



**DESENVOLVIMENTO DE
NANOCOMPÓSITOS DE POLIPROPILENO E
NANOCARGA ORGANICAMENTE
MODIFICADA**

Gabriel Soares Bassani

Projeto Final de Curso

Orientadores

Prof^ª. Maria José O. C. Guimarães, D.Sc.

Prof^ª. Ana Lúcia Nazareth da Silva, D.Sc.

Maio de 2014

DESENVOLVIMENTO DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIPROPILENO E NANOCARGA ORGANICAMENTE MODIFICADA

Gabriel Soares Bassani

Projeto Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Aprovado por:

Christine Rabello Nascimento - D. Sc.
(Metalurgia/UFRJ)

Daniele P. S. Dalto - M. Sc.
(Lubrizon)

Letícia Pedretti Ferreira - M. Sc.
(EQ/UFRJ)

Orientado por:

Maria José O. C. Guimarães, D.Sc.
(EQ/UFRJ)

Ana Lúcia Nazareth da Silva, D.Sc.
(IMA/UFRJ)

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Maio de 2014

Bassani, Gabriel Soares.

Desenvolvimento de Nanocompósitos de Polipropileno e Nanocarga Organicamente Modificada / Gabriel Soares Bassani. Rio de Janeiro: UFRJ / EQ, 2014. 58.

Orientadoras: Maria José O. C. Guimarães e Ana Lúcia Nazareth da Silva.

1. Polipropileno. 2. Nanocarga. 3. Otimização. 4. Projeto final. (Graduação – UFRJ/EQ).5. Maria José O. C. Guimarães, Ana Lúcia Nazareth da Silva. I. D.Sc, D.Sc.

Citação:

“Até uma jornada de mil milhas começa com o primeiro passo.”

Provérbio Japonês

AGRADECIMENTOS

A Deus, Criador de todas as coisas, a minha gratidão por ter estado sempre comigo ao longo dessa jornada. Sem Ele eu nada seria ou faria. “Porque Dele e por Ele, e para Ele, são todas as coisas; Glória pois, a Ele eternamente.” (Rm 11-36)

Agradeço aos meus pais, que com todo o amor desde cedo me apoiaram, incentivaram, cobraram e me ajudaram a seguir em frente. Obrigado por me ajudarem a superar meus receios e dificuldades, que foram muitas até chegar este momento.

A todos os meus familiares, pois sei que sempre torceram pelo meu sucesso.

Aos amigos que fiz ao longo da minha graduação com os quais sempre pude contar quando precisei de ajuda, motivação e apoio. Agradeço principalmente a Fernanda Barbosa e Rafaela Nascimento pelos muitos cafés que tomamos juntos e por terem me aturado no laboratório durante o período de confecção deste trabalho. A Cíntia Azevedo por ter me auxiliado nas muitas análises que fizemos. A Yolanda Pessanha minha grande amiga pelo apoio que me deu.

Ao corpo docente da Escola de Química da UFRJ pelo ensino de qualidade e grande contribuição para a minha formação profissional.

Aos profissionais do Instituto de Macromoléculas pelo auxílio em todas as etapas experimentais realizadas.

As minhas orientadoras Maria José O. C. Guimarães e Ana Lúcia Nazareth da Silva pelo apoio, confiança e dedicação durante a realização deste projeto de final de curso.

Ao prof. Peter Seidl pelo apoio e confiança em mim depositados.

A profa. Mariana Mattos pelas análises de DRX e a profa. Maria Elizabeth pelas análises de DSC. Também agradeço ao CENPES pelas análises de TGA e à Chemtura pela doação do agente compatibilizante utilizado neste trabalho.

A todos os que não citei mas que me lembro, muito obrigado por sua contribuição para a minha formação de Engenheiro Químico a qual muito me orgulho.

Resumo do Projeto Final de Curso apresentado à Escola de Química da UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenheiro Químico.

DESENVOLVIMENTO DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIPROPILENO E NANOCARGA ORGANICAMENTE MODIFICADA

Gabriel Soares Bassani

Maio, 2014

Orientadoras: Maria José O. C. Guimarães, D.Sc.

Ana Lúcia Nazareth da Silva, D.Sc.

O Polipropileno (PP) é um dos polímeros mais importante dentre as poliolefinas, mas para aplicações de engenharia precisa ter as suas propriedades mecânicas melhoradas. Técnicas modernas de síntese e processamento e a possibilidade de caracterização de materiais em escala nanométrica têm possibilitado o desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos com novas e melhores propriedades para aplicações diferenciadas.

No presente trabalho foi feita a análise de composições contendo polipropileno heterofásico, nanocarga I.44P da Nanocor, uma montmorilonita modificada, e um agente compatibilizante, no caso um polipropileno maleatado (PP-g-MA). Foi feito um planejamento fatorial de dois níveis e três fatores e ponto central. As variáveis analisadas foram o teor de nanocarga, variando entre 1% e 5%, o teor de agente compatibilizante, variando entre 1% e 10%, e a velocidade da rosca no processamento, entre 250 e 350 rpm, além do branco. As composições e o branco foram processados em uma extrusora dupla rosca e o perfil de temperatura foi de 90/120/150/160/185/200/210/210/220/220°C para todas as composições.

Os nanocompósitos foram caracterizados por vários métodos, como difratometria de raios-X, testes mecânicos de tensão e impacto, análise térmica (TGA e DSC) e índice de fluidez (MFI). Um nanocompósito com melhores propriedades foi obtido o qual teve um acréscimo de 17% no módulo elástico, um pequeno aumento na resistência à propagação da fissura e não houve decréscimo na resistência ao impacto do material em relação ao PP original.

ÍNDICE

Capítulo 1 – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	1
1.1 Introdução	1
1.2 Objetivos do trabalho	2
1.3 Estrutura do trabalho	3
Capítulo 2– REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 O Polipropileno	3
2.2 Polipropileno Homopolímero	4
2.3 Copolímeros Aleatórios de Polipropileno	5
2.4 Copolímeros de Polipropileno de Alto Impacto	5
2.5 Propriedades Mecânicas	6
2.6 Propriedades Térmicas	7
2.7 Processos de Fabricação	7
2.8 Aspecto Econômico e o Polipropileno no Mercado Automotivo	8
2.9 Nanocompósitos de Polipropileno	11
Capítulo 3– METODOLOGIA EXPERIMENTAL	13
3.1 Processamento	13
3.2 Materiais	13
3.2.1 Preparação da <i>Masterbatch</i> e dos Nanocompósitos	15
3.2.2 Preparação dos Corpos de Prova por Injeção	16
3.2.3 Planejamento Experimental	16
3.3 Caracterização	18
3.3.1 Determinação do Teor de Cargas	18
3.3.3 Análise do Índice de Fluidadez (MFI).....	18
3.3.4 Determinação do Grau de Cristalinidade, Xc	18
3.3.4 Determinação da Dispersão da Carga.....	18
3.3.4 Avaliação das Propriedades Mecânicas dos Nanocompósitos	19
Capítulo 4– RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	20
4.1 Planejamento Experimental.....	20

4.1.1 Tensão na Força Máxima.....	20
4.1.2 Tensão na Ruptura	25
4.1.3 Módulo Elástico	29
4.1.4 Resistência ao Impacto	34
4.1.4 Grau de Cristalinidade	40
4.1.5 Índice de Fluidez.....	45
4.2 Caracterização das Propriedades Térmicas	50
4.2.1 Análise Termogravimétrica	49
4.2.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	50
4.2.3 Difração de Raios-X (DRX)	52
Capítulo 5– CONCLUSÕES E SUGESTÕES	54
Capítulo 6– REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	56
APÊNDICE	58

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1: Estereoisômeros do Polipropileno	3
Figura 2.2: Tipos de Copolímeros de PP	4
Figura 2.3: Fases de um Polímero	6
Figura 2.4: Diagrama de Blocos do Processo em Lama das Primeiras Plantas de PP. .7	
Figura 2.5: Fluxograma Simplificado do Processo de Produção Montell-Spheripol8	
Figura 2.6: Produção e Consumo Aparente de PP	9
Figura 2.7: Aplicações de Vários Termoplásticos.....	10
Figura 2.8: Aplicações de do PP em Automóveis	10
Figura 2.9: Mecanismos de Dispersão da Argila em Matriz Polimérica.....	12
Figura 3.1: Diagrama de Blocos Resumindo a Metodologia	13
Figura 4.1: Diagrama de Pareto – Tensão na Força Máxima	22
Figura 4.2: Valores Previstos x Valores Observados – Tensão na Força Máxima	23
Figura 4.3: Diagramas de Contorno – Tensão na Força Máxima.....	24
Figura 4.4: Diagramas de Pareto – Tensão na Ruptura	27
Figura 4.5: Valores Previstos x Valores Observados – Tensão na Ruptura	28
Figura 4.6: Diagramas de Contorno – Tensão na Ruptura	29
Figura 4.7: Diagrama de Pareto – Módulo Elástico	31
Figura 4.8: Valores Previstos x Valores Observados – Módulo Elástico.....	32
Figura 4.9: Diagramas de Contorno – Módulo Elástico.....	33
Figura 4.10: Diagrama de Pareto – Resistência ao Impacto.....	37
Figura 4.11: Valores Previstos x Valores Observados – Resistência ao Impacto	38
Figura 4.12: Diagramas de Contorno – Resistência ao Impacto	39
Figura 4.13: Diagrama de Pareto – Grau de Cristalinidade.....	42
Figura 4.14: Valores Previstos X Valores Observados – Grau de Cristalinidade	43
Figura 4.15: Diagramas de Contorno – Grau de Cristalinidade	44
Figura 4.16: Diagrama de Pareto – Índice de Fluidez	47
Figura 4.17: Diagramas de Contorno – Índice de Fluidez.....	48
Figura 4.18: Gráfico de Análise de TGA da Composição PP5	50
Figura 4.19: Análises de Difractometria de Raios-x da Nanocarga	52
Figura 4.20: Análises de Difractometria de Raios-X dos Nanocompósitos.....	53

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1: Tabela de Propriedades do Polipropileno CP 442 XP	14
Tabela 3.2: Composição das <i>Masterbatches</i>	15
Tabela 3.3: Parâmetros da Injeção	16
Tabela 3.4: Fatores do Planejamento Fatorial.....	16
Tabela 3.5: Planejamento Experimental	17
Tabela 4.1: Resumo da Análise Instrumental – Tensão na Força Máxima	20
Tabela 4.2: Efeitos Estimados; Variável: Tensão na Força Máxima (MPa).....	21
Tabela 4.3: Resumo da Análise Instrumental – Tensão na Ruptura.	25
Tabela 4.4: Efeitos Estimados; Variável: Tensão na Ruptura (MPa)	26
Tabela 4.5: Resumo da Análise Instrumental – Módulo Elástico.....	30
Tabela 4.6: Efeitos Estimados; Variável: Módulo Elástico (MPa).....	31
Tabela 4.7: Resumo da Análise Instrumental – Resistência ao Impacto	34
Tabela 4.8: Efeitos Estimados; Variável: Resistência ao Impacto (KJ/m ²)	36
Tabela 4.9: Resumo da Análise Instrumental – Cristalinidade.....	41
Tabela 4.10: Efeitos Estimados; Variável: Cristalinidade (%)	41
Tabela 4.11: Resumo da Análise Instrumental –Índice de Fluidez	45
Tabela 4.12: Efeitos Estimados; Variável: Índice de Fluidez - MFI (g/10min)	46
Tabela 4.13: Resultados das Análises Térmicas das Amostras	50
Tabela 4.14: Resultados das Análises Térmicas das <i>Masterbatches</i>	51
Tabela 4.15: Resultados das Análises de DSC dos Nanocompósitos.....	51

ÍNDICE DE EQUAÇÕES

Equação 2.1: Consumo Aparente.....	9
Equação 3.1: Modelo Estatístico Utilizado pelo Statistica 7.0	17
Equação 3.2: Grau de Cristalinidade	18

CAPÍTULO 1- INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1. INTRODUÇÃO

O aumento do consumo de plásticos no Brasil nos últimos anos é decorrente de um fortalecimento do mercado interno. Com o aumento do consumo das classes C e D, a demanda por plásticos tem aumentado anualmente no Brasil desde 2007 e dentre estes, o polipropileno é o plástico de maior consumo no mercado. A produção de polipropileno em 2011 foi da ordem de 1,6 milhões de toneladas no Brasil e aproximadamente 9% de todo polipropileno produzido é voltado para a indústria automobilística (PETRY, 2011).

Mesmo com um bom balanço de propriedades o polipropileno não possui propriedades mecânicas ideais para a aplicação em engenharia. Para melhorar suas propriedades é comum o uso de cargas de reforço, as quais são processadas junto com o polipropileno conferindo melhora em algumas propriedades. Há uma grande diversidade de cargas que podem ser utilizadas, desde fibras a partículas nanométricas de argilas.

A dispersão de uma carga inorgânica em uma matriz termoplástica não é um processo fácil, especialmente quando se trata de nanopartículas devido à ocorrência de aglomeração que é favorecida pela diferença de polaridade das fases matricial e dispersa. Para reduzir a ocorrência de aglomeração utiliza-se nanopartículas modificadas organicamente a fim de criar pontos de interação entre a matriz e a nanocarga. Além disso, é extremamente necessário que os parâmetros de processamento sejam otimizados de modo a favorecer uma boa dispersão e tenacificação sem grande comprometimento das propriedades mecânicas, especialmente a resistência ao impacto da matriz termoplástica.

O polipropileno foi escolhido como matriz termoplástica devido à sua importância na indústria de plásticos atual, pelo seu baixo custo e facilidade de processamento.

1.2. OBJETIVOS

Face ao exposto, este trabalho teve como objetivo geral desenvolver nanocompósitos de polipropileno heterofásico com melhores propriedades mecânicas.

Objetivos Específicos:

- Otimizar os parâmetros de processamento de nanocompósitos à base de polipropileno heterofásico, nanoargila e polipropileno maleatado (PP-MA), através de um planejamento fatorial;

- Utilizar ferramenta estatística para estudar fatores, tais como teor de carga e de compatibilizante e velocidade da rosca a fim de encontrar um ponto ótimo de composição e propriedades;
- Analisar o nível e mecanismo de dispersão da nanocarga na matriz do PP por DRX;
- Avaliar as propriedades mecânicas, reológicas e térmicas dos diferentes nanocompósitos.

1.3 ESTRUTURA DO TRABALHO

Este trabalho está estruturado em 6 capítulos, incluindo este.

No capítulo 2 é apresentada a revisão bibliográfica, descrevendo as características dos polímeros de polipropileno, processos de produção existentes, matéria-prima e sua obtenção, vantagens e desvantagens de seu uso e o consumo atual deste no Brasil e no mundo. Também é descrito o que são nanocompósitos, seu histórico e as consequências da adição destas cargas na matriz do polímero.

O capítulo 3 descreve a metodologia experimental utilizada no preparo e caracterização dos nanocompósitos.

No capítulo 4 são apresentados os resultados das análises e as discussões dos resultados.

O capítulo 5 contém as conclusões e as sugestões para futuros trabalhos sobre o tema.

Finalmente no capítulo 6 encontra-se a bibliografia utilizada na elaboração deste projeto de final de curso.

CAPÍTULO 2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. O POLIPROPILENO

O polipropileno (PP) é um polímero termoplástico obtido à partir da polimerização do propileno, seu monômero. No principal processo utilizado na atualidade, o polipropileno é polimerizado em presença de um catalisador do tipo Ziegler-Natta, gerando um produto principal, o PP isotático e um subproduto, o PP atático, ambos com propriedades bem distintas. O PP isotático organiza-se de forma semi-cristalina, possuindo boas propriedades físicas, mecânicas e térmicas. Por outro lado o PP atático é amorfo, sendo macio e tendo seu uso restrito a adesivos e colas. Os estereoisômeros do PP são mostrados na Figura 2.1.

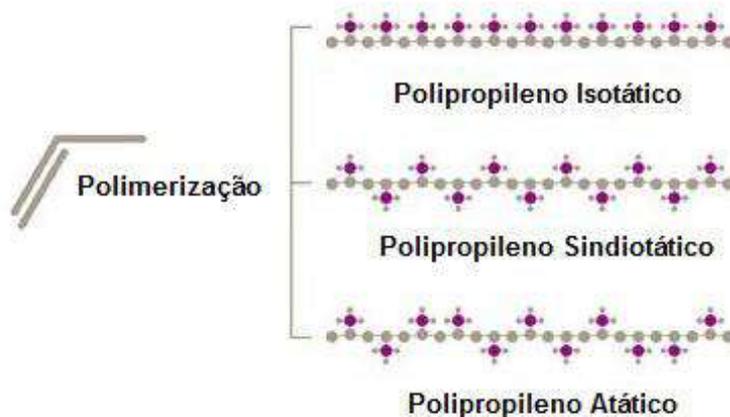


Figura 2.1: Estereoisômeros do Polipropileno (Adaptado de <http://catalysts.evonik.com>, 2014)

As propriedades finais do PP são função de sua cristalinidade, e esta pode ser influenciada principalmente por dois fatores: as características estereoquímicas do PP, ou seja, sua taticidade, e o tipo de processamento ao qual ele foi submetido, por exemplo, um processo de extrusão gera uma cristalinidade diferente de um processo de moldagem, logo as propriedades dos produtos finais serão diferentes.

Outra maneira conhecida de se modificar as propriedades de um polímero é a incorporação de um comonômero na cadeia polimérica, o que caracteriza a formação de um copolímero. A introdução deste comonômero na cadeia depende do processo de síntese do polímero e pode ocorrer a adição aleatória ou em bloco gerando um copolímero aleatório ou copolímero em bloco respectivamente.

