos, duros e quebradiços. Além disso, são insolúveis em solventes e, por serem termorrígidos, não amolecem com o aquecimento (CALLISTER, 2002; CANEVAROLO JR, 2002; NATARELLI, 2022).

Além disso, com base em seu comportamento térmico, os polímeros podem ser classificados em três categorias principais:

Os termoplásticos são polímeros que amolecem ao serem aquecidos e endurecem ao serem resfriados, um ciclo que pode ser repetido várias vezes. Isso se deve às suas cadeias moleculares, que são geralmente lineares ou ramificadas e não possuem ligações cruzadas fortes, permitindo que deslizem umas sobre as outras com o aumento da temperatura (CALLISTER, 2002; CANEVAROLO JR, 2002; NATARELLI, 2022).

Diferente dos termoplásticos, os termofixos (ou termorrígidos) endurecem permanentemente após o primeiro aquecimento e não amolecem novamente com o reaquecimento. Suas cadeias moleculares formam uma estrutura reticulada tridimensional, com fortes ligações cruzadas que impedem o deslizamento. Uma vez estabelecidas, essas ligações são irreversíveis, conferindo ao material rigidez e alta resistência ao calor (CALLISTER, 2002; CANEVAROLO JR, 2002; NATARELLI, 2022).

Os elastômeros são polímeros que exibem notável capacidade de alongamento e retorno à sua forma original após a remoção de uma força. Sua estrutura molecular é reticulada, mas com poucas ligações cruzadas, o que lhes confere a flexibilidade e elasticidade características. A borracha é o exemplo mais conhecido de elastômero (CALLISTER, 2002; CANEVAROLO JR, 2002; NATARELLI, 2022).

Tabela 1 Exemplos de polímeros para cada estrutura.

Estrutura Polimérica	Exemplos de Polímeros	Aplicações Típicas
Linear	Polietileno de Alta Densidade (PEAD), PVC (Policloreto de Vinila), Poliamida (PA)	Garrafas, tubos e filmes resistentes.
	Polietileno de Baixa Densidade (PEBD)	Embalagens flexíveis, sacolas plásticas e filmes esticáveis.
Com Ligações Cruzadas	Borracha vulcanizada, Resinas Epóxi, Baquelite	Pneus, adesivos fortes e revestimentos.
Reticulado	Resinas Fenólicas (usadas em interruptores elétricos), Algumas Resinas de Cura UV	Componentes eletrônicos, adesivos de alta performance.

Fonte: Autoria própria.

1.2 Fatores Determinantes e Caracterização

Compreender a relação entre a estrutura e as propriedades dos polímeros é essencial para projetar e sintetizar materiais com características específicas. Por isso, a caracterização de polímeros é uma etapa fundamental no desenvolvimento e na aplicação desses materiais. Ela nos permite entender suas propriedades físico-químicas e estabelecer a correlação entre sua estrutura e seu desempenho. Para essa avaliação, técnicas como a Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), a Análise Termogravimétrica (TGA) e ensaios mecânicos são amplamente empregadas para determinar características como composição, transições térmicas, estabilidade e resistência (CALLISTER, 2002; CANEVAROLO JR, 2002).

As propriedades dos polímeros são intrinsecamente definidas por uma série de fatores estruturais. O peso molecular, por exemplo, influencia diretamente

características como a temperatura de fusão e a resistência mecânica do material. A estrutura molecular afeta a capacidade de rotação da cadeia em resposta a tensões ou vibrações térmicas, enquanto a presença de grupos laterais ligados à cadeia principal pode modificar a temperatura de fusão do polímero. A configuração molecular descreve a disposição espacial dos átomos, e a cristalinidade indica o grau de organização e ordenamento das cadeias poliméricas, impactando diversas propriedades (CALLISTER, 2002; CANEVAROLO JR, 2002).

2 OBJETIVO

Este trabalho tem como objetivo discutir sobre como avaliar a conformidade de materiais poliméricos utilizando caracterização térmica e espectroscópica (DSC, TGA, FTIR). Esta discussão será realizada com base na comparação entre uma amostra conforme e outra não conforme analisadas durante estágio em laboratório especializado.

3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS DAS PRINCIPAIS TÉCNICAS UTILIZADAS NA CARACTERIZAÇÃO DE POLÍMEROS

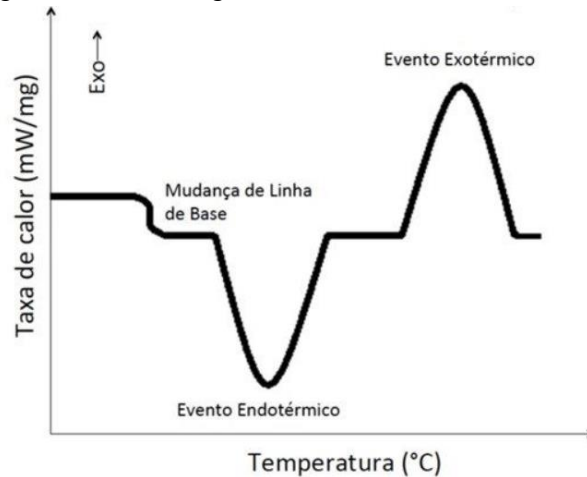
A caracterização de polímeros é extremamente importante para compreender suas propriedades, garantir a qualidade e resolver desafios de desempenho. Para isso, diversas técnicas analíticas são empregadas na análise da composição, estrutura, morfologia e comportamento térmico desses materiais.

3.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC – Differential Scanning Calorimetry)

A Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC - Differential Scanning Calorimetry) é uma ferramenta indispensável para caracterizar materiais, especialmente polímeros, revelando seu comportamento térmico e estrutura. Seu funcionamento baseia-se na detecção de eventos térmicos. Processos Endotérmicos, como a fusão ou transição vítrea, ocorrem quando a amostra absorve calor, exigindo mais energia para igualar a temperatura da referência e gerando um pico nesse sentido. Já os Processos Exotérmicos, como a cristalização ou cura, acontecem

quando a amostra libera calor, demandando menos energia e gerando um pico oposto. Essa dinâmica permite ao DSC fornecer uma visão detalhada das mudanças energéticas, assim como representado na Figura 3 (HÖHNE; HEMMINGER; FLAMMERSHEIM, 2003).

Figura 3 - Gráfico genérico de um ensaio de DSC.



Fonte: Adaptado de KODRE, K. V. Et al., 2014.

