



Escola de Engenharia  
**Universidade do Minho**

# DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE FLUIDEZ (MFI) E CARATERIZAÇÃO TÉRMICA (DSC)

Laboratórios Integrados em Engenharia Biomédica

Março 2022

Ana Catarina Gomes (a92043)

Beatriz Leite (a92063)

Diogo Lameira (a92025)

Francisca Costa (a92006)

Inês Fernandes (a92031)

Inês Ramos (a92053)

Joana Fernandes (a92045)

João Alves(a92016)

Mariana Oliveira (a92019)

Margarida Ferreira (a92010)

Rita Francisco (a92052)

# Índice

1.	Determinação do Índice de Fluidez (MFI) .....	4
1.1.	Introdução .....	4
1.2.	Procedimento.....	4
1.3.	Resultados e Discussão .....	5
1.4.	Conclusão.....	7
2.	Caraterização Térmica (DSC).....	8
2.1.	Introdução .....	8
2.2.	Enquadramento.....	8
2.3.	Resultados e Discussão .....	9
2.4.	Conclusão.....	11

## Lista de Figuras

Figura 1 : Caraterização térmica de uma amostra da extremidade do provete de polipropileno submetido a 5 segundos de pressão de compactação.....	11
Figura 2 : Caraterização térmica de uma amostra do pescoço do provete de polipropileno submetido a 5 segundos de pressão de compactação.....	11
Figura 3 : Caraterização térmica de uma amostra da extremidade do provete de polipropileno submetido a 10 segundos de pressão de compactação.....	11

# 1. Determinação do Índice de Fluidez (MFI)

## 1.1. Introdução

A presente atividade experimental visa determinar o MFI (*Melt Flow Index*) de polímeros, ou seja, tem como objetivo determinar a fluidez dos mesmos. Desta forma, é possível caracterizar reologicamente o polímero.

O MFI é definido como sendo a massa de um polímero que flui através de uma fieira durante 10 minutos quando submetido a uma determinada temperatura e carga. Assim, nestes ensaios, o polímero é aquecido no aparelho reológico, flui e depois solidifica e, por fim, mede-se a massa das amostras. O MFI está também relacionado com a viscosidade e, portanto, um polímero que apresente valor de MFI alto tem uma viscosidade baixa e vice-versa.

Os ensaios realizados são normalizados, ou seja, seguem normas para que todos aconteçam nas mesmas condições e os resultados possam ser mais viáveis. A norma utilizada neste ensaio foi a norma ISO 1133-1:2011.

Os provetes usados neste teste foram os produzidos na primeira atividade experimental na máquina de injeção, ou seja, o material usado foi o polipropileno (PP) da Repsol, mais concretamente o REPSOL ISPLEN PP080G2M. É importante referir que a parte dos provetes usada para a caracterização reológica foi o jito visto não apresentar deformação e, portanto, possuir uma massa molecular mais homogénea.

Assim, o estudo da fluidez de um polímero revela-se muito importante na medida em que permite conhecer as características reológicas do mesmo. Este é um ponto relevante visto que os polímeros sofrem diferentes técnicas de processamento tais como moldação por injeção e extrusão. O teste de MFI permite também controlar a qualidade do polímero, identificar boas e más amostras ou ainda comparar lotes de polímeros.

## 1.2. Procedimento

A primeira etapa a ser realizada foi o pré-aquecimento da fieira do equipamento de MFI. Após aproximadamente 30 minutos, esta atingiu os 230°C e foi depositada matéria-prima no seu interior até encher a câmara. De seguida, colocou-se o pistão com um peso no seu topo de 2,16 kg. Este pistão tem como função compactar a matéria-prima e contém duas pequenas ranhuras visíveis, essenciais à monitorização da experiência. Iniciando-se o teste propriamente dito, observou-se a descida do pistão acompanhada pela saída de polímero fundido da fieira. Quando o pistão atingiu a sua primeira ranhura, cortou-se a parte do polímero fundido que já se encontrava na saída da câmara até àquele momento. A partir deste instante, com o auxílio do cronómetro incorporado no equipamento, marcaram-se compassos de 10 segundos sendo cortada uma porção (amostra) de polímero fundido na saída da câmara a cada compasso. Este procedimento deu-se até a descida do pistão atingir a sua segunda ranhura, finalizando o teste nesse ponto.