O homopolímero de PP é produzido apenas com monômeros de propileno, enquanto que o PP copolímero produzido com monômeros de propileno outros co-monômeros. As propriedades dos copolímeros dependem do co-monômero e da sua proporção utilizada na polimerização. Dentre os co-monômeros pode-se citar o etileno, o 1-buteno e o 1-hexeno, sendo o mais comum deles o etileno. Copolímeros de PP com etileno são de dois tipos: aleatórios e de impacto, de acordo com o teor de etileno incorporado (KARIAN, 2003). Os tipos de copolímeros estão ilustrados na Figura 2.2.

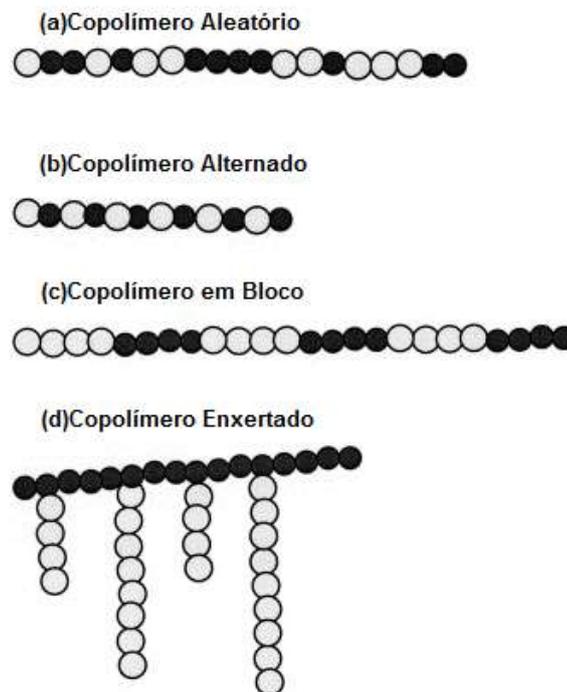


Figura 2.2: Tipos de Copolímeros de PP. (adaptado de <http://origin-ars.els-cdn.com>, 2014)

2.2 POLIPROPILENO HOMOPOLÍMERO

O polipropileno homopolímero é usado com mais frequência do que seus copolímeros. A polimerização ocorre em presença de um catalisador que une os meros em um arranjo específico e ordenado, tornando a cadeia polimérica cristalizável. Há diferentes tipos de reatores e processos de produção, sendo os mais comuns os processos de poliadição em lama e em fase gasosa (MANO, 2012).

O PP homopolímero é um sistema bifásico constituído de regiões cristalinas compostas de PP isotático, e não cristalinas compostas por PP isotático e atático. Entretanto, as regiões amorfas são cristalizáveis e isso ocorre com o passar do tempo após o processamento do polímero, seja em *pellets*, corpos injetados ou qualquer outra forma. As particularidades de cada

grade de PP homopolímero são feitas basicamente pela medida do índice de fluidez (MFI). Um mesmo polímero pode ter diferentes valores de MFI e quanto menor este valor maior a massa molecular média do polímero (KARIAN, 2003).

2.3 COPOLÍMEROS ALEATÓRIOS DE POLIPROPILENO

Copolímeros aleatórios, geralmente com um teor em torno de 7% de etileno, possuem uma cristalinidade menor do que o PP homopolímero, menor densidade, menor ponto de fusão, e menores temperaturas de transição vítrea (T_g), resultando em um material com uma maior resistência a impactos. A cristalinidade também tem impacto na dureza e rigidez do material. Para materiais com mesma massa molecular média o aumento da cristalinidade reduz a flexibilidade e aumenta a rigidez do material, enquanto que a sua redução leva a formação de um material mais macio e maleável.

A redução da cristalinidade também leva a uma maior transparência do material, valores de 55-70% de opacidade do homopolímero são reduzidos pela metade no caso de copolímeros com 5% de etileno. Este efeito ocorre, pois em um copolímero aleatório a diferença de índice de refração entre as fases cristalina e amorfa não é tão grande quando em um polímero homofásico e com isso menos luz é difratada quando atravessa o material, tornando-o mais transparente. Aditivos também podem ser utilizados a fim de aumentar a transparência do material. Copolímeros de PP com boa transparência possuem aplicações como filmes, garrafas plásticas e engradados para alimentos (MAIER, 1998).

Sua síntese ocorre da mesma maneira do polímero homofásico, sendo que um teor de etileno é adicionado na alimentação do reator. Cada indústria varia este teor, gerando *grades* diferentes de polipropileno heterofásico, cada um com características levemente diferentes entre si (KARIAN, 2003).

2.4 COPOLÍMEROS DE POLIPROPILENO DE ALTO IMPACTO

Copolímeros de impacto de polipropileno, geralmente com um teor de 6-15% de etileno, são copolímeros em bloco, um bloco contendo apenas PP homofásico e outro contendo PP heterofásico aleatório. Há duas maneiras comuns de se sintetizar este copolímero, uma delas utiliza um sistema de dois reatores em série. A polimerização do propileno puro acontece no primeiro reator e em seguida é adicionado no segundo reator uma composição de propileno e etileno contendo de 45-60% de etileno. O produto final gerado tem um bloco contendo apenas

PP puro e outro bloco um copolímero aleatório propileno-etileno, formando um copolímero em bloco (KARIAN, 2003).

As propriedades de resistência ao impacto deste copolímero se devem a presença de uma fase elastomérica. O bloco contendo alto teor de etileno tem uma maciez maior que a fase contendo apenas propileno aumentando a resistência ao impacto do material. Entretanto, em troca de uma maior resistência ao impacto ocorre um decréscimo na resistência a tração e tensão. O balanço destas propriedades é essencial para as características do copolímero (KARIAN, 2003).

2.5 PROPRIEDADES MECÂNICAS

Para aplicações de engenharia, as características mais importantes do polipropileno são: resistência ao impacto e rigidez. O parâmetro que se relaciona com a rigidez do material chama-se módulo elástico (ou módulo de Young) e quanto maior esse valor maior a resistência a deformação. Não há um parâmetro como o módulo elástico para a resistência ao impacto, sua medida vem de testes diretos de impacto, geralmente medidas em MPa (KARIAN, 2003). A Figura 2.3 mostra as fases de um polímero:

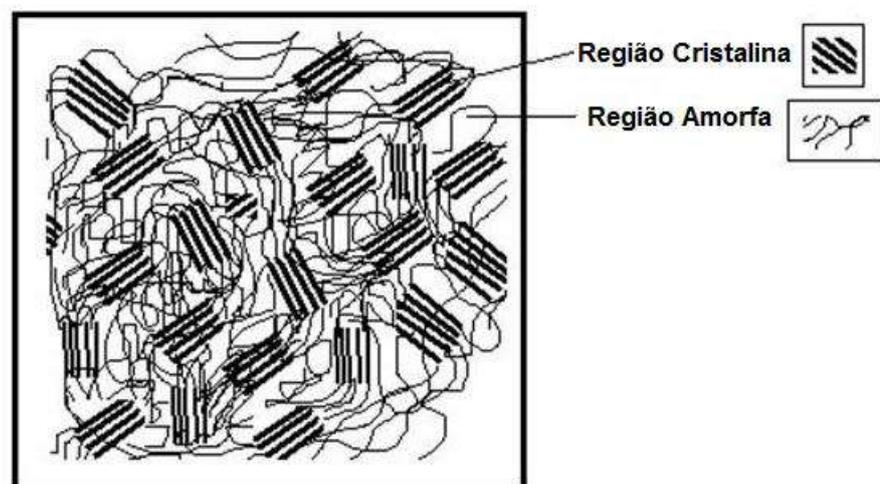


Figura 2.3: Fases de um Polímero. (adaptado de <http://web.utk.edu/~mse/Textiles/Polymer%20Crystallinity.htm>, 2014)

O módulo elástico e a rigidez são função da cristalinidade do polímero e quanto maior a cristalinidade, maiores os valores destas propriedades. A taticidade também tem sua influência. Arranjos sindiotáticos cristalizam mais facilmente e por isso polímeros com este arranjo têm maior módulo elástico e rigidez. A adição de outro monômero a cadeia lhe confere menor cristalinidade, reduzindo a rigidez do material (KARIAN, 2003).

2.6 PROPRIEDADES TÉRMICAS

Polímeros possuem propriedades térmicas importantes, sendo as principais transições térmicas a T_g , temperatura de transição vítrea, e a T_m , temperatura de fusão cristalina. A T_g é a temperatura onde a fase amorfa sofre a transição do estado vítreo para o elastomérico enquanto a T_m é a temperatura onde ocorre transição da fase cristalina do polímero para o estado fundido. O polipropileno isotático possui T_g em torno de -20°C a -8°C e T_m em torno de 168°C a 175°C . Copolímeros de PP, tanto de impacto quanto heterofásicos, possuem T_g e T_m menores que a do PP isotático. A T_g é um fator importante na escolha de um polímero a ser usado, por exemplo, em ambientes muito frios. Caso a T_g do material seja atingida ocorre uma “vitrificação” da fase amorfa, e conseqüentemente, a resistência mecânica do polímero cai o que facilita sua quebra (KARIAN, 2003).

2.7 PROCESSOS DE FABRICAÇÃO

O processo de fabricação industrial de polipropileno começou na década de 60 utilizando catalisadores de primeira e segunda geração e um processo de polimerização em lama. A Figura 2.4 mostra um esquema do antigo processo de produção do PP isotático.

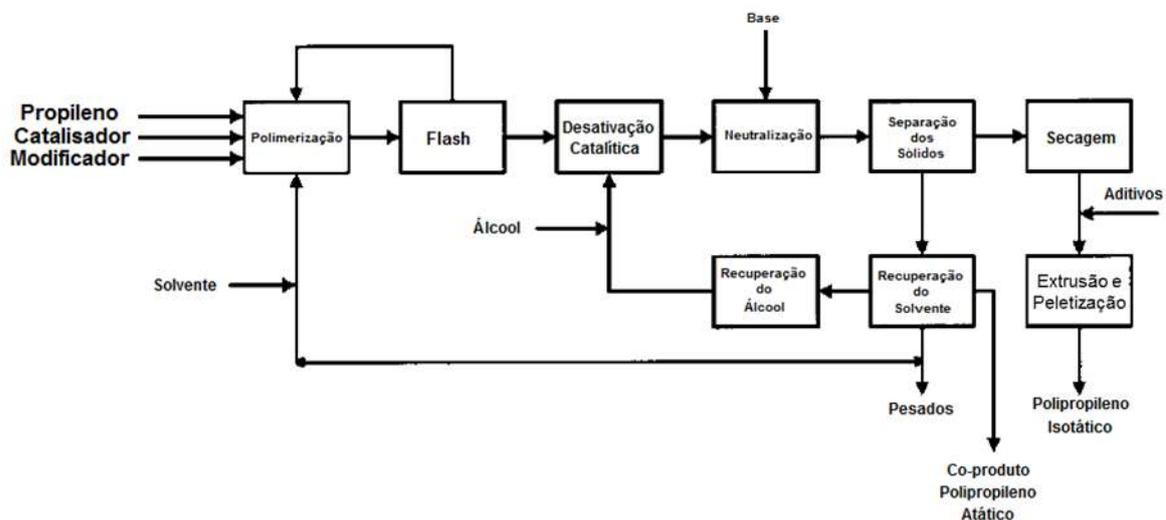


Figura 2.4: Diagrama de Blocos do Processo em Lama das Primeiras Plantas de PP. (Adaptado de KARIAN, 2003) (Handbook of Polypropylene)

As primeiras plantas eram extremamente custosas em termos de solventes como butano, heptano, hexano e até isoparafinas mais pesadas. Também eram plantas grandes, complexas, energeticamente ineficientes além de oferecer um forte risco ambiental devido ao grande

volume de solventes utilizados e a necessidade de descartar uma grande quantidade de polipropileno atático produzido além do baixo rendimento de polipropileno isotático (KARIAN, 2003).

No final da década de 1970, o processo em lama foi aprimorado devido ao uso de novos catalisadores de terceira e, futuramente, de quarta geração. O processo foi transformado em um processo em massa, isto é, o diluente utilizado é o próprio propileno em estado líquido. O processo Montell-Spheripol é um exemplo de processo utilizando esta tecnologia e seu esquema pode ser visto na Figura 2.5.

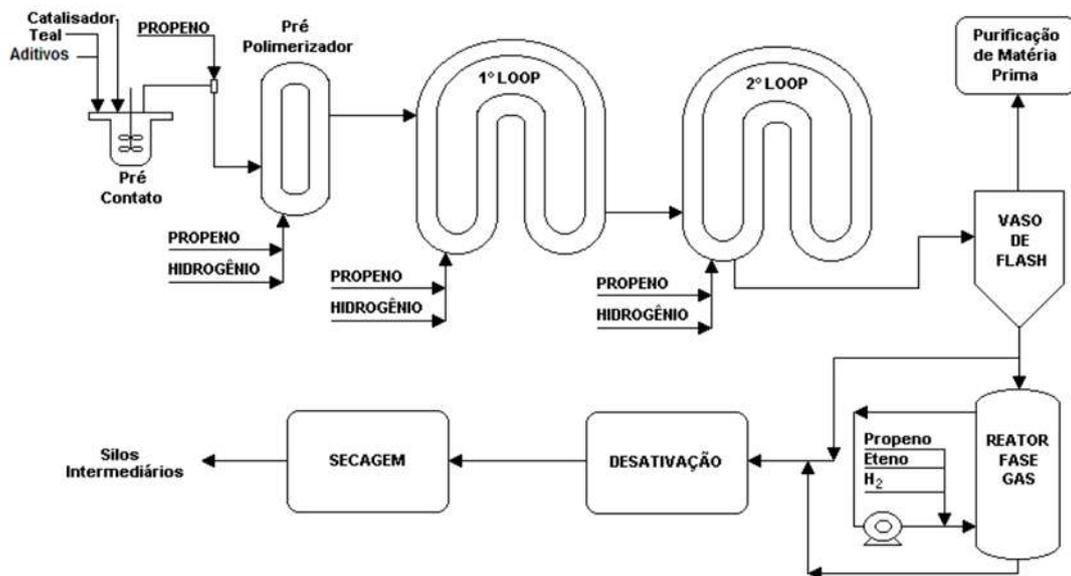


Figura 2.5: Fluxograma Simplificado do Processo de Produção Montell-Spheripol (PETRY, 2011).

Primeiramente, o catalisador de coordenação é misturado com trietilalumínio e aditivos para formação do complexo catalítico ativo. Após isso os monômeros e o complexo catalítico entram em um pré-polimerizador formando cadeias de baixa massa molecular, as quais servem de diluente para o meio. Este meio reacional segue então para dois reatores em loop para complementação da reação. O polímero formado é separado dos monômeros residuais e segue para a etapa de desativação do catalisador. O polímero obtido é então seco, extrusado, peletizado e armazenado.

2.8 ASPECTOS ECONÔMICOS E O POLIPROPILENO NO MERCADO AUTOMOTIVO

O polipropileno é um dos polímeros mais importantes da atualidade e seu consumo vêm aumentando constantemente desde o início de sua produção em 1957 no mundo e em 1978 no Brasil. Sua taxa de crescimento no mundo tem se mantido entre 4,5 a 6,0% ao ano. (PETRY,

2011). A Figura 7 mostra uma análise de consumo aparente do polipropileno no período de 2004 até 2011.

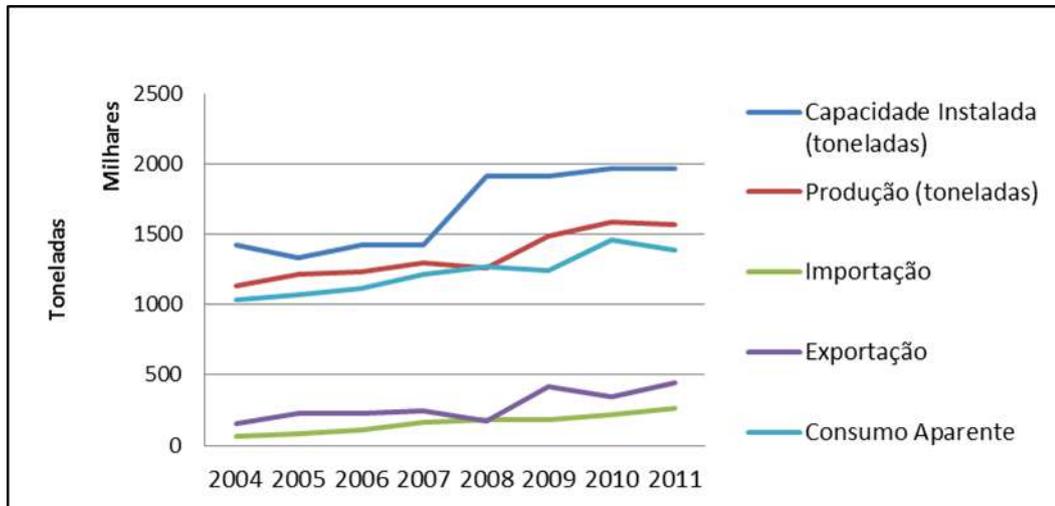


Figura 2.7: Produção e Consumo Aparente de PP. (ABIQUIM/2012)

O consumo aparente é calculado a partir da equação 2.1:

$$\text{Consumo Aparente} = \text{Produção} + \text{Importação} - \text{Exportação} \quad (2.1)$$

Houve um aumento de 34% no consumo aparente de PP do período de 2004 a 2011 acompanhado de um aumento de 38% na produção, que era da ordem de 1,56 milhões de toneladas em 2011. Esse valor corresponde a aproximadamente 80% da capacidade de produção instalada o que indica que a infraestrutura de 2011 ainda suportaria um crescimento de 20%.

Atualmente no Brasil, todo o polipropileno é produzido pela Braskem e a sua maior parte é consumida pela indústria alimentícia na produção de filmes plásticos e embalagens, totalizando 402 mil toneladas, 21,8% do total (ABIEF, 2014). O PP tem uma ampla gama de usos nas indústrias automotivas, de eletrodomésticos e eletroeletrônicos. Em um carro peças como painéis, saias, para-choques e uma ampla gama de outras partes são atualmente feitas de plástico, e principalmente do PP. A cada ano que passa a quantidade de PP utilizada na fabricação de um carro aumenta. Em 2007 cada carro tinha cerca de 50 Kg de PP (PETRY, 2011). Algumas aplicações do PP podem ser vistas na Figura 2.8.