Um ensaio de DSC revela informações cruciais sobre as transições térmicas de um material. A Temperatura de Transição Vítrea (T_g) indica a transição da fase amorfa de um estado rígido para um flexível, sendo visível como uma mudança na linha de base do termograma e fundamental para o uso de polímeros amorfos. A Temperatura de Fusão (T_m) é o ponto em que um material semicristalino passa do estado sólido para o líquido, manifestando-se como um pico endotérmico no termograma e sendo vital para o processamento. A Temperatura de Cristalização (T_c) refere-se à temperatura em que um polímero fundido forma estruturas cristalinas durante o resfriamento, identificada por um pico exotérmico que informa sobre a taxa de cristalização (HÖHNE; HEMMINGER; FLAMMERSHEIM, 2003).

Além das temperaturas, as entalpias são igualmente importantes. A Entalpia de Fusão (ΔH_m) representa a quantidade de calor absorvida durante a fusão das regiões cristalinas, correspondendo à área sob o pico de fusão. Similarmente, a Entalpia de Cristalização (ΔH_c) refere-se ao calor liberado durante a cristalização, determinada pela área sob o pico de cristalização. Essas entalpias são fundamentais para calcular o grau de cristalinidade de polímeros semicristalinos, que impacta diretamente propriedades mecânicas, ópticas, densidade e permeabilidade (MENCZEL; PRIME, 2014; NC STATE UNIVERSITY LIBRARIES, [2019?]).

O DSC também permite determinar a capacidade calorífica específica (C_p) de um material, que é a quantidade de calor necessária para elevar a temperatura de uma unidade de massa em um grau Kelvin. Alterações na C_p são observadas em transições de segunda ordem, como a T_g , e são importantes para modelagem térmica e engenharia de processos (HÖHNE; HEMMINGER; FLAMMERSHEIM, 2003).

Por meio de ensaios de DSC dinâmicos (com variação de temperatura) e isotérmicos (temperatura constante), é possível investigar a cinética de reações que envolvem absorção ou liberação de calor. Isso é particularmente relevante para o estudo de reações de cura (reticulação) em polímeros termorrígidos, permitindo a determinação de parâmetros cinéticos como a energia de ativação e a ordem da reação, essenciais para otimizar processos (VYAZOVKIN S. 2018).

A versatilidade do DSC o torna fundamental para diversas aplicações na ciência e engenharia de polímeros. Ele é usado para determinar o grau de cristalinidade, avaliar a pureza de amostras (identificando impurezas que afetam transições), e revelar o histórico térmico de um polímero. A técnica também é crucial na análise de compatibilidade de misturas, onde a detecção de múltiplas T_g ou T_m pode indicar imiscibilidade. Além disso, embora o TGA seja mais direto para degradação de massa, o DSC pode identificar o início de reações exotérmicas de degradação ou oxidação, como no ensaio de Tempo de Indução Oxidativa (OIT). Por fim, as "impressões digitais" térmicas — a combinação de T_g , T_m , T_c e entalpias — são únicas para cada polímero, auxiliando significativamente na sua identificação (MENCZEL; PRIME, 2014).

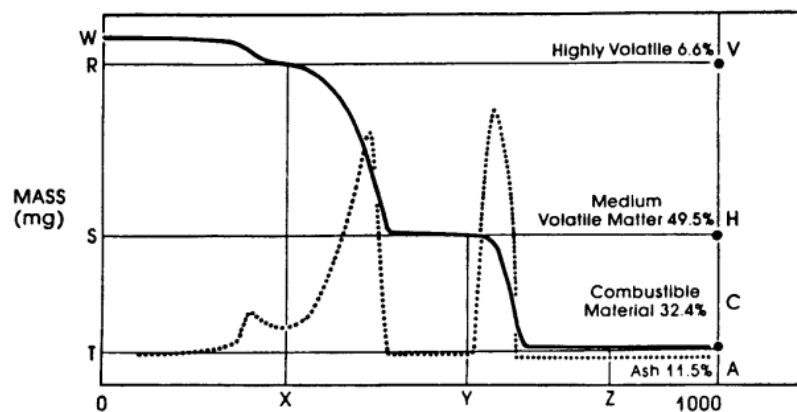
3.2 Análise Termogravimétrica

A Termogravimetria (TGA – Thermogravimetric Analysis) é uma técnica analítica que monitora continuamente a mudança na massa de uma amostra. Essa medição ocorre em função da temperatura ou do tempo, sob uma atmosfera controlada (inerte, como nitrogênio, ou reativa, como ar) e um programa de temperatura definido (HAINES, 1995).

O princípio do TGA baseia-se na medição contínua da massa da amostra enquanto ela é aquecida. A perda de massa observada pode ser atribuída a diversos fenômenos, como a degradação térmica (quebra de ligações químicas por aquecimento), a evaporação de voláteis (água, solventes ou monômeros residuais), a

decomposição de aditivos ou a queima de componentes em atmosferas oxidativas. O resíduo final que permanece no porta-amostras após o ensaio representa a porção não volátil e termicamente estável do material, frequentemente cargas inorgânicas ou cinzas (HAINES, 1995). O gráfico característico deste ensaio está representado na Figura 4.

Figura 4 - Gráfico genérico de TGA.



Fonte: ASTM E1131:2014.

O termograma de TGA, que tipicamente apresenta a massa percentual em relação à temperatura ou ao tempo, permite a extração de informações valiosas para a caracterização de materiais. Em termos de estabilidade térmica, o TGA define as temperaturas de início e fim da degradação, essenciais para compreender a resistência do material ao calor antes de sua decomposição. Isso é vital para estabelecer limites de temperatura seguros para processamento e uso, garantindo a integridade e desempenho do material (VYAZOVKIN S. 2018).

As perdas de massa iniciais, observadas em temperaturas mais baixas, revelam o conteúdo de voláteis como umidade, solventes residuais ou monômeros não polimerizados. Essa capacidade de identificar e quantificar esses componentes é fundamental para o controle de qualidade e a otimização de processos de fabricação (HAINES, 1995).

A análise dos diferentes estágios de perda de massa na curva de TGA possibilita a determinação da composição qualitativa e quantitativa de misturas de materiais. Em compósitos poliméricos, por exemplo, é possível quantificar o teor de polímero, cargas inorgânicas, aditivos e fibras de reforço. O teor de cinzas ao final do ensaio, por sua vez, fornece informações sobre os componentes inorgânicos que não

se degradam termicamente (TURI, 1997).

Finalmente, o TGA se destaca no estudo da cinética de degradação. Ao fornecer dados sobre a taxa de decomposição do material em diferentes temperaturas, a técnica é indispensável para prever a vida útil do material e entender seu comportamento em condições extremas. Essa capacidade é crucial para o desenvolvimento de materiais mais duráveis e eficientes (VYAZOVKIN S. 2018).