Por fim, procedeu-se ao crucial momento de limpeza do pistão e da câmara, e à medição da massa das diferentes amostras obtidas numa balança eletrónica.

### 1.3. Resultados e Discussão

Após a medição da massa de todas as amostras, foi obtida a média do MFI em mg/10s e o desvio-padrão para cada tempo de segunda pressão que foi utilizado, neste caso: 1, 5 e 10 segundos, como se observa na tabela 1. Seguidamente, os valores foram convertidos para g/10min para se obter o índice de fluidez, de acordo com a norma referida anteriormente, ou seja, com três algarismos significativos e com o máximo de duas casas decimais. Estes valores encontram-se representados na tabela 2.

Tabela 1: Valores de MFI obtidos para cada tempo de segunda pressão

	1 seg	5 seg	10 seg
	141	165	174
	179	164	158
	176	172	154
	135	153	162
	133	168	171
	140	162	180
	170	150	165
	149	172	165
	151	165	168
	161		146
média(mg/10s)	153,5	163,4444	164,3
desvpad	16,16323	7,181939	9,413288

Tabela 2: Valores de MFI representados de acordo com a norma

	1 s	5 s	10 s
MFI (g/10 min) (230 °C/2,16 kg)	9,21	9,81	9,86
Desvio-padrão	0,969794	0,430916	0,564797

Analisando os valores do MFI, conclui-se que não existe uma grande diferença para os diferentes tempos de segunda pressão. Numericamente, observa-se, por exemplo, que a viscosidade das amostras de 1 segundo poderá ser superior às de 5 segundos, já que o seu índice de fluidez é menor. No entanto, tendo em conta o desvio-padrão de cada conjunto de amostras, estatisticamente, não é possível comprovar nada em relação a este parâmetro, já que os seus valores se encontram em intervalos extremamente próximos, como se vê na tabela 3. Do mesmo modo, nada se pode concluir sobre a massa molecular das amostras, apesar de, teoricamente, visto que as amostras de 10 segundos apresentam um índice de fluidez superior, deveriam apresentar uma menor massa molecular.

Tabela 3 - Intervalo de valores do MFI para cada tempo de segunda pressão

	1 seg	5 seg	10 seg
intervalo de valores	8,2402-10,1798	9,3757-10,2376	9,2932-10,4228

É importante realçar que, para um tempo de segunda pressão de 5 segundos, foram apenas obtidas 9 amostras, ao contrário dos restantes, onde 10 amostras foram extraídas entre as duas marcas do pistão, como se encontra especificado na norma. Este facto pode levar à conclusão de que, nestas condições, o polímero é mais viscoso, logo, apresenta um menor índice de fluidez, uma vez que foi retirado menos material. No entanto, como visto anteriormente, isto não se verifica, sendo que o seu índice é muito semelhante às amostras de 10 segundos e até superior em relação às de 1 segundo.

Posto tudo isto e através da *datasheet* fornecida pelo produtor acerca deste polímero apenas se pode concluir que independentemente do tempo de segunda pressão a que o material foi sujeito, o valor de MFI obtido foi muito distinto do valor tabelado que era de 20g/10 min (230°C/ 2,16 kg). Encontram-se na tabela 4, os valores dos erros relativos.

Tabela 4 - Valores obtidos de MFI e respetivos erros relativos percentuais

	1 seg	5 seg	10 seg
média (g/10min)	9,21	9,81	9,86
erro relativo percentual	53,95%	50,95%	50,70%
Valor tabelado (g/10min)	20		

Além disso e de acordo com o ponto 8.4 da norma ISO 1133-1, referente às medições da massa das amostras efetuadas, caso a diferença entre o valor máximo e o valor mínimo obtido das massas das amostras for superior a 15% da média esses valores são descartados. Como se vê na tabela abaixo tal acontece nos valores obtidos das amostras de 1 segundo e de 10 segundos, o que consequentemente levaria à eliminação destes valores e à repetição deste mesmo teste numa porção de amostra nova.