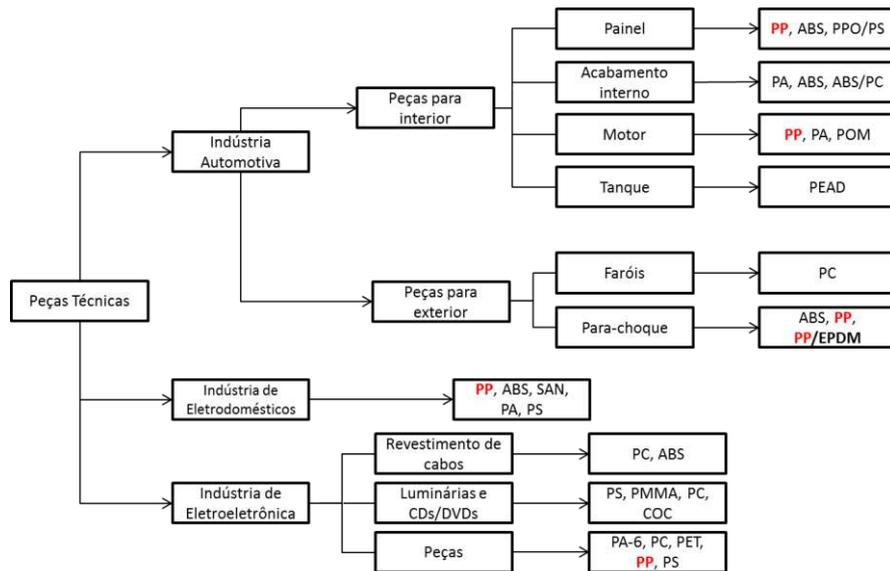


Figura 2.8: Aplicações de Vários Termoplásticos (Fonte: FINEP, 2001).

De acordo com a ANFAVEA (Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores), a produção de carros no Brasil no ano de 2013 foi de 3,5 milhões de veículos. Considerando que se tem 50 Kg de PP em cada carro, o consumo estimado de PP em 2013 pela indústria automotiva foi da ordem de 175 mil toneladas. A Figura 2.9 mostra várias peças do carro que são feitas de PP.

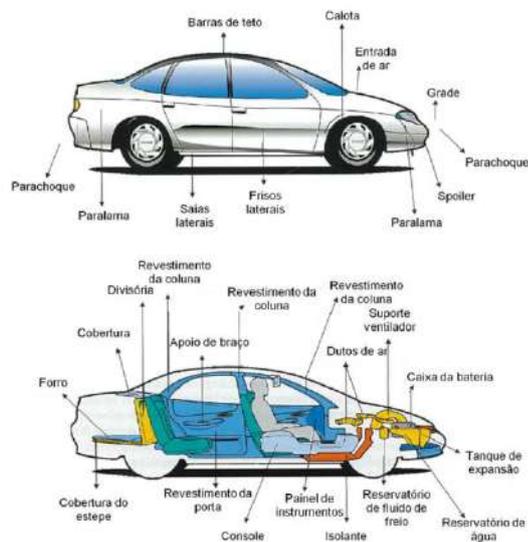


Figura 2.9: Aplicações de do PP em Automóveis (Fonte: PETRY, 2011).

2.9 NANOCOMPÓSITOS DE POLIPROPILENO

O polipropileno é um dos polímeros com o melhor balanço em suas propriedades possuindo boa resistência química e mecânica. Entretanto para determinadas aplicações, suas propriedades devem ser modificadas para que possa atender as especificações e para isso são usadas cargas. Um exemplo é o uso de hidróxido de magnésio que confere ao polipropileno uma característica de retardante de chama. Cada tipo de carga confere uma propriedade diferente ao polímero, por exemplo, materiais fibrosos tendem a melhorar as propriedades mecânicas (KARIAN, 2003).

Além dos compósitos tradicionais também existem os nanocompósitos, formados basicamente pela dispersão de argilas na matriz polimérica. Cada argila tem suas dimensões específicas, mas a de uso mais comum em aplicações comerciais é a montmorilonita. Essa argila em geral possui um tamanho de partícula menor que 100 nanômetros e especificamente sua espessura é menor que 1 nm tendo com isso uma área específica média da ordem de 700 m²/grama quando totalmente dispersa (KARIAN, 2003).

Entretanto, as argilas normalmente são muito polares e formam aglomerados dentro da matriz polimérica, que é apolar, dificultando a dispersão. Para isso existem dois métodos para facilitar esta dispersão. Um deles consiste em modificar estas argilas quimicamente com um modificador orgânico, por exemplo grupamentos amina, o segundo método consiste em utilizar um agente compatibilizante, isto é, um polímero que possui um modificador polar em partes de sua cadeia. Estes modificadores se ligam à argila e a cadeia apolar interage com a matriz, um princípio similar ao funcionamento dos surfactantes (KARIAN, 2003). Quanto maior a área específica da nanocarga maior a quantidade de hidroxilas disponíveis para interação com os modificadores dos agentes compatibilizantes facilitando a dispersão da carga na matriz.

O mecanismo de dispersão da nanocarga em um nanocompósito pode ocorrer de duas maneiras: por esfoliação ou por intercalação. O processo de intercalação refere-se à separação entre as camadas de argila devido à entrada de cadeias poliméricas nessa região. A esfoliação refere-se a uma etapa posterior onde, depois de penetrar as camadas da argila, o polímero fundido separa estas camadas quebrando-as e dispersando-as na matriz. As análises mais utilizadas para detectar esse mecanismo são a difratometria de raios-X e a microscopia eletrônica de transmissão (TEM). Embora a difratometria mostre indícios do mecanismo de dispersão, apenas com a TEM é possível afirmar qual o mecanismo real de dispersão (KARIAN, 2003). Este processo pode ser visto na Figura 2.6.

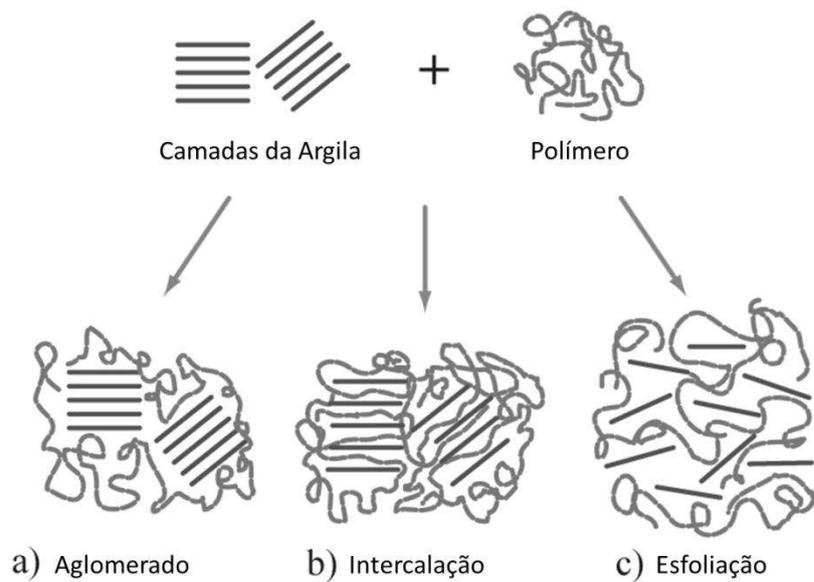


Figura 2.6: Mecanismos de Dispersão da Argila em Matriz Polimérica. (Adaptado de http://eng.thesaurus.rusnano.com/upload/iblock/8f4/exfoliation_1.jpg, 2014)

Nanocompósitos a base de montmorilonita apresentam melhorias na tensão máxima (tensão na força máxima) da ordem de 13% e da ordem de 50% no módulo de flexão quando utilizados teores de 6% de nanocarga (LAN, 2000). Ainda hoje continua sendo um desafio a obtenção de nanocompósitos de polipropileno com propriedades ótimas para determinadas aplicações devido à dificuldade de sua dispersão na matriz polimérica devido ao caráter hidrofílico da argila e o caráter hidrofóbico da matriz de PP.

CAPÍTULO 3 – METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.1 PROCESSAMENTO:

A metodologia usada neste estudo é apresentada na Figura 3.1.

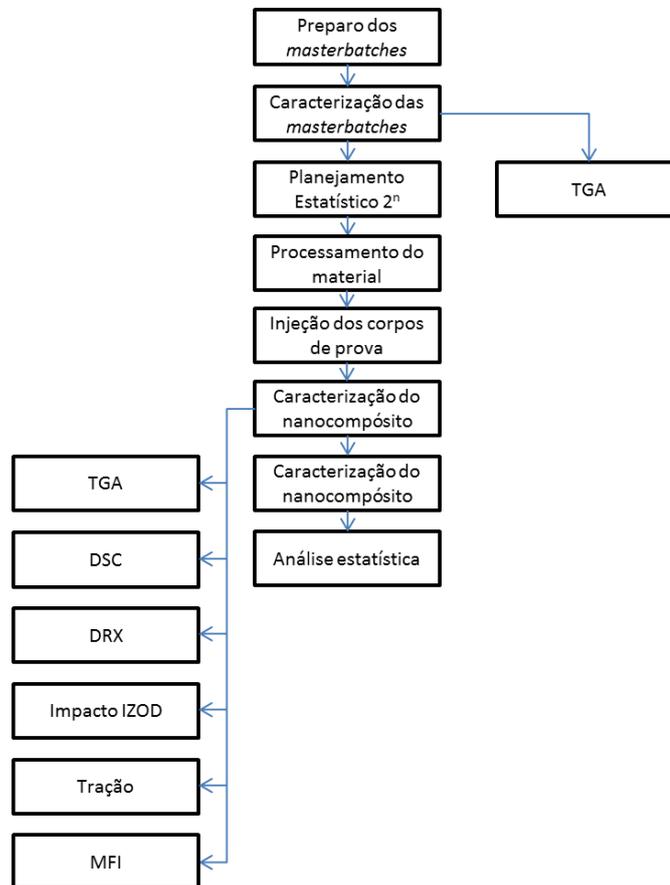


Figura 3.1: Diagrama de blocos resumindo a metodologia.

3.2 MATERIAIS:

Os materiais usados foram um polímero termoplástico, uma nanocarga e um agente compatibilizante. O polímero escolhido foi um polipropileno heterofásico, a carga uma nanoargila modificada organicamente e o agente compatibilizante o polipropileno maleatado (PP-g-MA). As especificações comerciais dos materiais usados são as seguintes:

- Polipropileno: CP 442 XP – Braskem;
- Nanocarga: Nanomax I.44P – Nanocor;
- Compatibilizante: Polybond 3200 – Chemtura.

O *grade* de polipropileno CP 442 XP da Braskem é um polímero de propileno e etileno com médio índice de fluidez e é indicado para processos de injeção. Possui um bom balanço rigidez/impacto. A Tabela 3.1 apresenta as propriedades do polipropileno utilizado neste trabalho.

Tabela 3.1: Tabela de Propriedades do Polipropileno CP 442 XP.

Propriedade	Método ASTM	Valor	Unidade
Índice de Fluidez (230/2,16)	D 1238	3,5	g/10min
Densidade	D 792	0,905	g/cm ³
Módulo de Flexão Secante a 1%	D 790	1,4	GPa
Resistência à Tração no Escoamento	D 638	35	MPa
Alongamento no Escoamento	D 638	11	%
Dureza Rockwell (Escala R)	D 785	99	-
Resistência ao Impacto IZOD a 23°C	D 256	39	J/m
Temperatura de Deflexão Térmica a 0,455 MPa	D 648	98	°C
Temperatura de Deflexão Térmica a 1,820 MPa	D 648	55	°C
Temperatura de Amolecimento Vicat a 10 N	D 1525	155	°C

A nanocarga escolhida foi a I.44P, da Nanocor. Esta argila é uma montmorillonita (MMT) modificada organicamente sendo constituída de 60% de argila e 40% do modificador orgânico dialquil dimetil amônio, conforme informação do fabricante.

O agente compatibilizante escolhido foi o POLYBOND® 3200, da Chemtura. O POLYBOND® 3200 é um polipropileno homopolímero graftizado com 1% de anidrido maleico (PP-g-MA), conforme especificação do fabricante.

3.2.1 PREPARAÇÃO DA MASTERBATCH E DOS NANOCOMPÓSITOS

Para garantir uma boa homogeneidade do material, foram preparadas três masterbatches de PP-g-MA e MMT, obtendo-se assim, três diferentes composições: MA, MB e MC. Estes teores foram escolhidos, pois com estas três concentrações é possível formar todas as composições do planejamento experimental, bastando apenas adicionar um pouco de nanocarga na hora do processamento dos nanocompósitos. A Tabela 3.2 mostra a concentração teórica de cada *masterbatch* preparada.

Tabela 3.2: Composição das *Masterbatches*.

Masterbatch	Concentração de Carga (%m)
MA	9
MB	50
MC	35

O processamento das *masterbatches* foi feito em uma extrusora HAAKE – Polylab QC monorosca, L/D = 24 mantendo-se as temperaturas de todas as zonas fixas em 190°C. Devido ao uso de PP-g-MA como carreador, houve problemas na formação dos pellets já que o material extrusado era muito fluído dificultando a formação de um “macarrão” regular na saída do cabeçote. A masterbatch teve de ser triturada com o auxílio de um moinho de martelos a fim de reduzir seu tamanho para a fase de processamento dos nanocompósitos. As *masterbatches* foram enviadas para análise termogravimétrica para se analisar o teor de nanocarga incorporada.

Para o processamento dos nanocompósitos, o polipropileno virgem foi alimentado em conjunto com as *masterbatches*, já analisadas pela termogravimetria, e nanocarga. O equipamento utilizado foi uma extrusora TEKTRILL dupla rosca, L/D= 36 com onze zonas de temperatura, estando inclusas as zonas de alimentação e o cabeçote. O perfil de temperatura utilizado foi 90/120/150/160/185/200/210/210/220/220/220°C. A velocidade de alimentação utilizada foi de 25rpm e, conforme o planejamento, a velocidade da rosca no processamento variou de 250rpm a 350rpm. O extrusado foi então peletizado em uma peletizadora BRABENDER e armazenado para análises posteriores.

3.2.2 PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA POR INJEÇÃO

O preparo dos corpos de prova foi feito através de processamento por moldagem por injeção. A injetora utilizada foi uma Allrounder 270S 400-170, da ARBURG e possui quatro zonas de temperatura. Foi usado o perfil de temperatura 210 (alimentação)/215/220/230°C (bico de injeção). Os parâmetros utilizados para cada corpo de prova são apresentados na Tabela 3.3.

Tabela 3.3: Parâmetros da Injeção.

Corpo de prova	Volume (cm ³)	Pressão de Recalque (bar)	Volume de Compressão (cm ³)
Tração	27	60	4
Impacto	22	60	3

3.2.3 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Para análise das composições e otimização das variáveis de processo, foi feito um planejamento experimental com 2 níveis e 3 fatores, ou variáveis de processo. Para este tipo de planejamento, o número total de experimentos é dado por 2^n , onde n é o número de fatores (n=3). Foi Utilizado o programa Statistica 7.0 (STATSOFT, 2004) para a análise dos dados. A Tabela 3.4 mostra os níveis estabelecidos para cada variável de processo.

Tabela 3.4: Fatores do Planejamento Fatorial.

Variável	Nível Alto	Nível Intermediário	Nível Baixo
Teor de Carga (%m)	5	3	1
Teor de Compatibilizante (%m)	10	5,5	1
Velocidade da Rosca no Processamento (rpm)	350	300	250

No presente planejamento foi usado um nível intermediário, para cada variável de processo. É importante ressaltar que os valores definidos foram baseados em estudos apresentados na literatura técnica. De acordo com o planejamento usado, foi gerado, então, um total de nove experimentos composições, com um ponto central, como mostra a matriz planejamento apresentada na Tabela 3.5.

Tabela 3.5: Planejamento Experimental

Composição	Teor de Carga (%m)	Teor de Compatibilizante (%m)	Velocidade da Rosca no Processamento (rpm)
PP0		BRANCO	
PP1	5	10	350
PP2	5	10	250
PP3	5	1	350
PP4	1	10	350
PP5	1	1	350
PP6	1	10	250
PP7	5	1	250
PP8	1	1	250
PP9	3	5,5	300

O modelo usado pela análise segue uma forma geral conforme a equação 3.1.

$$Z = a * X_1 + b * X_2 + c * X_3 + d * X_1 * X_2 + e * X_1 * X_3 + f * X_2 * X_3 + g \quad (3.1)$$

Onde a, b, c, d, e, f e g são constantes geradas a partir da regressão e X_1 , X_2 e X_3 são os fatores. Neste caso a percentagem de carga, compatibilizante e velocidade da rosca. Este modelo analisa apenas as interações lineares entre os fatores analisados e para provar que essa equação é verdadeira utiliza-se um teste de curvatura. A curvatura é um valor gerado pela análise estatística que determina se os termos quadráticos são ou não necessários para que o modelo seja bem representado pela equação.

Além destas composições, também foi processada uma composição à base de PP heterofásico puro, PP0. Tal composição foi estabelecida como sendo o “branco” e foi processada na velocidade intermediária, 300 rpm, e usando o mesmo perfil de temperatura das demais composições.

As variáveis de resposta estabelecidas para serem avaliadas neste planejamento foram:

- Tensão na força máxima em MPa;
- Tensão na ruptura em MPa;
- Módulo elástico em MPa;
- Resistência ao impacto em KJ/m².
- Grau de cristalinidade (%);
- Índice de fluidez (MFI) em g/10min.

3.3 CARACTERIZAÇÃO

A seguir serão apresentadas as análises usadas para a caracterização das masterbatches e dos nanocompósitos produzidos.