3.3 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

A Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR – Fourier Transform Infrared Spectroscopy) é uma técnica analítica poderosa para identificar e caracterizar materiais, baseando-se na interação da radiação infravermelha com as ligações químicas das moléculas (SMITH, 2011).

Seu princípio reside na detecção das vibrações das ligações químicas. Quando uma amostra é exposta à radiação infravermelha, as ligações absorvem essa energia em frequências características. Cada tipo de ligação — e o grupo funcional ao qual pertence — possui um modo vibracional único que ressoa com uma frequência infravermelha específica, criando uma espécie de "impressão digital" molecular (GRIFFITHS; DE HASETH, 2007).

O funcionamento da FTIR ocorre quando a luz infravermelha incide sobre a amostra. Ligações químicas com um momento de dipolo em mudança durante a vibração são ativas no infravermelho e absorvem energia em frequências ressonantes. Essa absorção faz com que as ligações vibrem em diferentes modos, como estiramento e dobramento. O FTIR então registra a energia absorvida em um espectro, geralmente plotado como transmitância ou absorbância em relação ao número de onda (cm^{-1}). Este espectro resultante é uma espécie de "código de barras" molecular altamente específico, que permite a identificação única de grupos funcionais e, por consequência, da substância (STUART, 2004).

A espectroscopia FTIR é uma ferramenta versátil para a análise de materiais, especialmente polímeros, com diversas aplicações. Uma de suas principais utilidades é a identificação de grupos funcionais. Através da análise das bandas de absorção no espectro, que correspondem a vibrações específicas, é possível identificar a presença de diversas ligações químicas. Por exemplo, uma banda intensa em torno de 1700 cm^{-1} tipicamente indica C=O (carbonila), enquanto uma banda larga em 3300 cm^{-1}

pode sugerir O-H (hidroxila), e bandas entre 2850–3000 cm^{-1} são características de C-H (alcanos) (CONSTANTINO, 2006).

Além da identificação de grupos funcionais, a FTIR é valiosa para a identificação de polímeros específicos. Ao comparar o espectro de uma amostra desconhecida com bibliotecas de espectros conhecidos, determina-se o tipo de polímero presente. A técnica também avalia a pureza da amostra, pois bandas de absorção inesperadas podem sinalizar impurezas ou contaminantes (PASIECZNA-PATKOWSKA, S. 2025).

A FTIR também se destaca na análise qualitativa de misturas, revelando a presença de múltiplos polímeros ou aditivos em uma composição, desde que seus grupos funcionais sejam ativos no infravermelho e suas bandas não se sobreponham. Por fim, a técnica é extremamente útil para o monitoramento de reações. É possível acompanhar a evolução de uma reação química observando o surgimento de novas bandas (indicando a formação de ligações) ou o desaparecimento de bandas existentes (sinalizando a quebra de ligações), o que é fundamental para estudar processos como polimerizações ou degradações (STUART, 2004).

4 ESTUDO DE CASO: APLICAÇÃO DAS TÉCNICAS EM AMOSTRAS POLIMÉRICAS (POM) PARA ANÁLISE DE CONFORMIDADE.

Neste estudo de caso foram realizadas análise de DSC, TGA e FTIR em duas amostras de polioximetileno (POM): uma amostra conforme (A) e uma não conforme (B), que apresentava deformações em sua estrutura e uma região trincada. O intuito foi identificar as causas da não conformidade. Utilizou-se como referência as normas ISO 11357-3 2018, ASTM D3418 2021, ISO 11358-1 2022, ASTM D6370 2023 e ASTM E1131 2014 para a realização dos 3 ensaios.

4.1 Análise por FTIR

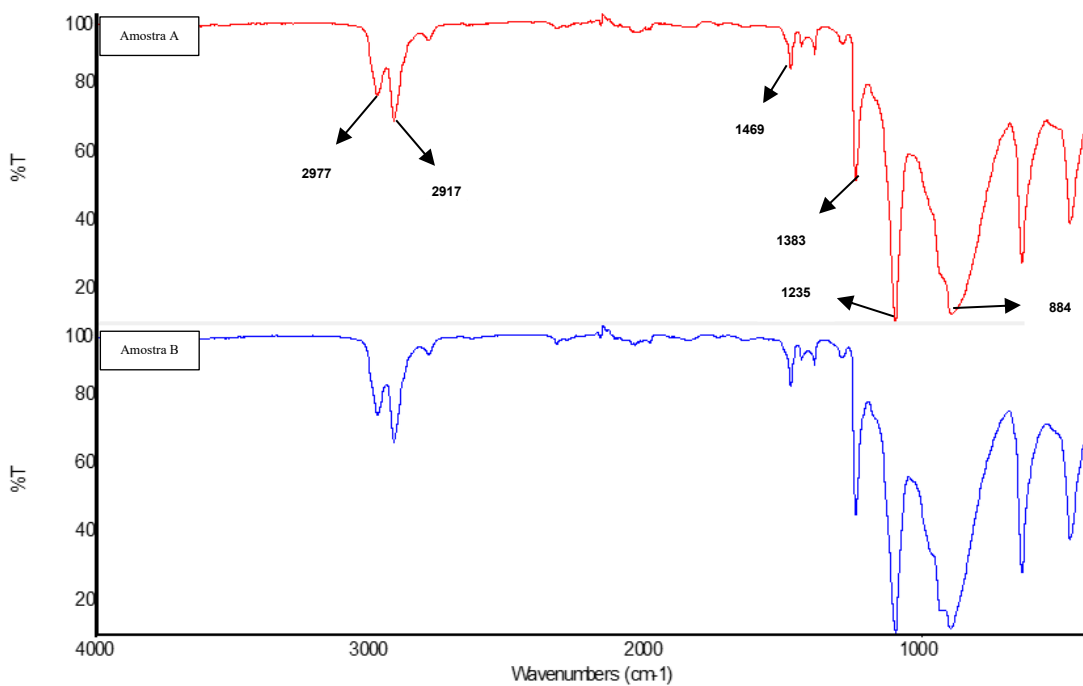
O ensaio de FTIR foi realizado no Espectrofotômetro Brunker, Alpha II (Indicado na figura 4), por ATR diretamente na amostra no modo de operação de refletância e utilizou-se as condições de 32 repetições com leitura de 4000 a 400 cm^{-1} . O equipamento utilizado, resultados dos ensaios, informações das bandas principais e a molécula estão representados nas Figuras 6, 7 e na Tabela 2.

Figura 5 - Equipamento de FTIR.



Fonte: Autoria própria.

Figura 6 - Comparação entre os espectros no infravermelho das amostras A (—) e B (—).



Fonte: Adaptado relatório Afinko.