Tabela 5 - Diferença em mg/10s do valor máximo de MFI e o valor mínimo obtido e respetiva comparação com 15% da média de cada ensaio

	1 seg	5 seg	10 seg
valor máximo-valor mínimo	46	22	34
15% da média obtida	23,025	24,52	24,645

Esta discrepância de valores tanto em relação ao valor tabelado como entre as próprias amostras e entre ensaios pode ser justificada através de erros que possam ter acontecido aquando da execução do teste como por exemplo: o valor da temperatura do reómetro não se ter mantido constante (havia pequenas oscilações); a forma de cortar as amostras que embora tenha sido sempre efetuada pelo mesmo operador pode ter variações; variações nos tempos de corte ( não ter sido efetuado rigorosamente a cada 10 segundos) e aquando do corte das peças e consequente

arrefecimento não se ter tido em atenção a separação das amostras o que poderá ter levado à agregação das mesmas. Além destes erros, antes de se iniciar o teste pode não ter existido compactação suficiente, o que poderá ter provocado a formação de bolhas de ar. De ensaio para ensaio a limpeza do pistão utilizado, da câmara e da própria feira pode não ter sido efetuada de forma rigorosa. E por fim erros derivados das medições de massa na balança eletrónica, erros aquando do processamento deste polímero bem como a possível mudança de propriedades mecânicas durante o armazenamento podem também ter contribuído para esta variabilidade.

Em suma, teoricamente sabe-se que quanto maior for o MFI de um material, menor será a sua viscosidade e a massa molecular. Na prática, como foi dito, não foi possível obter dados estatísticos válidos que comprovam isso. Apenas que comprovam que o tempo de segunda pressão não teve influência no índice de fluidez do material, visto os valores obtidos serem estatisticamente iguais. Em relação a outros fatores que poderiam influenciar o valor de MFI tais como a temperatura, nada também foi concluído uma vez que nestes ensaios esta foi mantida constante. Por fim, embora os valores obtidos estejam abaixo do valor tabelado, o facto de apesar destes serem elevados, leva a concluir que o método de processamento usado anteriormente - método de moldagem por injeção - é o mais adequado para este tipo de material.

## 1.4. Conclusão

Os termoplásticos são amplamente utilizados na indústria biomédica e conhecer as suas propriedades é essencial, não só para a sua correta aplicação, como para avaliar as técnicas de processamento a que poderão estar sujeitos. Dessa forma, o estudo do MFI permite retirar conclusões importantes acerca da viscosidade do material em estudo quando aquecido a uma temperatura que permita o movimento das suas cadeias, auxiliando por isso na escolha do material mais adequado para a aplicação em questão.

Foi possível então concluir que quanto maior o MFI, isto é, a massa de polímero, em gramas, que flui durante dez minutos através da feira, maior a fluidez e consequentemente menor a viscosidade. Assim, quanto mais fluido o material, mais longa e de maior massa é a amostra obtida.

O estudo do índice de fluidez do material permite, para além disso, entender erros de processamento e defeitos de origem reológicas, possibilitando fazer ajustes nas dimensões da máquina e definir variáveis importantes para o seu processamento de forma a minimizar estes erros. Um possível erro seria a utilização, num processo de moldação por injeção, de um material com MFI mais baixo do que o esperado, o que poderia levar ao incorreto preenchimento do molde, provocando consequentemente uma diminuição na qualidade da peça e possíveis custos à empresa.

No caso do material utilizado nesta atividade experimental, este foi obtido por moldação por injeção, técnica que permite a produção de peças, componentes e dispositivos médicos, nomeadamente equipamento cirúrgico, implantes ortopédicos, e outros componentes implantáveis.

## 2. Caracterização Térmica (DSC)

### 2.1. Introdução

O presente relatório experimental tem como objetivos tanto a compreensão da técnica DSC, calorimetria diferencial de varrimento, como a análise térmica do material injetado previamente, provetes de polipropileno. Trata-se de uma das técnicas mais utilizadas quando é necessária informação qualitativa e quantitativa sobre mudanças físicas e químicas de um material, que envolvem processos endotérmicos e exotérmicos ou mudanças de capacidade calorífica, o que permite assim, o estudo de processos térmicos, caracterização de materiais e até comparação dos mesmos. As principais vantagens desta técnica consistem ainda na rapidez das determinações e a necessidade de pouca massa de amostra. Foi assim, realizada a caracterização térmica do polímero polipropileno.