3.3.1 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE CARGAS

O teor de nanocarga das *masterbatches* e nos nanocompósitos foi realizado em equipamento TGA Q 500, TA Instruments, na faixa de temperatura de 25-900°C, com taxa de aquecimento 10°C/min e atmosfera de nitrogênio com fluxo de 40mL/min.

3.3.2 ANÁLISE DE ÍNDICE DE FLUIDEZ (MFI)

A caracterização das amostras quanto à fluidez foi realizada em equipamento de MFI modelo LMI 4000 (DYNISCO) com set point de 230°C, tempo de fusão de 240s, tempo de corte de 15s (5x) e peso de 2,160kg.

3.3.3 DETERMINAÇÃO DO GRAU DE CRISTALINIDADE, X_c

A análise do grau de cristalinidade do material foi feita por calorimetria exploratória diferencial (DSC). Foi utilizado um DSC da Perkin-Elmer, modelo DSC Diamond calibrado com padrões de Índio e Zinco. A faixa de temperatura analisada foi de -20 a 200°C com rampa de aquecimento de 10°C/min e atmosfera de nitrogênio com vazão de 22,5 mL/min. A partir das curvas geradas foram obtidas as entalpias de fusão cristalina e foi calculado o grau de cristalinidade conforme a equação 3.2:

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{100\%}} \times 100 \quad (3.2)$$

Onde ΔH_f é a entalpia de fusão da amostra e $\Delta H_{100\%}$ é a entalpia de fusão do polipropileno 100% cristalino (209 J/g) (GARCÍA, 2004).

3.3.4 DETERMINAÇÃO DA DISPERSÃO DA CARGA

As análises de dispersão das nanocargas foram feitas por difratometria de raios-X (DRX) em um equipamento MiniFlex II, Rigaku com 30kV, 15mA, monocromador operando com fonte de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$) a 25°C. A análise foi feita utilizando-se filmes de cada uma das amostras e a faixa de ângulo analisada foi de $1,5^\circ < 2\theta < 12^\circ$ e passo: 0,05 ($2^\circ/\text{min}$). Esta faixa foi selecionada a partir da literatura (PAZ, 2013).

3.3.5 AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS NANOCOMPÓSITOS

Os corpos de prova injetados foram submetidos a ensaios de resistência ao impacto IZOD com entalhe (método A – ASTM D256). Os ensaios foram realizados utilizando equipamento Resil Impactor (Máquina de Impacto da CEAST) com martelo de 2J, ângulo de 150° e velocidade de 3,46mm/min.

Para os testes de tração foi utilizada máquina de ensaio EMIC DL3000 de acordo com a norma ASTM D638, velocidade de estiramento de 50mm/min e cerca de 7 corpos de prova para cada amostra. Os ensaios foram conduzidos à temperatura de 25°C e umidade relativa de 55%. Os corpos de prova também foram condicionados nesta temperatura e umidade por uma semana antes do ensaio.

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

As variáveis mais importantes nesta análise são o módulo elástico, a resistência ao impacto e o índice de fluidez. A resistência ao impacto e o módulo elástico são as variáveis mais importantes do polipropileno em suas aplicações na indústria automobilística e na construção civil, enquanto o índice de fluidez é uma propriedade que determina a processabilidade do material, ou seja, a influência das condições de processamento nas propriedades reológicas finais do material.

4.1.1 TENSÃO NA FORÇA MÁXIMA

A tensão na força máxima mede a resistência máxima do material no ensaio de tração. Neste trabalho, para todas as composições testadas, a tensão na força máxima é a tensão de escoamento. A tensão de escoamento pode ser entendida como a tensão necessária para o início do escoamento das camadas poliméricas. É o ponto onde a deformação elástica se torna plástica e pode ser visto o início do alongamento do corpo de prova no ensaio. Com o alongamento há um relaxamento da cadeia polimérica devido ao escoamento e uma queda na tensão. A Tabela 4.1 mostra os resultados da análise instrumental da variável Tensão na Força Máxima.

Tabela 4.1: Resumo da Análise Instrumental – Tensão na Força Máxima.

Composição	Teor de Carga (%m)	Teor de Compatibilizante (%m)	Velocidade da Rosca no Processamento (rpm)	Tensão na Força Máxima (MPa)
PP0		BRANCO		22,4 ± 0,4
PP1	5	10	350	24,3 ± 0,4
PP2	5	10	250	23,9 ± 0,5
PP3	5	1	350	23,4 ± 0,4
PP4	1	10	350	23,7 ± 0,3
PP5	1	1	350	23,1 ± 0,3
PP6	1	10	250	23,7 ± 0,5
PP7	5	1	250	23,1 ± 0,2
PP8	1	1	250	23,2 ± 0,1
PP9	3	5,5	300	23,5 ± 0,1

Observa-se na Tabela 4.1 que em todas as composições houve aumento na tensão de escoamento acima do desvio padrão do branco (PP0). Em relação ao branco, as composições PP5 e PP7 tiveram o menor aumento na resposta, da ordem de 3%; enquanto que as

composições PP1, PP2 e PP6 apresentaram maior aumento, da ordem de 8%. A análise estatística desta variável é mostrada na Tabela 4.2.

**Tabela 4.2: Efeitos Estimados; Variável: Tensão na Força Máxima (MPa) ; R²=0,99994; Ajuste=0,99953
Planejamento Fatorial com 2 Níveis e 3 Fatores; MS Residual=0,0000781.**

Fator	Efeito	Erro Padrão	t(1)	p-valor	Limite 95%-	Limite 95%+
Média	23,56563	0,003125	7541,000	0,000084	23,52592	23,60533
Curvatura	-0,06125	0,018750	-3,267	0,189117	-0,29949	0,17699
(1)Teor de Carga (%m)	0,24625	0,006250	39,400	0,016154	0,16684	0,32566
(2)Teor de Compatibilizante (%m)	0,72375	0,006250	115,800	0,005497	0,64434	0,80316
(3)Velocidade da rosca no processamento (rpm)	0,13375	0,006250	21,400	0,029727	0,05434	0,21316
1 e 2	0,15875	0,006250	25,400	0,025051	0,07934	0,23816
1 e 3	0,16875	0,006250	27,000	0,023568	0,08934	0,24816
2 e 3	0,05125	0,006250	8,200	0,077255	-0,02816	0,13066

Continuação	Coeficiente	Erro Padrão do Coeficiente	Limite 95%-	Limite 95%+
Média	23,56563	0,003125	23,526	23,605332
Curvatura	-0,03063	0,009375	-0,150	0,088496
(1)Teor de Carga (%m)	0,12313	0,003125	0,083	0,162832
(2)Teor de Compatibilizante (%m)	0,36188	0,003125	0,322	0,401582
(3)Velocidade da rosca no processamento (rpm)	0,06688	0,003125	0,027	0,106582
1 e 2	0,07938	0,003125	0,040	0,119082
1 e 3	0,08437	0,003125	0,045	0,124082
2 e 3	0,02562	0,003125	-0,014	0,065332

Foram obtidos valores de R²=0,99994 e ajuste=0,99953. Os resultados variam entre 23,1 e 24,3 MPa e o maior desvio padrão da análise é de ± 0,5 MPa e é o desvio considerado padrão para todos os valores (valores na Tabela 4.1). Observa-se que o teor de carga, o teor de compatibilizante e a velocidade de processamento são significativos pela análise estatística, ou seja o seu p-valor é menor que 0,05. Também são significativas as combinações do teor de carga com o teor de compatibilizante e do teor de carga com a velocidade de processamento (valores em negrito), entretanto como o desvio padrão é de 0,5 MPa deve-se considerar que a variável mais importante é o teor de compatibilizante já que o valor do seu efeito é superior ao valor do desvio padrão. A curvatura é um parâmetro que avalia a importância da contribuição das combinações binárias quadráticas entre os fatores. Na tabela 4.2 observa-se que a curvatura tem um p-valor de 0,189 menor que 0,05 e por isso não é significativa na análise. Conclui-se que esta resposta pode ser bem representada por um modelo contendo apenas as combinações binárias lineares dos fatores, sem a necessidade de representar suas combinações quadráticas.

A Figura 4.1 mostra o diagrama de Pareto para a variável Tensão na Força Máxima.

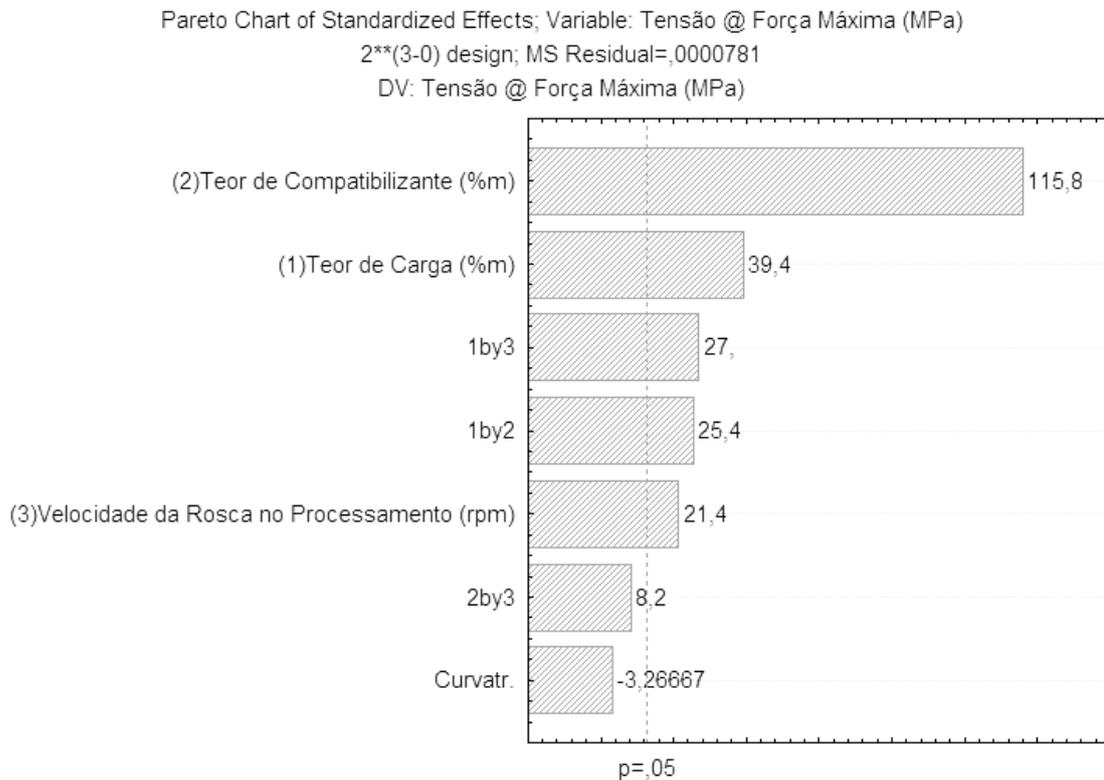


Figura 4.1: Diagrama de Pareto – Tensão na Força Máxima.

Pelo diagrama de Pareto pode-se afirmar que as três variáveis são significativas, ultrapassando a linha do p-valor. As combinações do teor de carga com a velocidade de processamento (1 e 3) e o teor de carga com o teor de compatibilizante (1 e 2) também são consideradas significativas. Todos os fatores e suas combinações tem influência direta sobre a propriedade analisada, ou seja, seu aumento também acarretaria em um aumento da resposta tensão na força máxima sendo que o teor de compatibilizante é a variável com maior impacto na resposta. O diagrama de Pareto confirma que a curvatura não é significativa na análise desta resposta. A Figura 4.2 mostra os valores previstos e observados para a variável Tensão na Força Máxima.

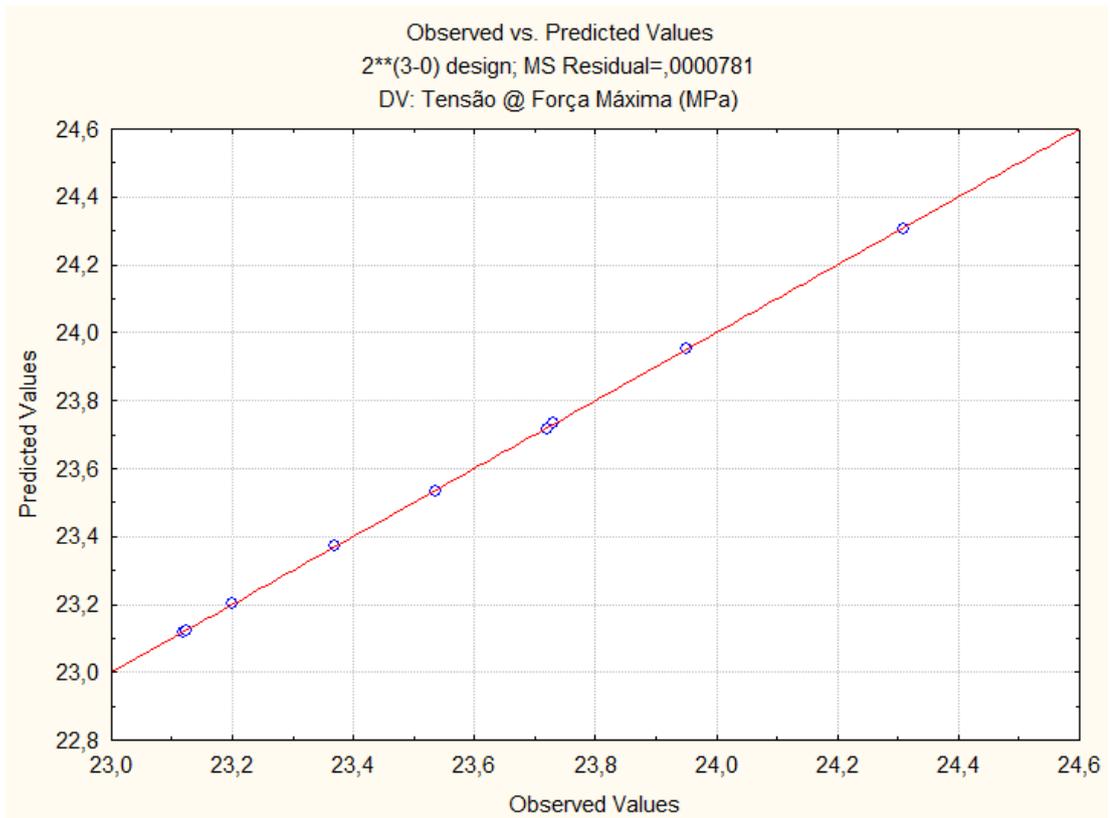


Figura 4.2: Valores Previstos x Valores Observados – Tensão na Força Máxima.

A Figura 4.2 mostra o resultado previsto pelo modelo frente ao resultado observado experimentalmente, mostrando que o modelo consegue prever, com precisão, o comportamento desta variável em concordância com o ajuste de 0,99953 encontrado.

A Figura 4.3 apresenta os diagramas de contorno para a variável Tensão na Força Máxima.

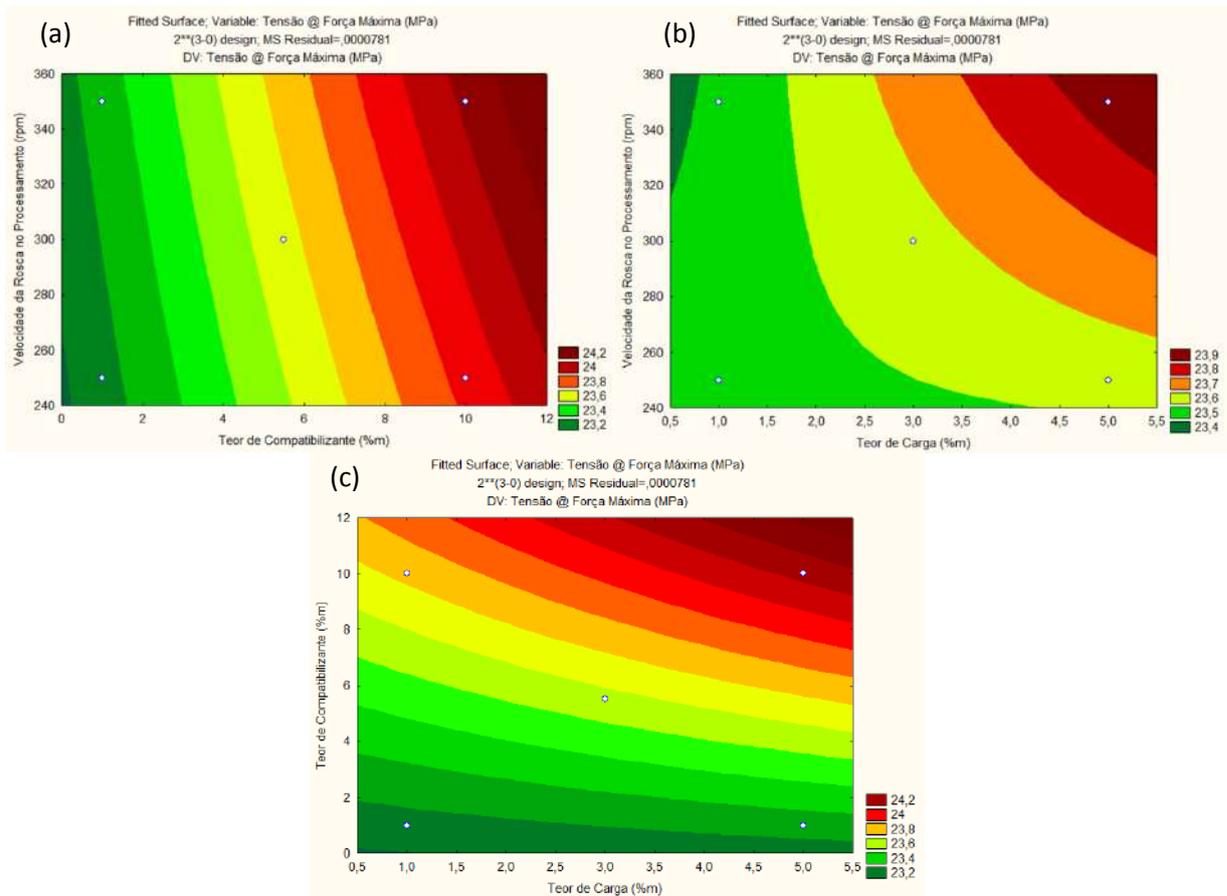


Figura 4.3: Diagramas de Contorno – Tensão na Força Máxima.