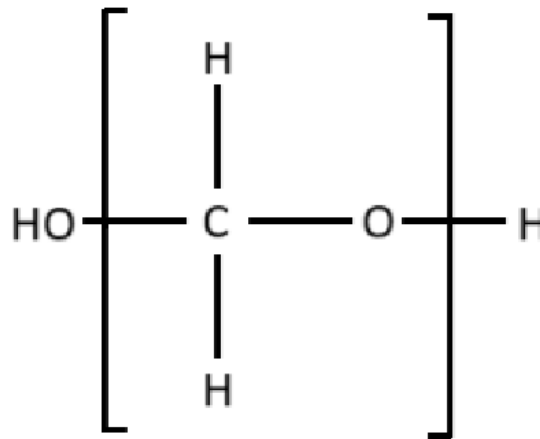
Tabela 2 - Grupos químicos observados na amostra A.

Número de Onda (cm^{-1})	Grupo Característico
2977	Deformação axial assimétrica de CH_3

2917	Deformação axial assimétrica de CH ₂
1469	Deformação angular de CH ₂
1383	Deformação angular de CH ₃
1235	Deformação axial de C-O
1090	Deformação axial e angular de C-O-C
884	Deformação axial de C-O-C

Fonte: Adaptado relatório Afinko.

Figura 7 - Fórmula estrutural de polioximetileno (POM).



Fonte: Autoria própria.

A partir dos espectros e os grupamentos observados, temos que:

Região de 3000-2800 cm⁻¹ber (Estiramento C-H): Ambas as amostras apresentam bandas fortes e características de grupos CH (CH₃ e CH₂), consistentes com a estrutura do POM. As intensidades e formas são muito semelhantes.

1. **Região de 1500-1300 cm⁻¹ (Deformações CH):** Ambas as amostras exibem bandas em torno de 1469 cm⁻¹ (deformação angular de CH₂) e 1383 cm⁻¹ (deformação angular de CH₃), também consistentes com o POM e com poucas diferenças visíveis.

2. **Região de 1250-800 cm⁻¹ (Estiramento C-O e C-O-C):** Esta é a "região da impressão digital" para este polímero, dado que é onde as principais bandas do éter polioximetileno devem aparecer.

Ambas as amostras mostram as bandas esperadas de estiramento C-O (1235 cm⁻¹) e C-O-C (1090 e 884 cm⁻¹), que são as mais características do esqueleto do POM.

As bandas nessas regiões são muito semelhantes entre as duas amostras em termos de posição e intensidade relativa. Não há picos novos ou ausentes que sugiram uma diferença fundamental na estrutura química do polímero principal.

Os espectros de FTIR das amostras A e B são praticamente idênticos, apresentando todas as bandas características do POM, como deformações axiais de CH_3 (2977 cm^{-1}), CH_2 (2917 cm^{-1}), deformações angulares de CH_2 (1469 cm^{-1}) e CH_3 (1383 cm^{-1}), e estiramentos de C-O (1235 cm^{-1}) e C-O-C ($1090, 884\text{ cm}^{-1}$).

A similaridade dos espectros indica que a estrutura química principal do polímero é a mesma em ambas as amostras. Não foram detectados picos adicionais proeminentes na amostra não conforme que sugiram a presença de outros polímeros em quantidade significativa, copolímeros ou impurezas orgânicas com grupos funcionais distintos em altas concentrações.

Dessa forma, o FTIR corrobora que a não conformidade não é devida a uma alteração fundamental na composição orgânica do polímero, mas sim em um componente que não tem uma forte assinatura no infravermelho ou está em baixa concentração para ser detectado frente à matriz polimérica.

4.2 Análise por DSC

O ensaio de DSC foi realizado no equipamento PerkinElmer modelo DSC-6000, representado na Figura 8, utilizando 5,6 mg de cada uma das amostras A e B a serem analisadas. Neste ensaio, as amostras foram submetidas ao primeiro aquecimento na faixa de 25°C até 300°C numa taxa de 20°C por minuto, um resfriamento de 300°C até 25°C numa taxa de 20°C por minuto e, por fim, um segundo aquecimento na faixa de 25°C até 300°C numa taxa de 20°C por minuto. O gás utilizado foi o nitrogênio na vazão de 50 ml por minuto.

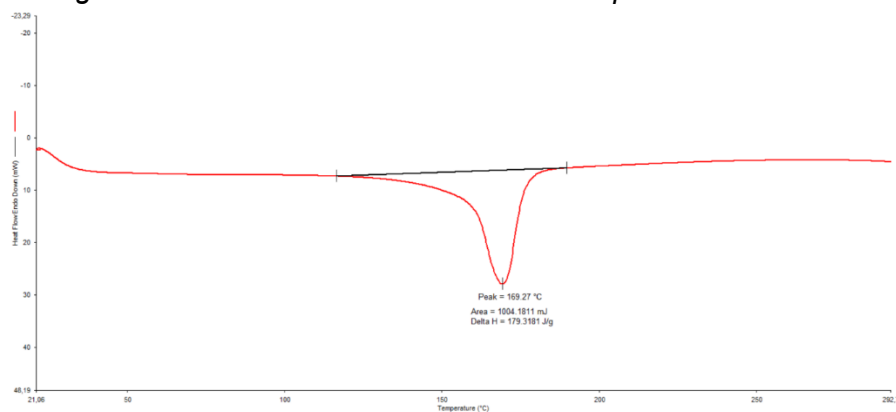
Figura 8 - Equipamento para análises de DSC.



Fonte: Autoria própria.

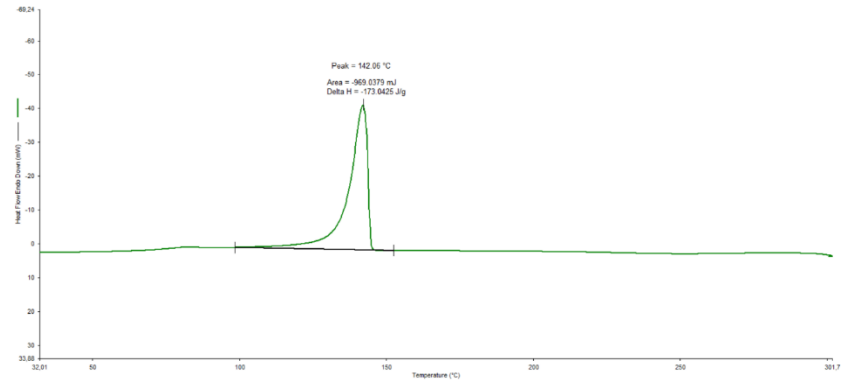
Avaliando as amostras de POM A (referência) e B (não conforme) por meio de calorimetria exploratória diferencial (DSC), foi possível observar diferenças significativas nas temperaturas de fusão (T_m) e temperaturas de cristalização (T_c). Essas variações fornecem informações cruciais sobre a microestrutura do polímero e suas possíveis causas para a não conformidade. As curvas de DSC para as amostras para as amostras A (conforme) e B (não conforme) estão apresentadas nas Figuras de 9, 10, 11, 12, 13 e 14 e os resultados resumidos na Tabela 3.