### 2.2. Enquadramento

A matéria-prima utilizada no ensaio experimental foi o polipropileno (PP), proveniente de dois provetes diferentes, cujo tempo de segunda pressão foi de cinco e dez segundos. O polipropileno é um polímero semicristalino, ou seja, apresenta regiões cristalinas, em que as suas cadeias poliméricas se encontram num arranjo tridimensional ordenado, e pequenas regiões amorfas, onde as cadeias poliméricas se encontram desordenadas.

Para a realização da técnica DSC, recorreu-se a diferentes equipamentos e instrumentos, tais como pinças, balança de precisão, cápsulas de alumínio, objeto cortante, uma prensa, e por último um forno NETZSCH 200 F3 MAIA. Assim, para se proceder ao ensaio experimental, primeiramente, foi necessário tarar a balança de precisão com a cápsula de alumínio. De seguida, recorreu-se ao objeto cortante, para retirar grânulos de material do provete escolhido, colocando-se o material na base da cápsula de alumínio, e procedeu-se à medição da massa da cápsula com o material no seu interior. Seguidamente, encerrou-se a cápsula de alumínio e perfurou-se a sua tampa, de modo que quando a cápsula esteja no forno os gases possam escapar do seu interior e não ocorra acumulação de gases na cápsula, o que poderia originar a sua explosão no interior do forno. De seguida, utilizou-se a prensa de modo a prensar e selar a cápsula, para que o material não escape do seu interior. Por fim, a cápsula de alumínio é colocada no forno juntamente com uma cápsula de referência.

Salienta-se que este processo foi repetido três vezes, dado que foram utilizadas três amostras de polipropileno, provenientes de duas zonas diferentes dos provetes, que anteriormente tinham sido submetidos a ensaio de tração. Uma das amostras foi retirada de uma zona de pescoço, onde as cadeias poliméricas se encontram orientadas, e as restantes foram retiradas das extremidades dos provetes, zonas em que as cadeias não se encontram orientadas. Assim sendo, duas amostras provêm do provete, cuja segunda pressão dura cinco segundos, uma amostra da zona do pescoço e a outra de uma extremidade. A amostra restante provém de uma das extremidades do provete, cujo tempo de segunda pressão dura dez segundos.



Após a amostra ser colocada no forno, foi necessária a calibração do aparelho, e como tal foi aplicado 50 ml/min de um gás de azoto, que varreu a câmara e permitiu o seu arrefecimento a uma velocidade de 10°C/min, diminuindo os gradientes térmicos da câmara. Além disso, o gás de azoto colocou a câmara com uma atmosfera inerte, permitindo evitar a oxidação por oxigénio da cápsula de alumínio, eliminar outros produtos residuais da câmara bem como controlar a temperatura do forno.

De seguida, aqueceu-se o forno. Como a temperatura de fusão do alumínio da cápsula é cerca de 600°C e a temperatura de fusão do polipropileno cerca de 170°C, e como é necessário assegurar que o alumínio da cápsula não funda e que o polipropileno se funda completamente, então o forno foi aquecido até aos 230°C. Após a calibração, o forno apresentava uma temperatura de 30°C, logo para alcançar os 230°C, é necessário que a variação de temperatura no processo seja de 200°C. Ora, como a velocidade de aumento da temperatura é de 10°C/min, então cada amostra demora cerca de vinte minutos a ser aquecida.

Deste modo, através da técnica DSC foi possível realizar uma caracterização térmica do material e determinar a sua temperatura de cristalização, a sua temperatura de fusão, bem como o seu grau de cristalização. Quando aquecidos, os polímeros podem apresentar transições, tanto de primeira ordem, como de segunda ordem. Na primeira, graficamente é visível um pico e está relacionada com a fase cristalina dos polímeros, sendo possível obter informações acerca da temperatura de fusão e de cristalização. O processo de fusão é endotérmico e, como tal a amostra absorve calor fornecido pela referência, até a sua energia ficar igual à energia da referência. Assim, graficamente é visível um pico ascendente, que retrata o fornecimento de energia à amostra, e quando a energia da amostra for equivalente à da referência, a diferença de energias passa a ser nula, e como tal o pico deixa de existir. O ponto máximo referente ao pico revela a temperatura de fusão da amostra. Contrariamente, a cristalização é um processo exotérmico, ou seja, a amostra liberta calor para a câmara e não precisa que lhe seja fornecida energia. Graficamente, esta diferença de energias é negativa, e como tal o pico é descendente.