Pelos diagramas de contorno é possível avaliar o comportamento da resposta em função das variáveis duas a duas.

a) Teor de compatibilizante x velocidade da rosca no processamento:

A resposta varia de 23,2 a 24,2 MPa com variação de 1,0 MPa e é maior que o desvio padrão. Combinações de altas velocidades de rosca e altos teores de compatibilizante maximizam a resposta desejada.

b) Teor de nanocarga x velocidade da rosca no processamento:

A resposta varia de 23,4 a 23,9 MPa com variação de 0,5 MPa igual ao desvio padrão encontrado. Altos teores de compatibilizante maximizariam a resposta desejada, porém a variação é considerável ao desvio padrão e implica que modificando apenas a velocidade de rosca e teor de nanocarga não é possível ver nenhuma mudança significativa na tensão na força máxima.

c) Teor de nanocarga x teor de compatibilizante:

A resposta varia de 23,2 a 24,2 MPa com variação de 1,0 MPa. Combinações de altos teores de carga e de compatibilizante maximizam a resposta desejada. É

importante observar que a influência do teor de compatibilizante é muito maior que a do teor de nanocarga.

Pode-se afirmar que o agente compatibilizante e a nanocarga agem sinergicamente aumentando levemente a resistência ao escoamento do polímero. Rodrigues et al. (2007) citam que geralmente ocorre o aumento desta propriedade quando se utiliza processos de mistura eficientes e concentrações de compatibilizante e argila superiores a 3%. Neste trabalho, entretanto, foi possível obter valores levemente superiores a do polímero puro com concentrações de 1% de carga e compatibilizante, confirmando o efeito sinérgico da nanocarga (Nanomer I.44P) e do compatibilizante (Polybond 3200) escolhidos. Este aumento ainda é mais pronunciado quando se utiliza maior teor de nanocarga e de compatibilizante, sob uma maior velocidade de mistura. Tal comportamento indica que a aplicação de taxas de cisalhamento mais altas deve ter contribuído para a dispersão da nanocarga na matriz, bem como na interação entre polímero/carga, em função da melhor dispersão também do agente compatibilizante na massa fundida.

4.1.2 TENSÃO NA RUPTURA

A tensão na ruptura é a tensão necessária para ocorrer uma ruptura completa do corpo de prova. A Tabela 4.3 mostra os resultados da análise instrumental da variável Tensão na Ruptura.

Tabela 4.3: Resumo da Análise Instrumental – Tensão na Ruptura.

Composição	Teor de Carga (%m)	Teor de Compatibilizante (%m)	Velocidade da Rosca no Processamento (rpm)	Tensão na Ruptura (MPa)
PP0		BRANCO		14,6 ± 1,2
PP1	5	10	350	15,0 ± 0,8
PP2	5	10	250	14,8 ± 1,4
PP3	5	1	350	16,1 ± 1,2
PP4	1	10	350	14,9 ± 0,8
PP5	1	1	350	16,2 ± 0,6
PP6	1	10	250	15,1 ± 1,3
PP7	5	1	250	15,4 ± 0,8
PP8	1	1	250	15,8 ± 0,8
PP9	3	5,5	300	15,7 ± 0,4

Obs: Nos testes de tração todos os corpos de prova de composições contendo mais de 3% de nanocarga romperam sem alongamento considerável.

Observa-se na Tabela 4.3, devido ao alto desvio padrão, há apenas indícios de que para as composições PP3 e PP5 possa ter ocorrido um aumento da ordem de 10% na tensão na ruptura em relação ao PP0. Todas as outras composições não podem ser avaliadas diretamente

em termos de resposta já que seus valores estão dentro da faixa do desvio padrão do branco (PP0). Na Tabela 4.4 encontram-se os resultados da análise estatística.

Tabela 4.4: Efeitos Estimados; Variável: Tensão na Ruptura (MPa) ; $R^2=0,99966$; Ajuste= $0,99725$ Planejamento Fatorial com 2 Níveis e 3 Fatores; MS Residual= $0,0007031$.

Fator	Efeito	Erro Padrão	t(1)	p-valor	Limite 95%-	Limite 95%+
Média	15,40313	0,009375	1643,000	0,000387	15,28400	15,52225
Curvatura	0,53375	0,056250	9,489	0,066844	-0,18097	1,24847
(1)Teor de Carga (%m)	-0,16125	0,018750	-8,600	0,073695	-0,39949	0,07699
(2)Teor de Compatibilizante (%m)	-0,87875	0,018750	-46,867	0,013582	-1,11699	-0,64051
(3)Velocidade da rosca no processamento (rpm)	0,31125	0,018750	16,600	0,038304	0,07301	0,54949
1 e 2	0,08375	0,018750	4,467	0,140215	-0,15449	0,32199
1 e 3	0,15375	0,018750	8,200	0,077255	-0,08449	0,39199
2 e 3	-0,25375	0,018750	-13,533	0,046956	-0,49199	-0,01551

Continuação	Coefficiente	Erro Padrão do Coeficiente	Limite 95%-	Limite 95%+
Média	15,40313	0,009375	15,284	15,522246
Curvatura	0,26687	0,028125	-0,090	0,624237
(1)Teor de Carga (%m)	-0,08062	0,009375	-0,200	0,038496
(2)Teor de Compatibilizante (%m)	-0,43938	0,009375	-0,558	-0,320254
(3)Velocidade da rosca no processamento (rpm)	0,15563	0,009375	0,037	0,274746
1 e 2	0,04187	0,009375	-0,077	0,160996
1 e 3	0,07687	0,009375	-0,042	0,195996
2 e 3	-0,12688	0,009375	-0,246	-0,007754

Foram obtidos $R^2=0,99966$ e ajuste= $0,99725$. Os resultados variam entre 14,8 e 16,2 MPa e o maior desvio padrão da análise é de $\pm 1,4$ MPa e é o desvio considerado padrão para todos os valores (valores na Tabela 4.3). Tomando como base o desvio padrão pode-se afirmar que esta variável de resposta não pode ser analisada significativamente já que sua variação é igual ao desvio padrão, ou seja, estas respostas são estatisticamente iguais. Devido a isto a análise neste caso será utilizada apenas para indicar possíveis tendências desta variável de resposta.

O teor de compatibilizante e a velocidade de processamento seriam significativos assim como a sua combinação binária (valores em negrito na Tabela 4.4). A curvatura não interfere na análise, garantindo que esta resposta é bem representada por um modelo contendo apenas as combinações binárias lineares dos fatores sem a necessidade de representar suas combinações quadráticas. A Figura 4.4 apresenta o diagrama de Pareto da variável Tensão na Ruptura.

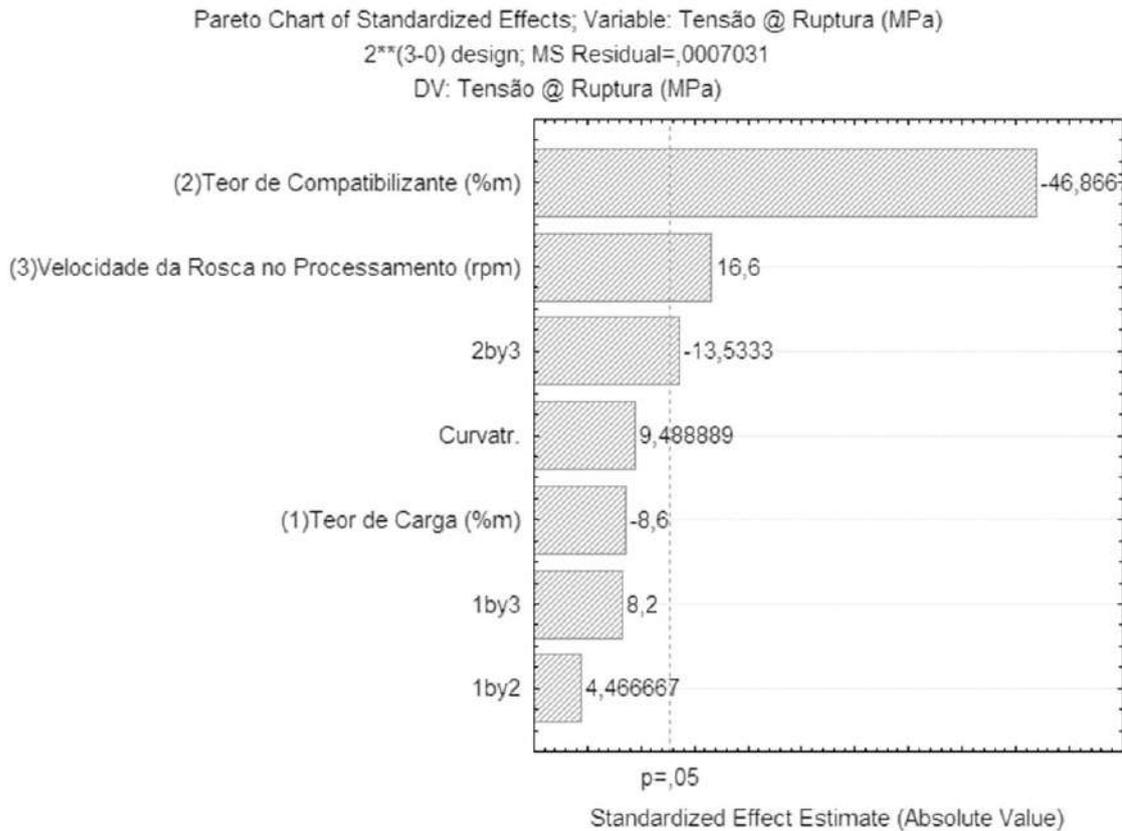


Figura 4.4: Diagramas de Pareto – Tensão na Ruptura.

Pelo diagrama de Pareto pode-se afirmar que as variáveis com maiores efeitos são: o teor de compatibilizante (2), a velocidade da rosca no processamento (3) e a sua combinação (2 e 3). O teor de compatibilizante age de maneira inversa e tem o efeito mais forte, a velocidade da rosca tem uma contribuição direta, com efeito mais fraco e a combinação entre 2 e 3 tem um efeito inverso também fraco. A curvatura não é significativa neste caso, assim como o teor de carga e suas combinações com outros fatores. A Figura 4.5 mostra os valores previstos e observados para a variável Tensão na Ruptura.

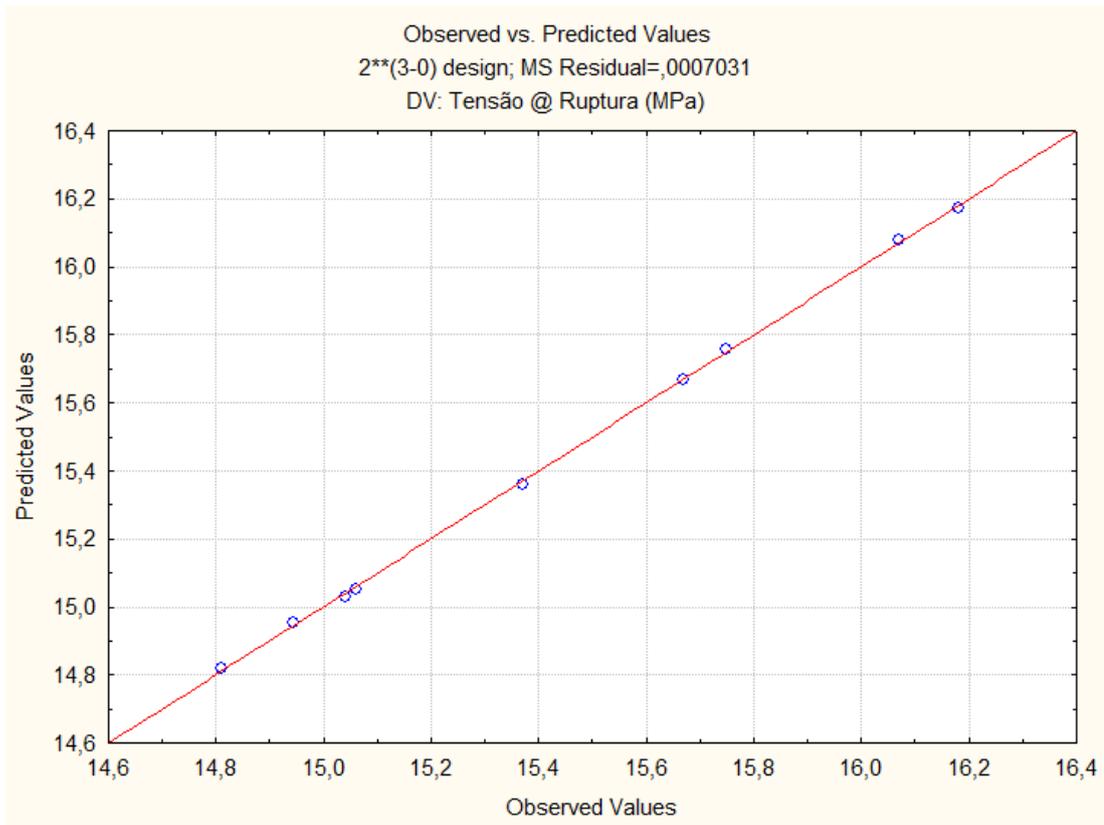


Figura 4.5: Valores Previstos x Valores Observados – Tensão na Ruptura.

A Figura 4.5 mostra que o modelo consegue prever bem os valores observados experimentalmente para esta resposta de acordo com o ajuste de 0,99725 encontrado. A Figura 4.6 apresenta os diagramas de contorno da para a variável Tensão na Ruptura.

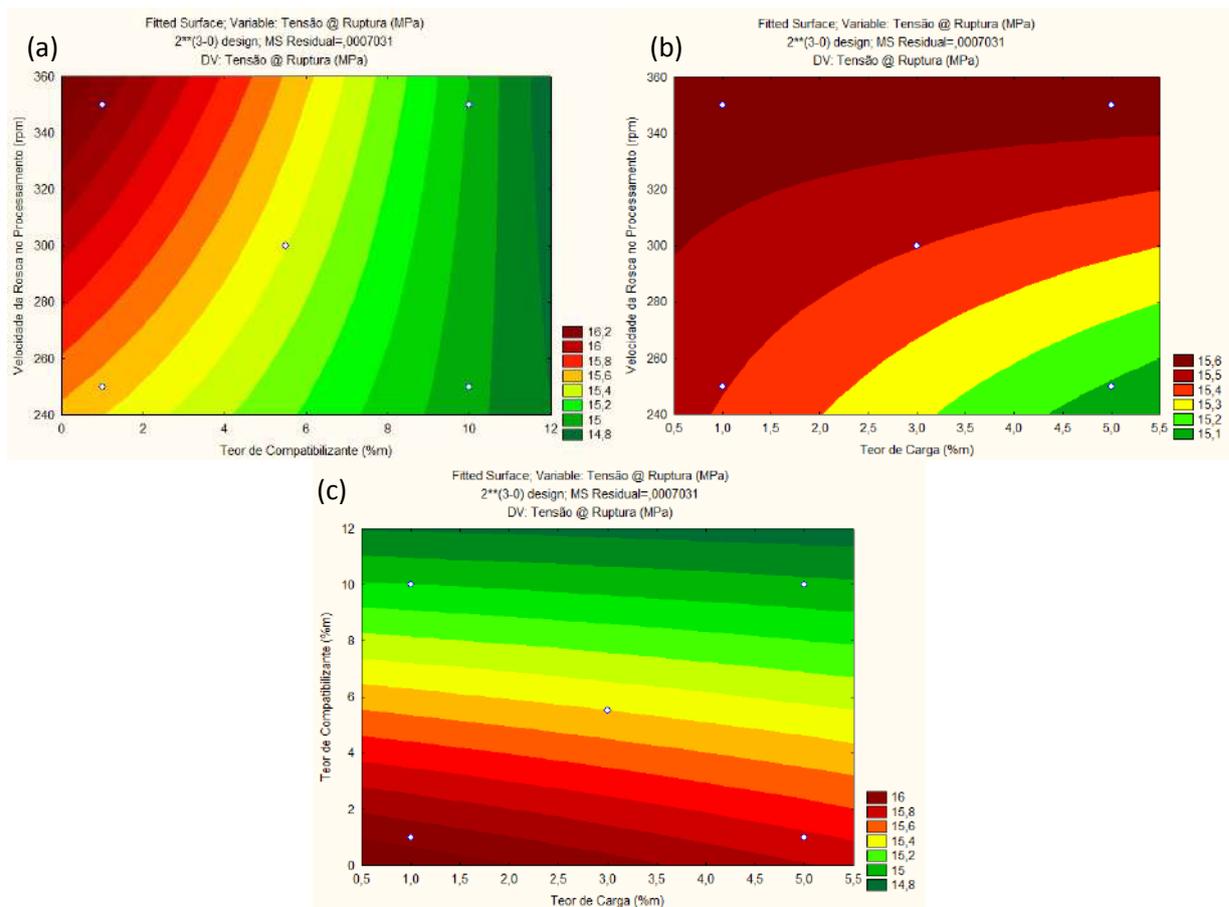


Figura 4.6: Diagramas de Contorno – Tensão na Ruptura.