Figura 9 - Curva DSC da amostra A – 1º Aquecimento.



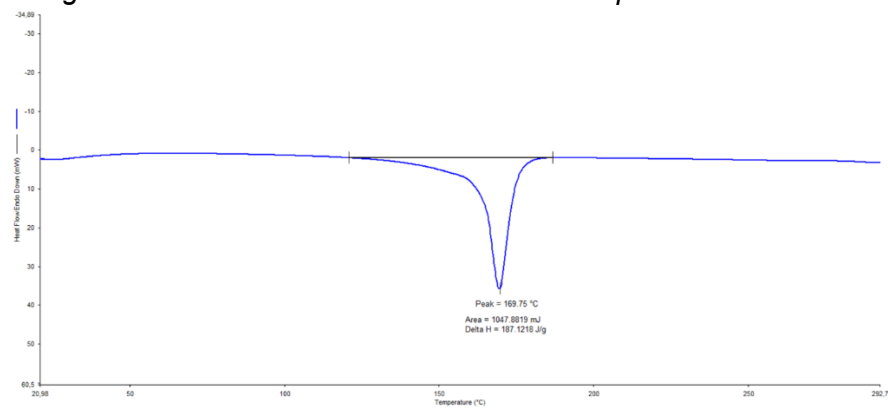
Fonte: Relatório Afinko.

Figura 10 - Curva DSC da amostra A – Resfriamento.



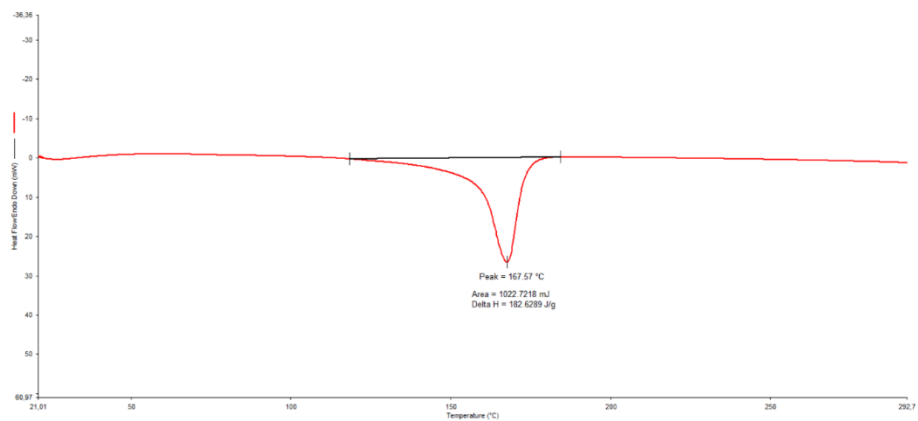
Fonte: Relatório Afinko.

Figura 11 - Curva DSC da amostra A – 2º Aquecimento.



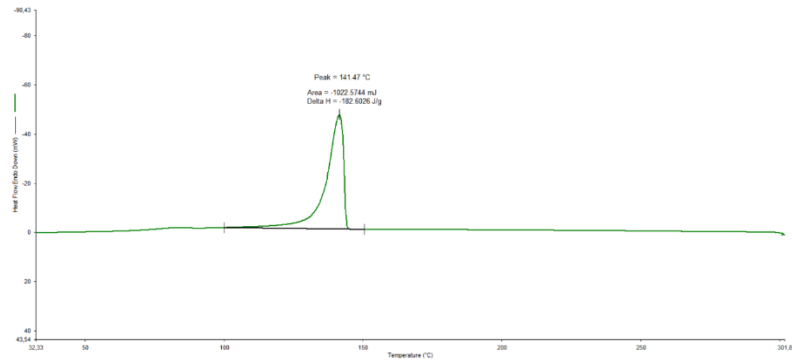
Fonte: Relatório Afinko.

Figura 12 - Curva DSC da amostra B – 1º Aquecimento.



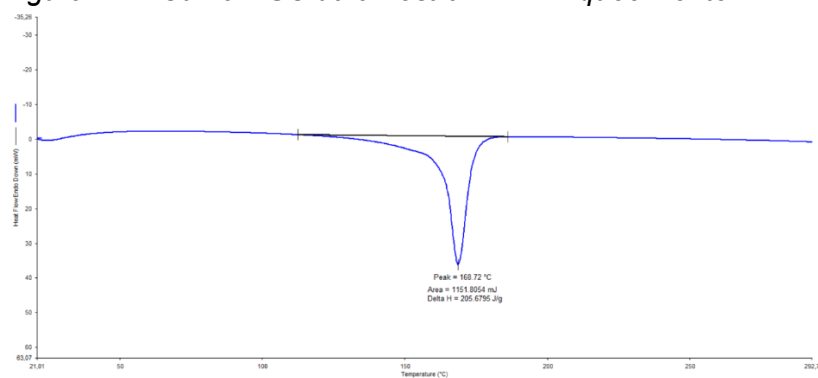
Fonte: Relatório Afinko.

Figura 13 – Curva DSC da amostra B – Resfriamento.



Fonte: Relatório Afinko.

Figura 14 – Curva DSC da amostra B – 2º Aquecimento.



Fonte: Relatório Afinko.

Tabela 3- Resultados do ensaio de DSC.

Amostra	1º Aquecimento	Resfriamento	2º Aquecimento
	Tm (°C)	Tc (°C)	Tm (°C)
A	169,27	142,06	169,75
B	167,57	141,47	168,72

Fonte: Adaptado relatório Afinko.

4.2.1 Análise Comparativa dos Dados de DSC

Temperatura de Fusão (Tm)

A Tm é um indicador da energia necessária para fundir os cristais do polímero. A amostra não conforme (Amostra B) apresenta uma Tm aproximadamente 1,7°C mais baixa no primeiro aquecimento (1º aquecimento: Amostra A: 169,27°C e Amostra B: 167,57°C) e 1,03°C mais baixa no segundo aquecimento (2º aquecimento: Amostra A: 169,72°C e Amostra B: 168,72°C).

Temperatura de Cristalização (Tc)

A Tc reflete a temperatura na qual o polímero cristaliza durante o resfriamento. A amostra não conforme (Amostra B) apresenta uma Tc aproximadamente 0,59 °C mais baixa no resfriamento (Amostra A: 142,06 °C e Amostra B: 141,47 °C).