Por outro lado, na transição de segunda ordem, o gráfico apresenta forma de um degrau. Dele é possível retirar informações sobre a temperatura de transição vítrea de um polímero, parâmetro este relativo à fase amorfa do mesmo, por isso é que na atividade foi utilizado o polipropileno, ou seja, um polímero semicristalino. Por esse motivo, não é detetada a temperatura de transição vítrea (-15°C) no gráfico, dado que esta é característica dos polímeros amorfos. Simultaneamente, não é possível a visualização da temperatura de cristalização, uma vez que a amostra já atingiu o máximo de fusão (processo endotérmico, no qual desapareceu totalmente a cristalinidade do material).

## 2.3. Resultados e Discussão

Recorrendo a um *software* característico da técnica em questão obteve-se três gráficos correspondentes às três amostras selecionadas anteriormente. Cada gráfico constitui uma curva de fluxo térmico, retratando os acontecimentos térmicos causadores da variação da curva de DSC.

Relativamente ao provete que tinha sido submetido a um tempo de compactação de cinco segundos, obteve-se a figura 1 que é referente a uma amostra retirada da sua parte não estirada.

Neste gráfico é visível um pico ascendente, revelando tratar-se de um processo de fusão, como foi referido anteriormente. É, assim, possível observar a temperatura de fusão (no pico), 168.9°C, e a entalpia de fusão (área delimitada pelo pico e a linha de base), sendo esta última 101.8 J/g. Uma vez que o grau de cristalização é o quociente entre a entalpia de fusão obtida no gráfico e a entalpia de fusão de um polímero 100% cristalino, deduziu-se que esta amostra em questão apresenta um grau de cristalização de 49.2%.

A figura 2 representa a curva de caracterização térmica do polímero com o mesmo tempo de compactação relativamente ao anterior, no entanto a amostra utilizada foi recolhida da zona do pescoço formado aquando do teste de tração. Analisando este gráfico, conclui-se que este material apresenta uma temperatura de fusão de 171.8°C, uma entalpia de fusão de 114.9 J/g e um grau de cristalização de 55.5%. Já o último polímero, submetido a dez segundos de segunda pressão e retirado da zona superior do provete, revelou uma temperatura de fusão de 170.6°C, uma entalpia de fusão de 89.25 J/g e um grau de cristalização de 43.1% (figura 3). Estes dois últimos gráficos apresentam um pico ascendente semelhante ao primeiro, isto é, demonstram que os materiais possuem praticamente o mesmo comportamento, retratando assim um evento de fusão.

É possível concluir que a amostra com o maior grau de cristalinidade (55.5%) é a que foi retirada do pescoço do provete com tempo de compactação de cinco segundos. Devido ao estiramento provocado pelo ensaio de tração (na atividade experimental 2), as cadeias que inicialmente se encontravam emaranhadas, alinharam-se na direção da carga aplicada, aumentando a cristalização da amostra. Assim sendo, apesar de as duas amostras possuírem o mesmo tempo de segunda pressão (cinco segundos), a retirada da zona do pescoço apresenta um grau de cristalização superior em relação à extraída da parte superior do provete.

Além disso, na atividade experimental 2, tinha-se concluído que as amostras concebidas utilizando cinco segundos de segunda pressão possuíam uma resistência superior à tensão e eram mais dúcteis. Sabe-se ainda que, num polímero, à medida que a o grau de cristalinidade aumenta também ocorre um aumento do módulo elástico. Assim, podemos relacionar estas duas experiências, dado que a amostra retirada do provete fabricado utilizando um tempo de compactação de dez segundos obteve um grau de cristalização inferior face às duas amostras relativas ao tempo de cinco segundos.