Devido ao grande desvio padrão não é possível analisar as respostas previstas já que podem ser apenas desvios inerentes da análise. Todas as variações dos diagramas de contorno são menores que o desvio padrão. Portanto, conclui-se que a resposta Tensão na Ruptura não varia de maneira significativa dentro da faixa de análise dos fatores e que há indícios de que o teor de compatibilizante é o fator com maior efeito sobre esta resposta. Pedrazzoli et al. (2014) relatam que o decréscimo na tensão é esperado pelo resultado de pequenas aglomerações da nanocarga que agiriam como concentrador de estresse para pontos de falha. Quanto menos dispersa estiver a argila maior o número de aglomerados presentes, agindo como concentradores de tensão na região plástica, por consequência, menor seria a tensão necessária para a ruptura completa do material ocorrendo uma ruptura mais rápida.

4.1.3 MÓDULO ELÁSTICO

O módulo elástico ou módulo de Young está associado com a descrição de várias outras propriedades mecânicas, como por exemplo, a tensão de escoamento, a tensão de ruptura, a

variação de temperatura crítica para a propagação de trincas sob a ação de choque térmico dentre outras (CALLISTER, 2007).

É uma propriedade intrínseca dos materiais, dependente da composição química, microestrutura e defeitos (poros e trincas), que pode ser obtida da razão entre a tensão exercida e a deformação sofrida pelo material. Tensão corresponde a uma força ou carga, por unidade de área, aplicada sobre um material, e deformação é a mudança nas dimensões, por unidade da dimensão original (CALLISTER, 2007).

A Tabela 4.5 apresenta o resumo da análise instrumental para o Módulo Elástico.

Tabela 4.5: Resumo da Análise Instrumental – Módulo Elástico.

Composição	Teor de Carga (%m)	Teor de Compatibilizante (%m)	Velocidade da Rosca no Processamento (rpm)	Módulo Elástico (MPa)
PP0		BRANCO		959 ± 35
PP1	5	10	350	1224 ± 64
PP2	5	10	250	1226 ± 97
PP3	5	1	350	1162± 98
PP4	1	10	350	1120 ± 33
PP5	1	1	350	1126 ± 37
PP6	1	10	250	1107 ± 30
PP7	5	1	250	1247 ± 12
PP8	1	1	250	1093 ± 31
PP9	3	5,5	300	1194 ± 53

Observa-se na Tabela 4.5 que em todas as composições houve aumento no módulo elástico acima do desvio padrão do teste em branco (PP0). A composição PP8 teve o menor aumento no módulo elástico, da ordem de 14%. As composições PP1, PP2 e PP7 tiveram os maiores aumentos nesta propriedade, da ordem de 30%. Diretamente, observa-se que as composições com um maior teor de nanocarga foram as que tiveram um maior aumento no módulo elástico. Tal resultado é esperado, visto que a incorporação de carga mineral a uma matriz plástica tende a aumentar a rigidez do produto final.

É importante perceber que a composição PP5 obteve valores próximos as composições PP1, PP2 e PP7 mesmo tendo um baixo teor de nanocarga e de compatibilizante.

A Tabela 4.6 apresenta o resumo da análise estatística dos testes do módulo elástico.

**Tabela 4.6: Efeitos Estimados; Variável: Módulo Elástico (MPa) ; R²=0,99492 ; Ajuste=0,95933
Planejamento Fatorial com 2 Níveis e 3 Fatores; MS Residual=136,5791.**

Fator	Efeito	Erro Padrão	t(1)	p-valor	Limite 95%-	Limite 95%+
Média	1163,15300	4,131870	281,507	0,002261	1110,65300	1215,65400
Curvatura	61,21400	24,791250	2,469	0,244974	-253,78900	376,21600
(1)Teor de Carga (%m)	103,22600	8,263750	12,492	0,050856	-1,77500	208,22700
(2)Teor de Compatibilizante (%m)	12,80400	8,263750	1,549	0,364875	-92,19700	117,80500
(3)Velocidade da rosca no processamento (rpm)	-10,05100	8,263750	-1,216	0,438064	-115,05200	94,95000
1 e 2	-33,30100	8,263750	-4,030	0,154850	-138,30200	71,70000
1 e 3	15,94100	8,263750	1,929	0,304463	-89,06000	120,94200
2 e 3	25,77100	8,263750	3,119	0,197543	-79,23000	130,77200

Continuação	Coefficiente	Erro Padrão do Coeficiente	Limite 95%-	Limite 95%+
Média	1163,15300	4,131870	1110,653	1215,654000
Curvatura	30,60700	12,394520	-126,894	188,108000
(1)Teor de Carga (%m)	51,61300	4,131870	-46,099	104,114000
(2)Teor de Compatibilizante (%m)	6,40200	4,131870	-46,099	58,902000
(3)Velocidade da rosca no processamento (rpm)	-5,02600	4,131870	-57,526	47,475000
1 e 2	-16,65100	4,131870	-69,151	35,850000
1 e 3	7,97100	4,131870	-44,530	60,471000
2 e 3	12,88600	4,131870	-39,615	65,386000

Foram obtidos R²=0,99492 e ajuste=0,95933. Os resultados variam entre 1093 e 1247 MPa e o maior desvio padrão da análise é de ± 98 MPa e é o desvio considerado padrão para todos os valores (valores na Tabela 4.5). Aparentemente nenhum dos fatores atingiu um p-valor menor que 0,05 para ser levada em consideração. Entretanto o fator teor de carga (1) obteve um p-valor de 0,050856 podendo ser considerado uma variável de interesse.

A Figura 4.7 apresenta o diagrama de Pareto da variável Módulo Elástico.

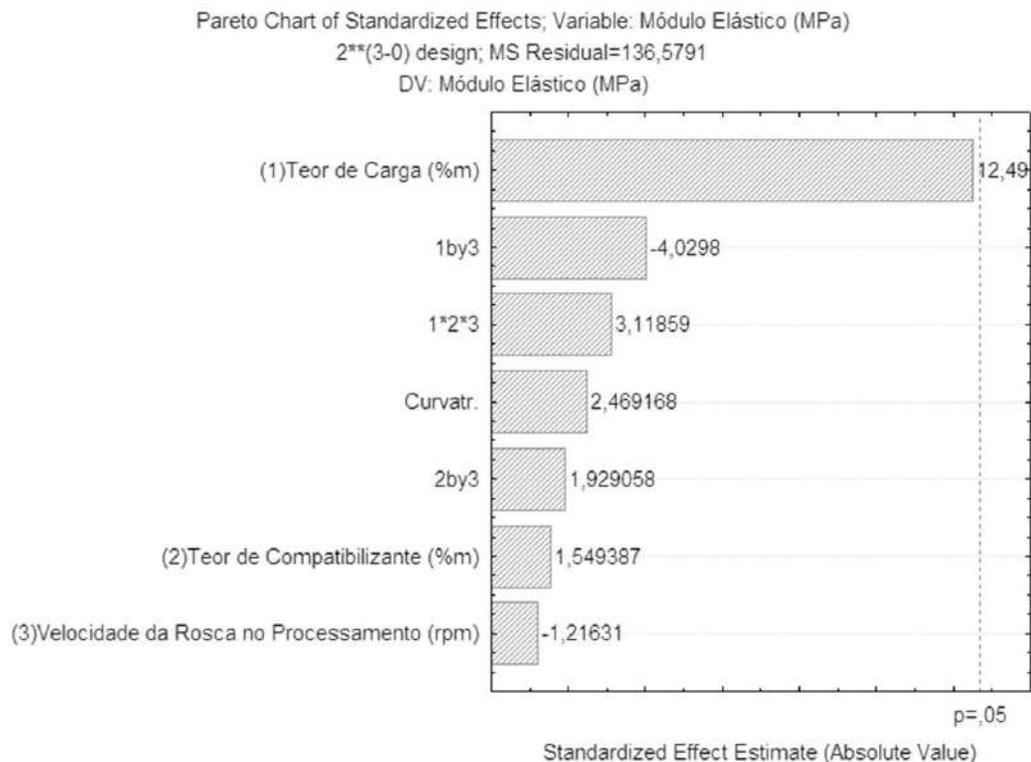


Figura 4.7: Diagrama de Pareto – Módulo Elástico.

Pelo diagrama de Pareto não é possível afirmar que as variáveis são significativas como visto no resumo das análises na Tabela 4.5. Entretanto, é possível entender as tendências de cada fator. Dentre os fatores sozinhos, o único com maior impacto é o teor de carga, este influi de maneira direta na resposta. Logo em seguida a combinação binária deste com a velocidade da rosca (1 e 3), seguido da combinação ternária destes fatores (1, 2 e 3). Isso indica, mais uma vez, que a combinação dos três fatores, no comportamento observado na região elástica (como visto na propriedade Tensão na Força Máxima) é mais pronunciada.

A Figura 4.8 mostra os valores previstos e observados para a variável Módulo Elástico.

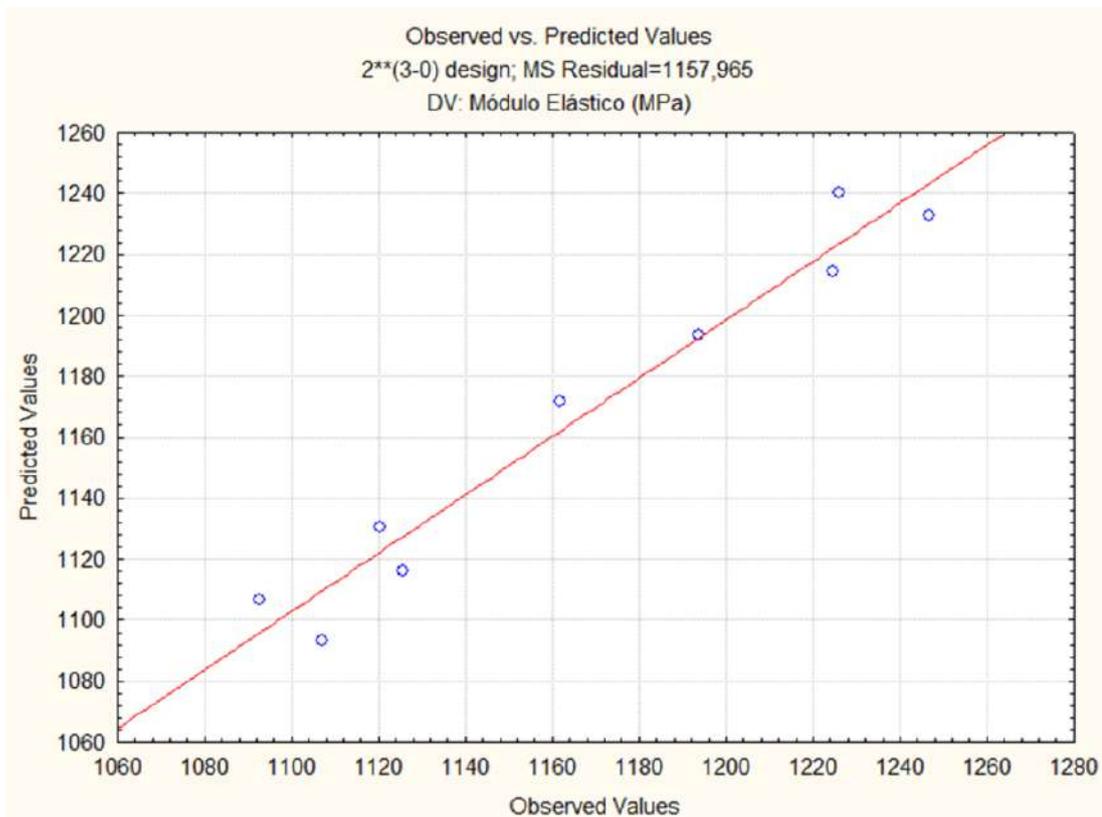


Figura 4.8: Valores Previstos x Valores Observados – Módulo Elástico.

Na Figura 4.8 observa-se que os valores previstos seguem a mesma tendência do modelo, porém são mais dispersos que as análises anteriores devido ao ajuste de 0,95933. Em adição, o efeito da curvatura é considerável sendo maior que os efeitos dos fatores teor de compatibilizante (2) e velocidade da rosca no processamento (3). Isto indica que para esta variável uma análise de composto central pode ser mais indicada. A análise de composto central utiliza limites adicionais e é capaz de detectar a contribuição das combinações binárias quadráticas dos fatores a serem analisados sobre a variável de resposta.

A Figura 4.9 apresenta os diagramas de contorno para a variável Módulo Elástico.

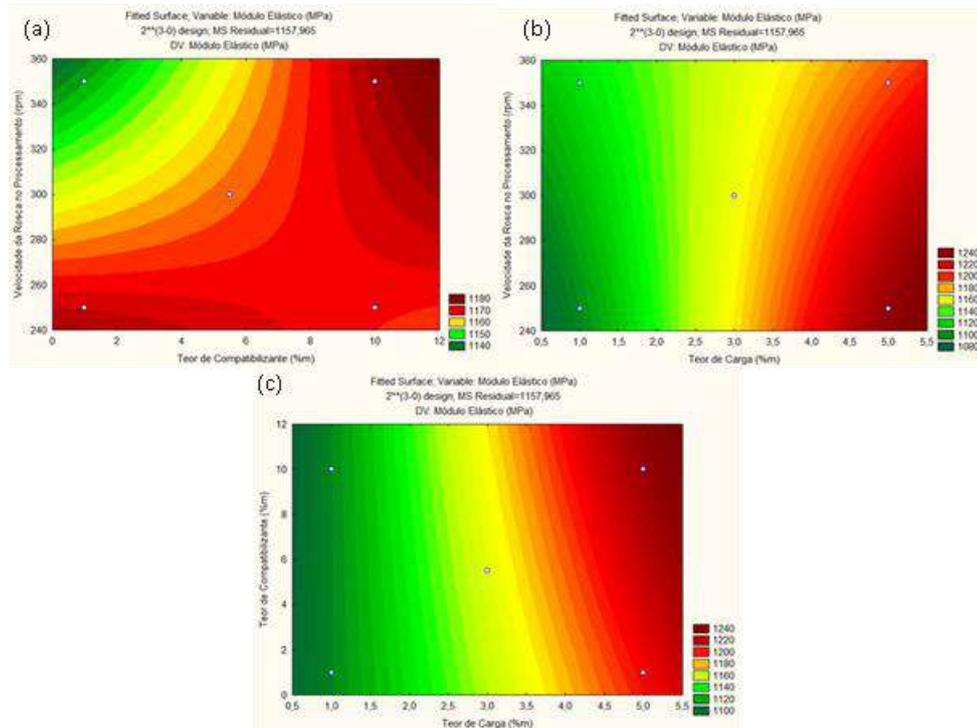


Figura 4.9: Diagramas de Contorno – Módulo Elástico.

Os diagramas de contorno indicam que:

a) Teor de compatibilizante x velocidade da rosca no processamento:

A resposta prevista varia de 1140 a 1190 MPa com variação de 50 MPa sendo menor que o desvio padrão de 98 MPa. Combinações de (a) baixas velocidades de processamento e baixos teores de compatibilizante e (b) altas velocidades de processamento maximizariam a resposta desejada. Porém a variação é menor que o desvio padrão e implica que variações do teor de compatibilizante e da velocidade de rosca não podem ser consideradas significativas na faixa utilizada.

b) Teor de nanocarga x velocidade da rosca no processamento:

A resposta prevista varia de 1080 a 1240 MPa com variação de 160 MPa sendo maior que o desvio padrão de 98 MPa. É o par de fatores com maior impacto o que é confirmado pelo diagrama de Pareto em 1 e 3 (Figura 4.9). Altas velocidades de processamento e altos teores de nanocarga maximizam a resposta desejada sendo que o teor de nanocarga tem um impacto sobre o módulo elástico muito maior que a velocidade do processamento.

c) Teor de nanocarga x teor de compatibilizante:

A resposta prevista varia de 1100 a 1240 MPa com variação de 140 MPa sendo maior que o desvio padrão de 98 MPa. Combinações de altos teores de carga e de compatibilizante maximizam a resposta desejada sendo que a variação da resposta é praticamente comandada pelo teor de nanocarga, o teor de compatibilizante em faixas de baixo teor de nanocarga não interfere no resultado da resposta.

Conclui-se que o teor de carga é a variável mais significativa sobre a resposta do módulo elástico de maneira que quanto mais alto o teor de carga, maior o módulo elástico do material. Alguns trabalhos mostram que pode não ocorrer um aumento significativo desta variável, como os casos de Lopez et al. (2003) e Rodriguez et al. (2007) que apresentam resultados dentro do desvio padrão de seus materiais puros. Autores como Ton, M. et al. (2004); Svoboda, P. et al. (2002); Liu, X. et al. (2001) e Paz, R. A. et al. (2013) atribuíram este aumento do módulo elástico com um maior grau de intercalação das cadeias do polímero entre as camadas da argila e, por consequência, aumentando a rigidez do sistema. Este resultado corrobora a tendência observada neste estudo.

4.1.4 RESISTÊNCIA AO IMPACTO

Os ensaios de resistência ao impacto medem a resistência à falha de um material a uma força aplicada abruptamente como uma colisão, queda ou impacto instantâneo (CALLISTER, 2007). O teste determina a energia de impacto ou a energia envolvida antes da fratura. Os resultados da análise instrumental encontram-se na Tabela 4.7.

Tabela 4.7: Resumo da Análise Instrumental – Resistência ao Impacto.