As diferenças nas temperaturas de transição térmica indicam que a amostra não conforme possui uma estrutura cristalina distinta da amostra de referência.

4.3 Análise por TGA

O ensaio de TGA foi realizado no equipamento Shimadzu, módulo termogravimétrico TGA-50, representado na Figura 15, utilizando 8,066 mg da Amostra A e 9,203 mg da Amostra B. As amostras foram colocadas em um suporte de amostra de platina, e submetidas a uma faixa de temperatura de 25°C até 800°C, com uma isoterma de 2 minutos a 600°C.

O gás utilizado para este ensaio foi o nitrogênio e o oxigênio com uma vazão de 50 ml por minuto, sendo que a troca dos gases ocorreu a partir de 600°C.

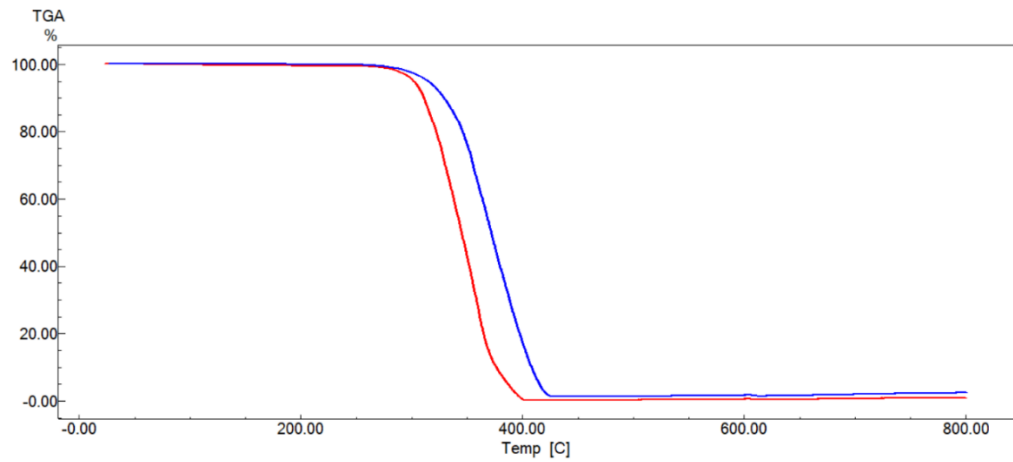
As curvas de TG (perda de massa em função da temperatura) e DTG (taxa de perda de massa) para as amostras A (conforme) e B (não conforme) estão apresentadas nas Figuras 16, 17 e 18, e os resultados resumidos na Tabela 4.

Figura 15 - Equipamento para análises de TGA.



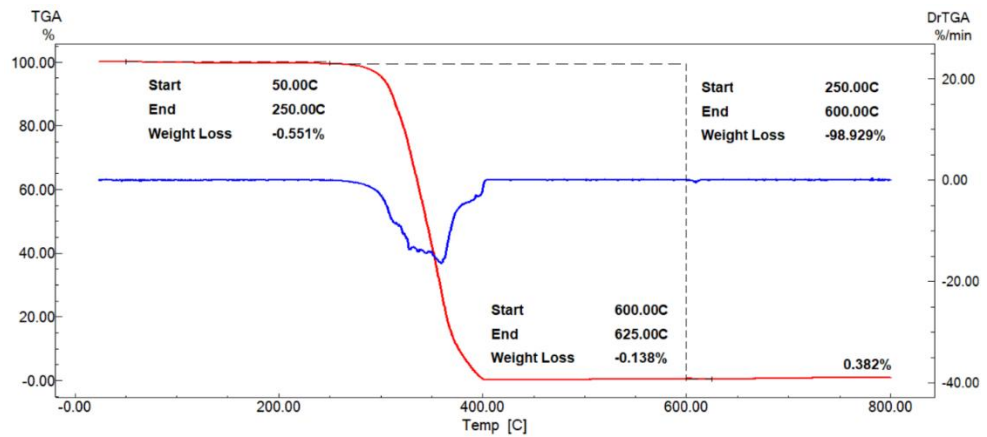
Fonte: Autoria própria.

Figura 16 – Comparação entre as curvas de TG das amostras A (—) e B (—).



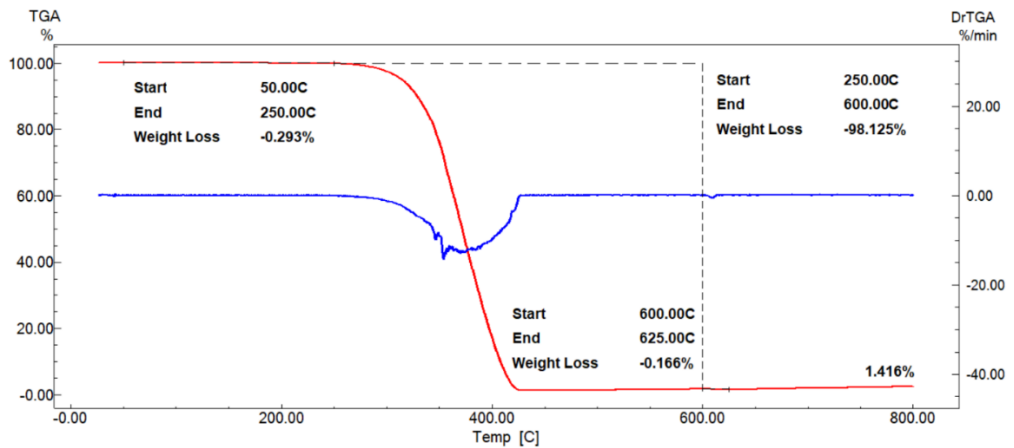
Fonte: Relatório Afinko

Figura 17– Curvas TG (—) e DTG (—) referentes à amostra A.



Fonte: Relatório Afinko

Figura 18 – Curvas TG (—) e DTG (—) referentes à amostra B.



Fonte: Relatório Afinko.

Tabela 4 - Resumo dos resultados do ensaio de TG.

Amostra	Faixa de Temperatura (°C)	Perda de Massa (%)	Resíduo a 800°C (%)
A	50 a 250	0,55	0,38
	250 a 600	98,93	
	600 a 625	0,14	
B	50 a 250	0,29	1,41
	250 a 600	98,13	
	600 a 625	0,17	

Fonte: Adaptado relatório Afinko

Ambas as amostras, A e B, exibem padrões de degradação térmica semelhantes, caracterizados por uma principal perda de massa em uma faixa de temperatura central e pequenas perdas em outras regiões.