Também podemos relacionar os resultados deduzidos com o facto de as amostras serem mais ou menos transparentes, isto é, sabe-se que polímeros mais opacos são mais cristalinos enquanto polímeros transparentes tendem a ser amorfos. Analisando os provetes, é visível em todos eles que a parte superior é mais transparente em relação ao pescoço, confirmando-se assim a veracidade dos valores obtidos, dado que se concluiu que a amostra retirada do pescoço é mais cristalina que as restantes que foram retiradas das extremidades dos provetes.



Figura 1: Caraterização térmica de uma amostra da extremidade do provete de polipropileno submetido a 5 segundos de pressão de compactação.

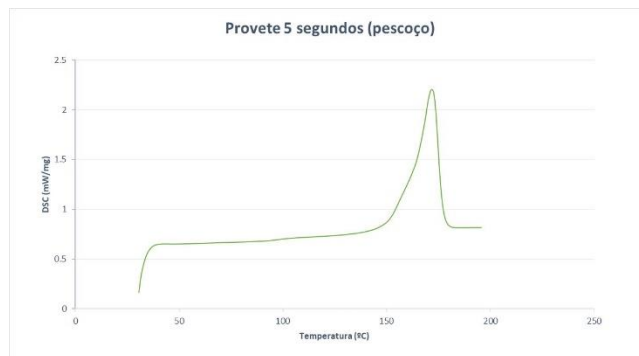


Figura 2: Caraterização térmica de uma amostra do pescoço do provete de polipropileno submetido a 5 segundos de pressão de compactação.

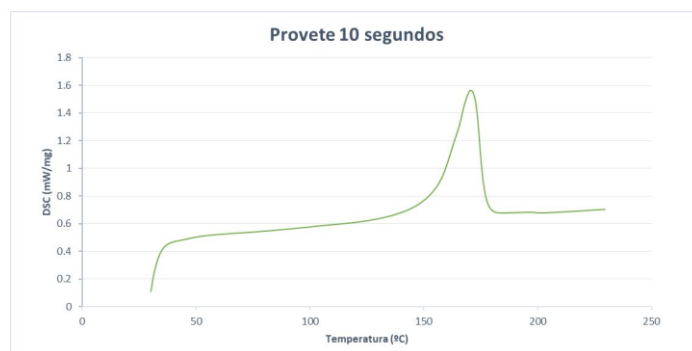


Figura 3: Caraterização térmica de uma amostra da extremidade do provete de polipropileno submetido a 10 segundos de pressão de compactação.

## 2.4. Conclusão

Finalizada a experiência, verificou-se o porquê da técnica em estudo ser uma das técnicas mais importantes, utilizadas e difundidas para caracterizar termicamente e identificar um polímero. Demonstrou-se uma ferramenta útil, simples e rápida, conseguindo, assim, caracterizar o polímero polipropileno, semicristalino.

Alguns dos fatores que podem interferir no resultado pretendido, aquando do uso da técnica em estudo são por exemplo, a taxa de aquecimento e arrefecimento, o gás utilizado e ainda a massa e forma da amostra, pelo que se deve tentar controlar de forma adequada estes fatores.

A calorimetria diferencial de varrimento é ideal para o controlo de qualidade, desenvolvimento de materiais bem como pesquisa dos mesmos, a quantidade de informação relativa a defeitos de qualidade, estabilidade, reatividade e segurança química que a técnica oferece, acaba por torná-la numa técnica muito requisitada para analisar e estudar materiais farmacêuticos e químicos em geral.

Assim, a DSC, tem sido aplicada no campo farmacêutico com estudos relativos a medicação, isto é, a indústria farmacêutica precisa de ter medicação previamente caracterizada com precisão, sendo importante o conhecimento acerca da cristalização de um certo medicamento ou até a que temperatura ocorrem mudanças de fase indesejáveis. Posto isto, o setor da saúde mostra-se um grande impulsionador quanto à pesquisa na área de materiais e medicamentos, incluindo desenvolvimento de técnicas de análise de materiais, como por exemplo a DSC, importante no estudo de dispersões sólidas e polímeros que estão a ser cada vez mais usados em formulações de medicamentos.