Composição	Teor de Carga (%m)	Teor de Compatibilizante (%m)	Velocidade da Rosca no Processamento (rpm)	Resistência ao Impacto (J/m)	Resistência ao Impacto (KJ/m ²)	Energia de Propagação da Trinca (J)
PP0		BRANCO		131,9 ± 9,3	13,0 ± 0,9	0,10 ± 0,04
PP1	5	10	350	59,8 ± 5,1	5,7 ± 0,5	0,03 ± 0,01
PP2	5	10	250	63,5 ± 7,2	6,3 ± 0,7	0,04 ± 0,02
PP3	5	1	350	94,2 ± 8,6	9,3 ± 0,8	0,06 ± 0,02
PP4	1	10	350	79,1 ± 8,8	7,8 ± 0,9	0,03 ± 0,02
PP5	1	1	350	134,0 ± 6,8	13,2 ± 0,7	0,12 ± 0,04
PP6	1	10	250	94,2 ± 8,5	8,9 ± 0,9	0,03 ± 0,03
PP7	5	1	250	92,2 ± 6,7	9,1 ± 0,7	0,08 ± 0,02
PP8	1	1	250	131,5 ± 2,9	13,0 ± 0,3	0,06 ± 0,04
PP9	3	5,5	300	86,9 ± 7,1	8,6 ± 0,7	0,04 ± 0,02

As análises seguintes são feitas por unidade de área, ou seja, em KJ/m². Observa-se que em todas as composições onde o teor de nanocarga utilizado foi superior a 3% houve uma queda na resistência ao impacto, o que é já é relatado na literatura, visto que a incorporação de carga mineral tende a aumentar a rigidez do produto final, diminuindo, assim, sua propriedade de absorção de energia. Além disso, com exceção das composições PP5 e PP8, todas as outras composições têm variações maiores que o desvio padrão do branco. Destas composições, a composição PP1 teve o maior decréscimo na propriedade sendo em torno de 44% do valor do branco. Tal comportamento provavelmente está relacionado à menor velocidade de mistura (menores taxas e tensões de cisalhamento no sistema), dificultando a desagregação da carga na massa fundida, ou seja, não favorecendo a dispersão adequada da carga na massa fundida. As composições PP5 e PP8 obtiveram valores semelhantes ao branco o que mostra que, neste trabalho, foi possível obter um nanocompósito sem que houvesse a perda da resistência ao impacto. Observa-se que nas condições de preparação dos compósitos PP5 e PP8 foi incorporado o menor teor de carga e de compatibilizante e, independente da velocidade de mistura aplicada, conseguiu-se uma boa dispersão da carga na matriz.

Também se pode observar que a composição PP5 teve um valor de energia de propagação de trinca maior que a do branco, indicando uma maior resistência à propagação da fratura. Deve-se ressaltar que estas composições são as que apresentam os menores teores de carga e compatibilizante (1% para ambos) e processadas, respectivamente, nas velocidades de 350 e 250. Estes resultados indicam que maiores teores de carga e/ou de agente compatibilizante não levam a uma boa dispersão da carga na matriz. Os aglomerados, provavelmente presentes, atuam como concentradores de tensão, diminuindo a resistência ao impacto. Na composição processada na maior velocidade, a maior taxa de cisalhamento aplicada deve ter favorecido a dispersão da carga na matriz, resultando em aumento da resistência à propagação de trinca.

De um modo geral, é possível observar que os compósitos PP5 e PP8 apresentaram um balanço mais adequado entre rigidez e resistência ao impacto, ideal para materiais com aplicação na indústria automotiva. Os resultados da análise estatística encontram-se na Tabela 4.8.

**Tabela 4.8: Efeitos Estimados; Variável: Resistência ao Impacto (KJ/m²) ; R²=0,99928 ; Ajuste=0,99426
Planejamento Fatorial com 2 Níveis e 3 Fatores; MS Residual=0,0385031.**

Fator	Efeito	Erro Padrão	t(1)	p-valor	Limite 95%-	Limite 95%+
Média	9,13188	0,069375	131,631	0,004836	8,25038	10,01337
Curvatura	-1,16375	0,416250	-2,796	0,218679	-6,45271	4,12521
(1)Teor de Carga (%m)	-3,14875	0,138750	-22,694	0,028035	-4,91174	-1,38576
(2)Teor de Compatibilizante (%m)	-3,97125	0,138750	-28,622	0,022234	-5,73424	-2,20826
(3)Velocidade da rosca no processamento (rpm)	-0,31375	0,138750	-2,261	0,265072	-2,07674	1,44924
1 e 2	0,76125	0,138750	5,486	0,114774	-1,00174	2,52424
1 e 3	0,12375	0,138750	0,892	0,536339	-1,63924	1,88674
2 e 3	-0,54375	0,138750	-3,919	0,159054	-2,30674	1,21924

Continuação	Coefficiente	Erro Padrão do Coeficiente	Limite 95%-	Limite 95%+
Média	9,13188	0,069375	8,250	10,013368
Curvatura	-0,58188	0,208125	-3,226	2,062604
(1)Teor de Carga (%m)	-1,57438	0,069375	-2,456	-0,692882
(2)Teor de Compatibilizante (%m)	-1,98563	0,069375	-2,867	-1,104132
(3)Velocidade da rosca no processamento (rpm)	-0,15688	0,069375	-1,038	0,724618
1 e 2	0,38063	0,069375	-0,501	1,262118
1 e 3	0,06187	0,069375	-0,820	0,943368
2 e 3	-0,27188	0,069375	-1,153	0,609618

Foram obtidos R²=0,99928 e ajuste=0,99426. Os resultados variam entre 5,7 e 13,2 KJ/m² e o maior desvio padrão da análise é de ± 0,9 KJ/m² e é o desvio considerado padrão para todos os valores (valores na Tabela 4.7) Os fatores teor de compatibilizante (2) e velocidade da rosca no processamento (3) foram os mais significativos ambos com efeito negativo sobre a resistência ao impacto. Nenhuma das combinações nem a curvatura foram consideradas significativas.

A Figura 4.10 apresenta o diagrama de Pareto da variável Resistência ao Impacto.

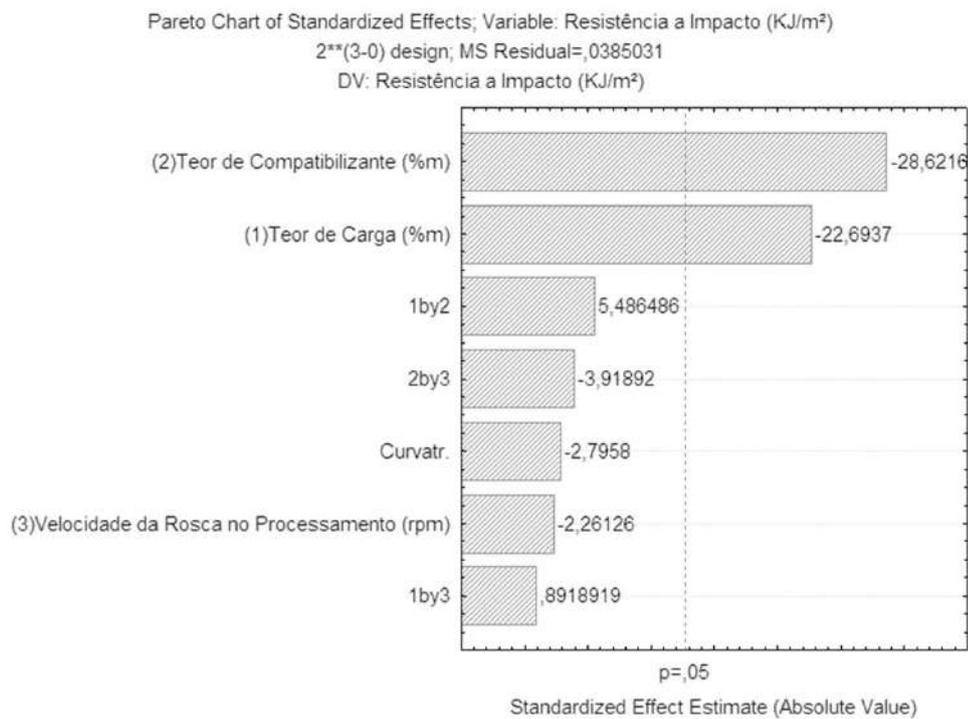


Figura 4.10: Diagrama de Pareto – Resistência ao Impacto.

Pelo diagrama de Pareto pode-se afirmar que as variáveis significativas são o teor de compatibilizante (2) e o teor de carga (1). Ambas as variáveis agem de maneira inversa em relação à resposta. A curvatura não é significante neste caso, assim como o teor de carga e suas combinações com outros fatores, o que confirma que o modelo com apenas termos lineares pode ser utilizado para analisar esta resposta.

A Figura 4.11 mostra os valores previstos e observados para a variável Resistência ao Impacto.

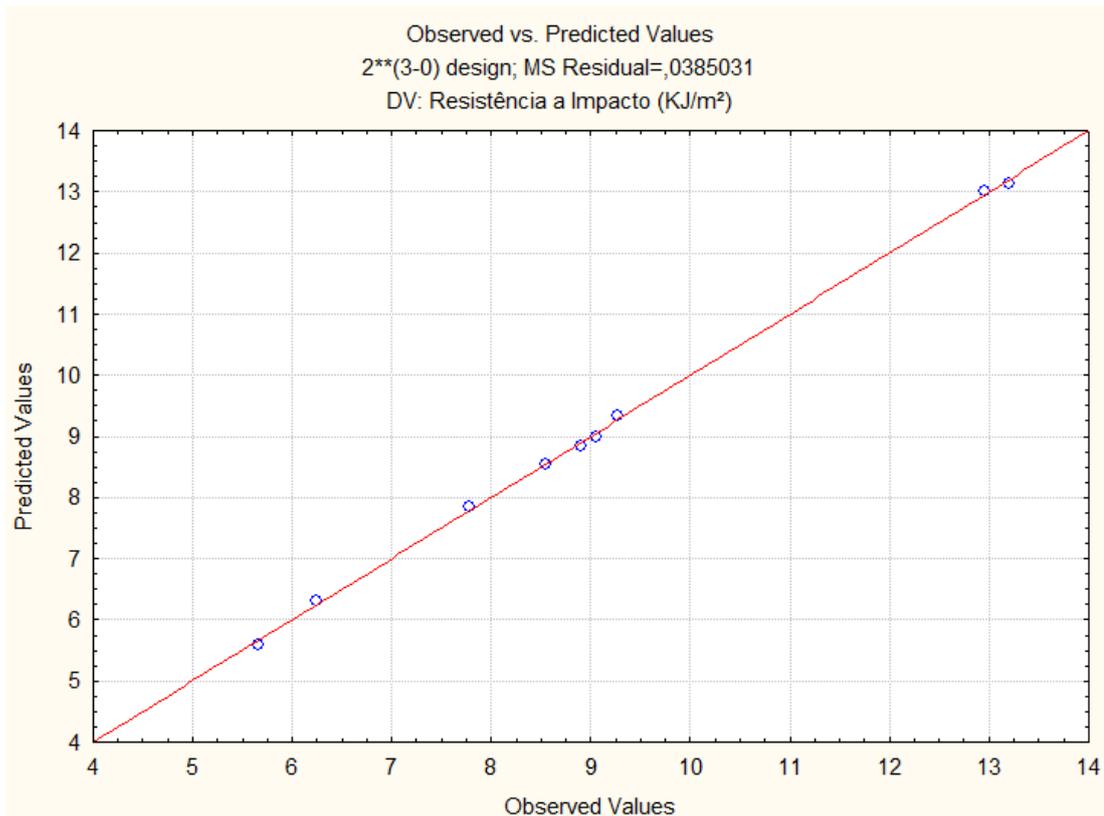


Figura 4.11: Valores Previstos x Valores Observados – Resistência ao Impacto.

Observa-se que os valores previstos estão de acordo com os valores experimentais, o que indica que o modelo consegue prever bem esta resposta de acordo com o ajuste 0,99426 encontrado.

A Figura 4.12 apresenta os diagramas de contorno da para a variável Resistência ao Impacto.

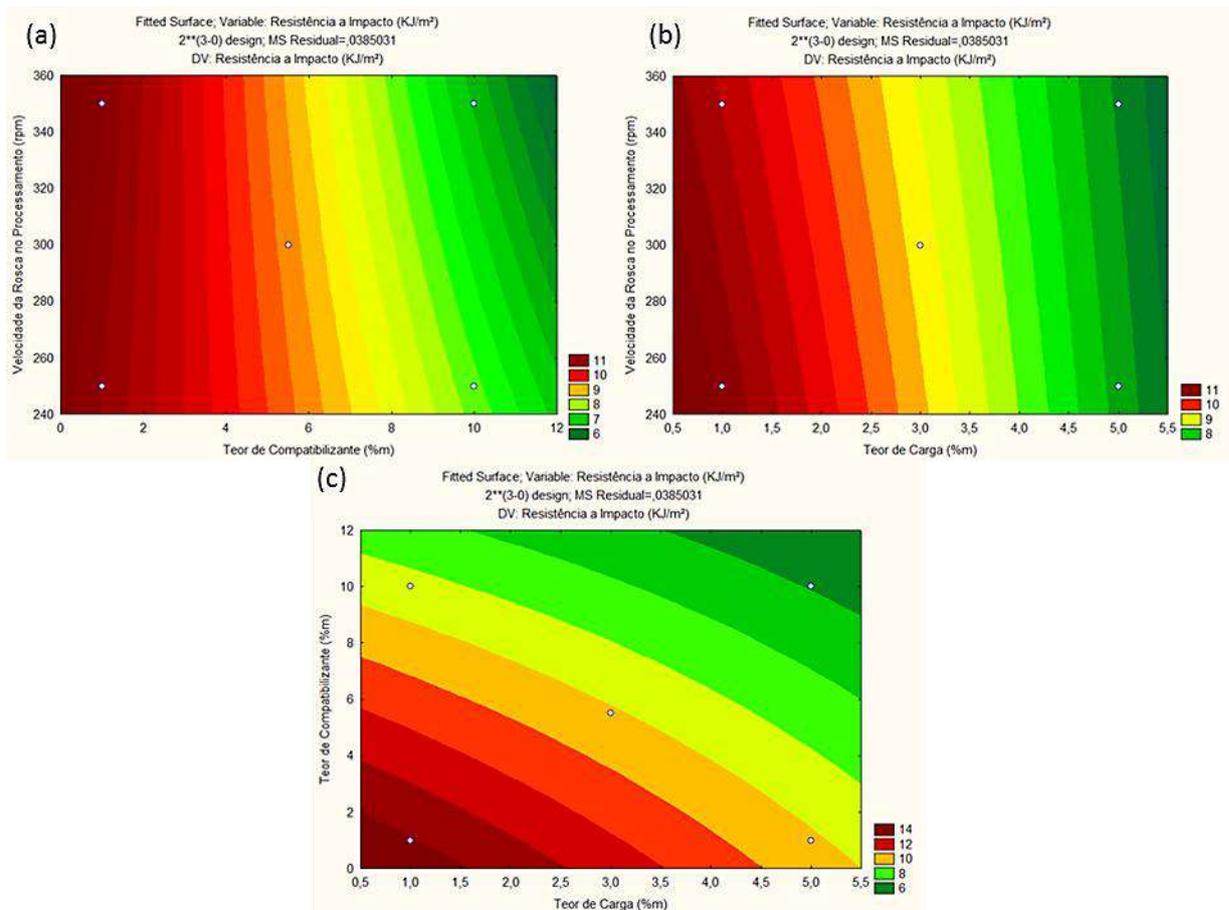


Figura 4.12: Diagramas de Contorno – Resistência ao Impacto.

Os diagramas de contorno indicam que:

a) Teor de compatibilizante x velocidade da rosca no processamento:

A resposta prevista varia de 6 a 11 KJ/m² com variação de 5 KJ/m² e desvio padrão de 0,9 KJ/m². Baixos teores de compatibilizante maximizam a resposta desejada. Nota-se que a velocidade da rosca praticamente não tem efeito frente ao teor de compatibilizante, em concordância com o diagrama de Pareto (Figura 4.10).

b) Teor de nanocarga x velocidade da rosca no processamento:

A resposta prevista varia de 9 a 11 KJ/m² com variação de 2 KJ/m² e desvio padrão de 0,9 KJ/m². Baixos teores de nanocarga maximizam a resposta desejada. Assim como em (a), nota-se que a velocidade da rosca praticamente não tem efeito frente ao teor de nanocarga.

c) Teor de nanocarga x teor de compatibilizante:

A resposta prevista varia de 6 a 14 KJ/m² com variação de 8 KJ/m² e desvio padrão de 0,9 KJ/m². Combinações de baixos teores de carga e de compatibilizante maximizam a resposta desejada. Também é possível observar que a variação da

resposta é mais significativa no eixo do teor de compatibilizante conforme o diagrama de Pareto (Figura 4.10).

É observado que os teores de carga e de compatibilizantes são as variáveis de mais impacto sobre a resistência ao impacto, agindo de maneira inversa em ambos os casos. Como já mencionado, nos casos onde o teor de nanocarga e de compatibilizante é baixo, há uma redução menor ou até mesmo um ligeiro aumento da resistência ao impacto e que nestes casos a variação de 250 para 350 rpm na velocidade da rosca não teve efeito sobre o resultado. Contudo, como a resistência ao impacto nestes casos é semelhante a do polímero puro pode-se afirmar que houve uma dispersão eficiente da carga na matriz polimérica e que ambas as faixas de velocidade são suficientes para uma boa dispersão da nanocarga e do compatibilizante quando seus teores são iguais ou inferiores a 1%. Paz, R. A. et al. (2013) utilizaram um teor de carga de 3% o que resultou em uma queda de 15% da resistência ao impacto de seu nanocompósito devido ao aumento da rigidez do material. Tal comportamento também foi observado nos sistemas analisados.

4.1.5 GRAU DE CRISTALINIDADE:

A cristalinidade se relaciona ao grau de organização das cadeias poliméricas e mede a proporção do material que se encontra organizado em uma fase cristalina. O polipropileno possui uma cadeia semi-cristalina e o seu grau de cristalinidade varia de acordo com sua taticidade. O grau de cristalinidade tem relação com várias outras propriedades, dentre elas a temperatura de fusão cristalina (T_m), transição vítrea (T_g), resistência ao impacto e tração, dentre outras (MAIER, 1998).

Os resultados da análise instrumental encontram-se na Tabela 4.9.

Tabela 4.9: Resumo da Análise Instrumental – Cristalinidade.