- **Faixa de 50 a 250 °C (Degradação Inicial/Voláteis):**

Nesta faixa, a perda de massa é atribuída principalmente à volatilização de umidade residual, monômeros residuais ou aditivos de baixo peso molecular (HAINES, 1995). Ambas as amostras mostram uma perda mínima, indicando baixa quantidade de voláteis nessa faixa. A amostra conforme apresenta uma perda ligeiramente maior (Amostra A: Perda de massa de 0,55%) comparado à amostra não conforme (Amostra B: Perda de massa de 0,29%), o que não é necessariamente problemático e pode estar relacionado a umidade.

- **Faixa de 250 a 600 °C (Principal Degradação do Polímero):**

Esta é a principal faixa de degradação do POM, correspondendo à despolimerização do polioximetileno. A curva DTG (azul) mostra um pico acentuado nessa região, indicando a temperatura de máxima taxa de degradação.

A amostra conforme mostra uma perda de massa ligeiramente maior nessa região (Amostra A: 98,93%) comparada à amostra não conforme (Amostra B: 98,13%), sugerindo que a amostra conforme tem uma menor quantidade de resíduo inorgânico ou um maior teor de material polimérico degradável.

- **Faixa de 600 a 625 °C (Perdas Residuais):**

Ambas as amostras apresentaram uma perda de massa muito parecidas (Amostra A: 0,14% e Amostra B: 0,17%)

Pequenas perdas de massa observadas nesta faixa são tipicamente atribuídas à degradação de aditivos termicamente mais estáveis ou a resíduos orgânicos que se decompõem em temperaturas mais elevadas.

- **Resíduo a 800 °C**

O resíduo percentual a 800 °C é um indicador importante da presença de cargas inorgânicas, impurezas não voláteis ou cinzas.

Nesta faixa de temperatura a amostra A apresentou 0,38% de carga residual, enquanto a amostra B apresentou 1,41%.

A diferença no resíduo final é significativa: a amostra não conforme (B) apresenta um resíduo final quase quatro vezes maior que a amostra de referência.

4.3.1 Comparação das Curvas TG e DTG

A Figura 14 mostra que a curva TG da amostra B (azul) começa a perder massa em uma temperatura ligeiramente inferior e termina a degradação principal em uma temperatura ligeiramente superior à amostra A (vermelha). Isso pode indicar uma pequena diferença na estabilidade térmica ou na distribuição de massa molar.

Os picos de DTG (curvas azuis nas Figuras 15 e 16) para ambas as amostras estão na mesma faixa de temperatura (aproximadamente 380-400 °C), confirmando que a principal degradação do POM ocorre de forma similar. No entanto, a forma exata dos picos pode fornecer mais detalhes sobre a cinética de degradação, mas visualmente são bastante parecidos para a principal degradação.

5 ANÁLISE INTEGRADA DAS TÉCNICAS

A análise integrada das técnicas permitiu identificar a causa provável da não conformidade da amostra B:

- 1 **DSC e TGA complementares:** Os resultados do DSC (menor T_m e T_c) e do TGA (maior resíduo inorgânico) são altamente correlacionados. A presença de uma quantidade maior de material inorgânico na amostra B (revelada pelo TGA) pode ter atuado como um inibidor da cristalização ou como um defeito na rede cristalina do POM. Isso acarretaria a formação de cristais menores e

menos perfeitos, ou a um grau de cristalinidade geral mais baixo, resultando nas temperaturas de fusão e cristalização reduzidas observadas no DSC.

- 2 **FTIR como confirmação da identidade:** O FTIR confirmou que ambas as amostras são POM e descartou grandes alterações na estrutura química principal, o que demonstra que a causa da não conformidade é um componente inorgânico ou uma diferença física/morfológica (como cristalinidade), e não para uma adulteração orgânica ou um polímero diferente.

5.1 Causas de Falha Identificadas

As análises realizadas sugerem que as não conformidades observadas na amostra B são multifatoriais, com destaque para as alterações em suas características térmicas reveladas pela DSC.

A temperatura de fusão mais baixa na amostra B é um indicativo importante. Isso pode ser atribuído a um menor grau de cristalinidade ou à formação de cristais menos perfeitos. Em polímeros semicristalinos como o POM, a T_m está intrinsecamente ligada à organização e à proporção das regiões cristalinas. Uma T_m reduzida indica cristais menores, com mais imperfeições, que demandam menos energia para fundir. Embora o DSC não seja uma técnica direta para determinar a massa molar, é possível que uma menor massa molar na amostra B contribua para essa dificuldade de cristalização ou para a formação de cristais menos organizados, resultando em uma T_m inferior. Além disso, a presença de impurezas, oligômeros ou aditivos em concentrações inadequadas na amostra B, evidenciado pelo ensaio de TGA, pode atuar como centros de defeito na estrutura cristalina, inibindo a formação de cristais perfeitos e, conseqüentemente, reduzindo a T_m .

Corroborando essas observações, a temperatura de cristalização (T_c) mais baixa para a amostra B indica que o material cristaliza de forma mais lenta ou exige um maior super-resfriamento para iniciar o processo. Isso reforça a hipótese de um comprometimento na capacidade do material de formar estruturas cristalinas. Tal comprometimento pode ser resultado de uma menor massa molar, que dificulta o empacotamento das cadeias poliméricas, ou de diferenças na estrutura molecular, como a presença de ramificações excessivas ou defeitos na cadeia principal, que impedem o alinhamento e o empacotamento ideal. A contaminação ou degradação parcial do polímero também pode interferir significativamente nos processos de

nucleação e crescimento dos cristais, impactando negativamente a T_c .

Essas alterações na estrutura cristalina da amostra B têm um impacto direto nas suas propriedades físicas. Para o POM, que é um polímero semicristalino valorizado por sua rigidez, resistência e estabilidade, uma redução no grau de cristalinidade ou na perfeição dos cristais geralmente resulta em menor rigidez e módulo de elasticidade, conferindo ao material maior flexibilidade (DUPONT. 2013). Adicionalmente, observa-se uma redução na resistência à tração e ao impacto, comprometendo a capacidade do material de suportar forças e choques. Por fim, a menor estabilidade dimensional e resistência ao calor são consequências diretas da T_m mais baixa, o que significa que o material pode amolecer ou deformar em temperaturas inferiores às esperadas.

Resumindo, os resultados do DSC demonstram uma alteração na estrutura cristalina do POM não conforme (Amostra B), o que acarreta diretamente um desempenho físico-mecânico inferior ao esperadas para o material.

6 CONCLUSÃO

Dessa forma, analisando os resultados obtidos pelos ensaios realizados, pode-se concluir que a presença elevada de componentes inorgânicos/impurezas na amostra B, evidenciada pelo aumento substancial no resíduo do TGA (1,41% na amostra B e 0,38% na amostra A), é um fator crítico com diversas implicações. Essa maior quantidade de material inorgânico, seja como cargas, aditivos inorgânicos ou contaminantes, pode prejudicar a processabilidade do material, tornando-o mais difícil de ser trabalhado. Além disso, compromete as propriedades mecânicas, resultando em uma redução da resistência mecânica ou da flexibilidade do polímero, e impacta negativamente a aparência final do produto, podendo causar defeitos estéticos ou alterar sua opacidade e cor. Por fim, a interferência na cristalinidade, como sugerido pelos resultados do DSC, indica que essas impurezas podem atuar como centros nucleadores heterogêneos de forma inadequada ou impedir o empacotamento ideal das cadeias poliméricas, contribuindo diretamente para a menor cristalinidade observada.

É importante ressaltar que, em adição a essas observações analíticas, a amostra não conforme (Amostra B) também apresentava deformações estruturais e

uma trinca em uma das pontas do material, conforme citado nas observações iniciais dos estudos de caso. Esses defeitos macroscópicos corroboram as conclusões dos ensaios de TGA e DSC, reforçando a ideia de que a elevada presença de impurezas é a causa da não conformidade apresentada na amostra analisada.

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Além do controle preventivo, estas técnicas de caracterização são ferramentas essenciais na análise de falhas. Quando um produto polimérico não atende às expectativas de desempenho, a investigação da causa raiz exige uma compreensão aprofundada de suas propriedades. A identificação de alterações na composição (como contaminação ou degradação) ou na cristalinidade permite desvendar os motivos por trás do mau desempenho, fornecendo dados essenciais para correções e melhorias.

No campo de desenvolvimento de novos materiais, essas técnicas atuam como guias insubstituíveis. Pesquisadores e engenheiros as utilizam para otimizar formulações e processos, compreendendo o impacto de cada modificação nas propriedades finais do polímero. Essa abordagem baseada em dados acelera o ciclo de inovação, permitindo a criação de materiais com características sob medida para diversas aplicações.

A validação de processos também se beneficia enormemente da caracterização de polímeros. A capacidade de verificar se parâmetros de processamento, como temperatura de extrusão, tempo de residência e taxa de resfriamento, estão resultando nas propriedades desejadas para o produto final é vital. Isso garante a reprodutibilidade e a consistência da produção em larga escala.

Do ponto de vista econômico, a redução de custos e desperdícios é um benefício direto da aplicação dessas técnicas. A detecção precoce de não conformidades impede a produção de lotes inteiros de materiais defeituosos, minimizando perdas, retrabalhos e o descarte de recursos valiosos.

Finalmente, a segurança e a conformidade regulatória são imperativos em setores como o automotivo, médico e aeroespacial, onde a falha de um material pode ter consequências graves. A rigorosa caracterização de polímeros é essencial para garantir que os materiais atendam às normas e regulamentações mais exigentes, protegendo vidas e a reputação das empresas.

Resumindo, a integração das técnicas de caracterização de polímeros representa uma abordagem robusta e sistemática para a análise de conformidade e a garantia da qualidade na indústria. Como exemplificado com o POM, cada técnica oferece uma perspectiva única, contribuindo com um detalhe para a compreensão abrangente dos desvios e das causas subjacentes da não conformidade. Essa compreensão aprofundada é, em última instância, a chave para otimizar processos, assegurar a excelência do produto e solidificar a posição da indústria em um mercado cada vez mais exigente.

8 REFERÊNCIAS

CALLISTER, W. D. J. (2002). *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. 5ª ed. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A.

CANEVAROLO JR, S. V. (2002). *Ciência dos Polímeros – Um texto básico para tecnólogos e engenheiros*. 2ª edição.

CONSTANTINO, M. G. (2006) *Espectroscopia no Infravermelho*. In: *Química Orgânica*, volume 3: Curso básico universitário.

DuPont. (2013). "How to Maximise the Property Advantages of DuPont Delrin Acetal Homopolymer over Acetal Copolymer".

FUNDAÇÃO CECIERJ. (2016). *Polímeros*. In: *Química*. Fascículo 8, unidade 20. Rio de Janeiro: Fundação CECIERJ.

Griffiths, P. R., & de Haseth, J. A. (2007). *Fourier Transform Infrared Spectrometry* (2nd ed.). John Wiley & Sons.

Haines, P. J. (1995). *Principles of Thermal Analysis and Calorimetry*. Royal Society of Chemistry.

Höhne, G. W. H., Hemminger, W., & Flammersheim, H. J. (2003). *Differential Scanning Calorimetry: An Introduction for Practitioners*. Springer.

Kodre, K. V., Kulkarni, V. R., Mahajan, M. P., & Bari, S. B. (2014). Differential Scanning Calorimetry: A Review. *Journal of Pharmaceutical Analysis*.

Menczel, J. D., & Prime, R. B. (Eds.). (2014). *Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications* (2nd ed.). John Wiley & Sons.

NATARELLI, Caio Vinicius Lima; OLIVEIRA, Juliano Elvis; MATTOSO, Luiz Henrique Capparelli; SANTOS, Mayara de Oliveira. (2022) "Introdução aos Materiais Poliméricos".

NC State University Libraries. (s.d.). Differential Scanning Calorimetry (DSC) in Characterizing Polymer Crystallinity and Thermal Properties.

NOVAIS, Stéfano Araújo. "Polímeros"; Brasil Escola. Disponível em: <https://brasilecola.uol.com.br/quimica/polimeros.htm>. Acesso em 18 de junho de 2025.

Painter, Paul C.; Coleman, Michael M. (2008). *Essentials of Polymer Science and Engineering*. DEStech Publications, Inc.

Pasieczna-Patkowska, S.; Cichy, M.; Flieger, J. (2025). Application of Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy in Characterization of Green Synthesized Nanoparticles. *Molecules*, 30, 684. <https://doi.org/10.3390/molecules30030684>.

Relatório Afinko Soluções em Polímeros (2024).

SILVA, Felipe Pereira da et al. (2019). Polipropileno verde a partir do glicerol: estudo de mercado e instalação de uma planta no Brasil. DOI: <http://dx.doi.org/10.22407/1984-5693.2019.v11.p.95-106>.

Smith, B. C. (2011). *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (2nd ed.). CRC Press.

Stuart, B. H. (2004). *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons.

Turi, E. A. (Ed.). (1997). *Thermal Analysis - Fundamentals and Applications to Polymer Science* (2nd ed.). Marcel Dekker.

VYAZOVKIN, Sergey; KOGA, Nobuyoshi; SCHICK, Christoph (Eds.). *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry: Recent Advances, Techniques and Applications*. 2. ed. Amsterdam: Elsevier, 2018. v. 6. cap. 4.