Composição	Teor de Carga (%m)	Teor de Compatibilizante (%m)	Velocidade da Rosca no Processamento (rpm)	Cristalinidade (%)
PP0		BRANCO		39
PP1	5	10	350	33
PP2	5	10	250	32
PP3	5	1	350	34
PP4	1	10	350	35
PP5	1	1	350	34
PP6	1	10	250	33
PP7	5	1	250	31
PP8	1	1	250	33
PP9	3	5,5	300	32

É possível observar que os valores de cristalinidade das composições são muito similares entre si o que significa que em termos práticos não há diferença entre as cristalinidades destas composições. Como era de se esperar a cristalinidade dos nanocompósitos é levemente menor que a do polímero puro porque a nanocarga interfere na orientação das regiões cristalinas do PP.

Tabela 4.10: Efeitos Estimados; Variável: Cristalinidade (%); $R^2=0,99957$; Ajuste= $0,99654$ Planejamento Fatorial com 2 Níveis e 3 Fatores; MS Residual= 005 .

Fator	Efeito	Erro Padrão	t(1)	p-valor	Limite 95%-	Limite 95%+
Média	33,15000	0,025000	1326,000	0,000480	32,83234	33,46766
Curvatura	-2,70000	0,150000	-18,000	0,035331	-4,60593	-0,79407
(1)Teor de Carga (%m)	-1,15000	0,050000	-23,000	0,027662	-1,78531	-0,51469
(2)Teor de Compatibilizante (%m)	0,60000	0,050000	12,000	0,052929	-0,03531	1,23531
(3)Velocidade da rosca no processamento (rpm)	1,50000	0,050000	30,000	0,021213	0,86469	2,13531
1 e 3	0,35000	0,050000	7,000	0,090334	-0,28531	0,98531
2 e 3	0,10000	0,050000	2,000	0,295167	-0,53531	0,73531
1,2 e 3	-0,95000	0,050000	-19,000	0,033475	-1,58531	-0,31469

Continuação	Coefficiente	Erro Padrão do Coeficiente	Limite 95%-	Limite 95%+
Média	33,15000	0,025000	32,832	33,467655
Curvatura	-1,35000	0,075000	-2,303	-0,397035
(1)Teor de Carga (%m)	-0,57500	0,025000	-0,893	-0,257345
(2)Teor de Compatibilizante (%m)	0,30000	0,025000	-0,018	0,617655
(3)Velocidade da rosca no processamento (rpm)	0,75000	0,025000	0,432	1,067655
1 e 3	0,17500	0,025000	-0,143	0,492655
2 e 3	0,05000	0,025000	-0,268	0,367655
1,2 e 3	-0,47500	0,025000	-0,793	-0,157345

Na Tabela 4.10 foram obtidos $R^2=0,99993$ e ajuste= $0,99940$. Primeiramente, deve-se observar que, nesta resposta, o efeito da curvatura é significativo, o que significa que essa variável não é bem prevista pelo modelo utilizado. Dos fatores analisados todos exceto o teor de compatibilizante (2), as combinações binárias contendo a velocidade de processamento (1 e 3) e

(2 e 3) foram significantes sobre a cristalinidade. A Figura 4.13 apresenta o diagrama de Pareto da variável Grau de Cristalinidade.

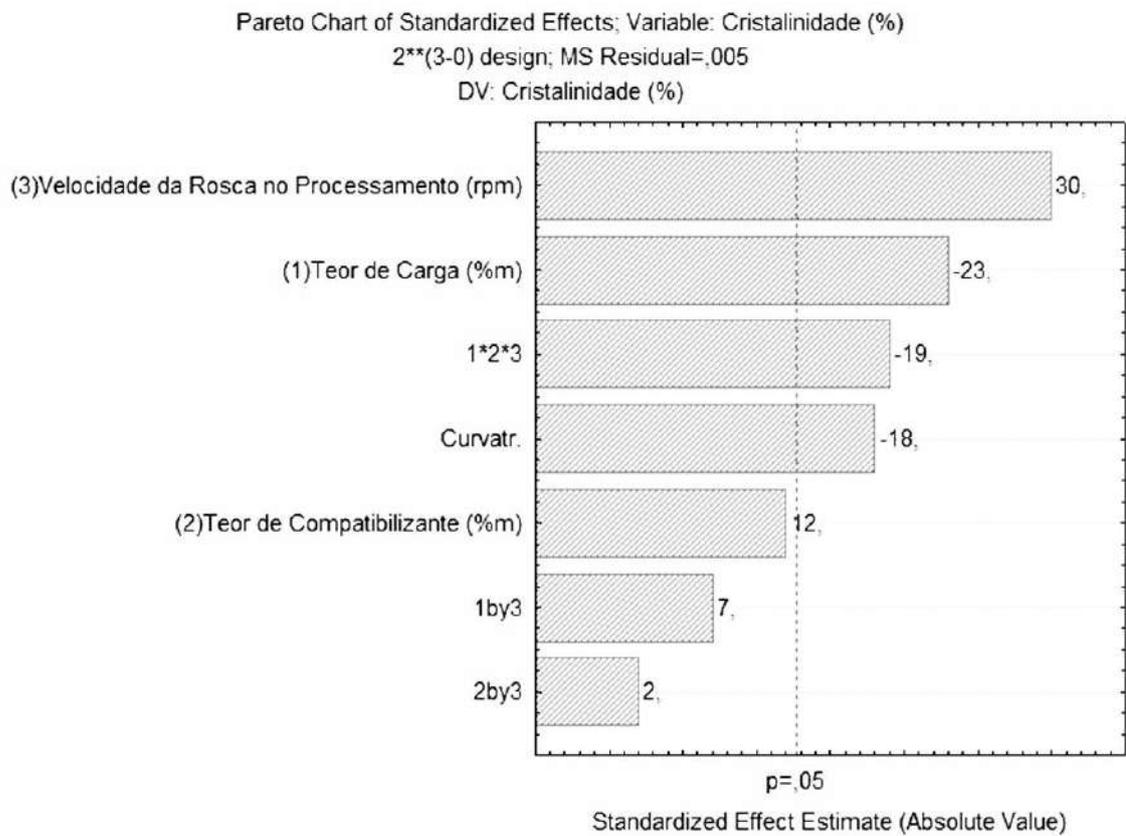


Figura 4.13: Diagrama de Pareto – Grau de Cristalinidade.

Pelo diagrama de Pareto pode-se afirmar que as variáveis significantes são a velocidade da rosca no processamento (3) com efeito direto. O teor de carga (1), a combinação ternária dos fatores (1, 2 e 3) e a curvatura, todos com efeito inverso. O teor de compatibilizante (1) parece não ser significativo sobre o Grau Cristalinidade.

A Figura 4.14 mostra os valores previstos e observados para a variável Grau de Cristalinidade.

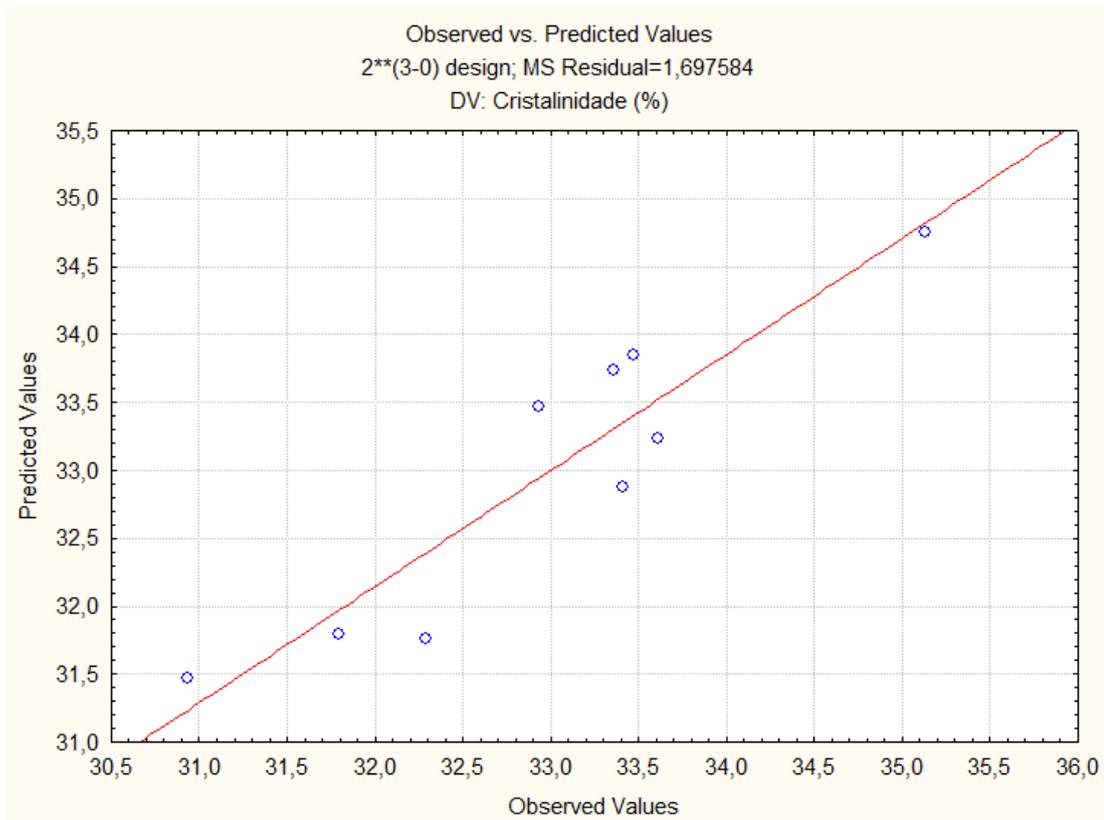


Figura 4.14: Valores Previstos X Valores Observados – Grau de Cristalinidade.

Na Figura 4.14 é possível observar que há um erro entre os valores previstos e os valores experimentais mesmo com o ajuste de 0,99654. Conforme o diagrama de Pareto (Figura 4.13) curvatura é significativa neste caso e o modelo, que utiliza apenas combinações lineares, não seria capaz de prever com precisão o comportamento do grau de cristalinidade.

A Figura 4.15 apresenta os diagramas de contorno da para a variável Grau de Cristalinidade.

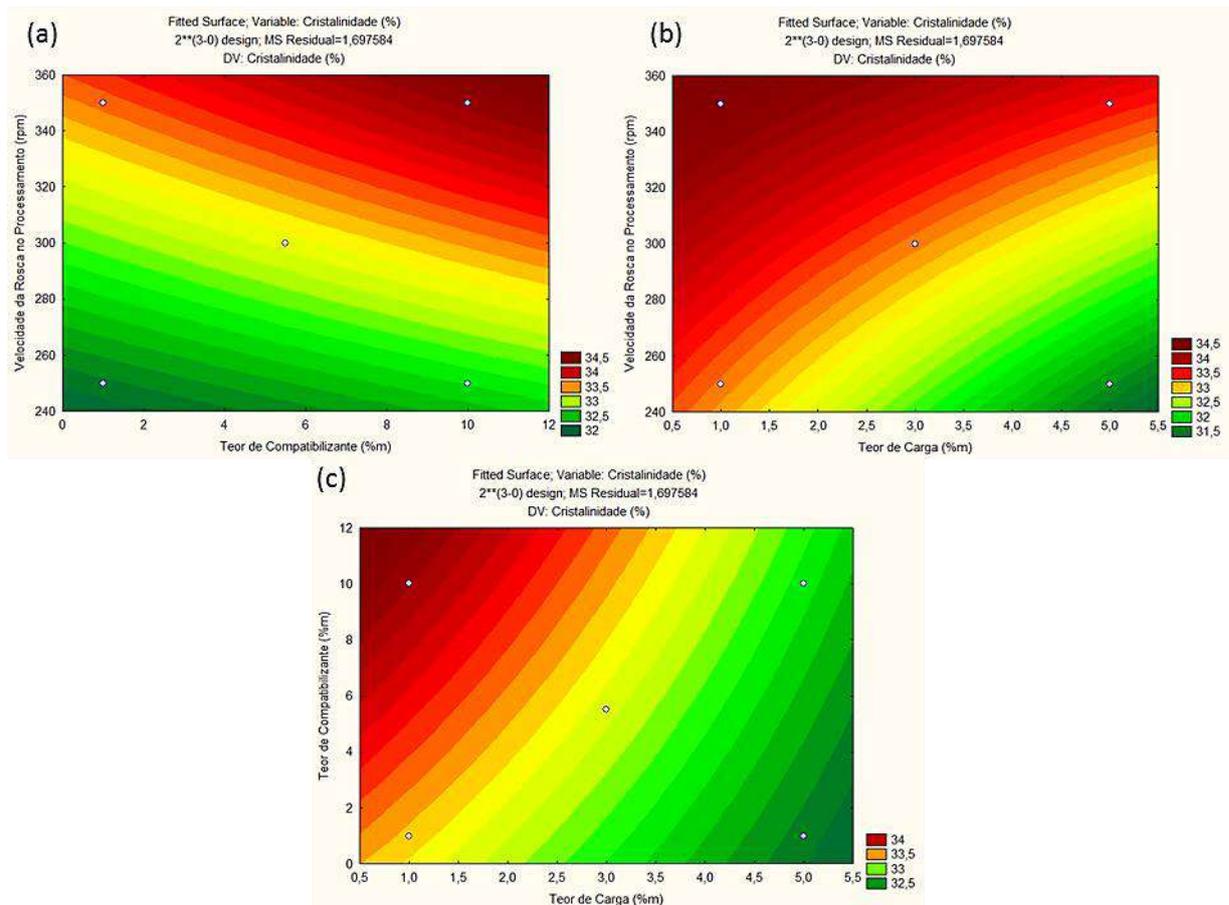


Figura 4.15: Diagramas de Contorno – Grau de Cristalinidade.

Neste caso a análise dos diagramas de contorno indicam as seguintes tendências:

a) Teor de compatibilizante x velocidade da rosca no processamento:

A resposta prevista varia de 32 a 34,5%. Combinações de altas velocidades de processamento e altos teores de compatibilizante maximizam a resposta desejada. Neste caso pode-se notar que a velocidade de processamento tem um efeito maior que o teor de compatibilizante, em concordância com o diagrama de Pareto (Figura 4.13).

b) Teor de nanocarga x velocidade da rosca no processamento:

A resposta prevista varia de 32,5 a 34%. Altas velocidades de processamento e baixos teores de nanocarga maximizam a resposta desejada. O modelo prevê que ambas as variáveis, neste caso, tem efeitos significativos, já que a variação de qualquer uma delas gera uma variação sensível no grau de cristalinidade.

c) Teor de nanocarga x teor de compatibilizante:

A resposta prevista varia de 32,5 a 34%. Combinações de baixos teores de carga e altos teores de compatibilizante maximizam a resposta desejada. Tal comportamento

indica que, nestas condições, materiais mais rígidos e de menor resistência ao impacto tendem a serem obtidos, como já analisado anteriormente. Como no caso anterior, o modelo também prevê que ambas as variáveis tem efeitos significativos (Figura 4.13).

4.1.6 ÍNDICE DE FLUIDEZ:

O índice de fluidez (ou MFI – *Melt flow index*) mede a facilidade de escoamento de um polímero termoplástico quando fundido. É definido pela massa do polímero que escoar por um capilar sob determinada pressão gerada por um peso. O índice de fluidez tem relação com a massa molecular média do polímero e a sua viscosidade. É uma propriedade importante a fim de determinar os parâmetros operacionais ótimos dos equipamentos industriais de extrusão e injeção.

Os resultados da análise instrumental encontram-se na Tabela 4.11.

Tabela 4.11: Resumo da Análise Instrumental –Índice de Fluidez.

Composição	Teor de Carga (%m)	Teor de Compatibilizante (%m)	Velocidade da Rosca no Processamento (rpm)	MFI (g/10min)
PP0		BRANCO		5,96 ± 0,38
PP1	5	10	350	4,56 ± 0,46
PP2	5	10	250	5,10 ± 0,20
PP3	5	1	350	4,64 ± 0,46
PP4	1	10	350	8,30 ± 0,20
PP5	1	1	350	5,20 ± 0,33
PP6	1	10	250	6,32 ± 0,33
PP7	5	1	250	4,80 ± 0,28
PP8	1	1	250	5,50 ± 0,20
PP9	3	5,5	300	5,12 ± 0,44

Observa-se que os valores de MFI das composições variam entre 4,56 e 8,3, em relação ao branco, cujo valor de MFI é de 5,96. O desvio padrão adotado para esta análise é de 0,46 g/10min. Nota-se que as composições contendo um teor de 5% de carga foram as que tiveram uma maior redução no índice de fluidez, o que era de se esperar, pois a carga aumenta a viscosidade da massa fundida. Também nota-se um valor máximo de MFI na composição PP4 que pode ser atribuído pelo alto teor de compatibilizante combinado a uma alta velocidade de processamento e pouca quantidade de carga, levando a uma boa dispersão e distribuição da carga na matriz de PP. Em outras palavras, como o compatibilizante é muito mais fluído que a matriz, com MFI em torno de 110 g/10min, é possível que, com essa velocidade de rotação, a

mistura tenha sido mais eficiente na dispersão do compatibilizante, tornando visível seu efeito no nanocompósito formado.

Os resultados da análise instrumental encontram-se na Tabela 4.12.

**Tabela 4.12: Efeitos Estimados; Variável: Índice de Fluidez - MFI (g/10min) ; $R^2=0,98911$; Ajuste= $0,91285$
Planejamento Fatorial com 2 Níveis e 3 Fatores; MS Residual= $0,12005$.**

Fator	Efeito	Erro Padrão	t(1)	p-valor	Limite 95%-	Limite 95%+
Média	5,55250	0,122500	45,327	0,014043	3,99599	7,10901
Curvatura	-0,86500	0,735000	-1,177	0,448388	-10,20406	8,47406
(1)Teor de Carga (%m)	-1,55500	0,245000	-6,347	0,099486	-4,66802	1,55802
(2)Teor de Compatibilizante (%m)	1,03500	0,245000	4,224	0,147974	-2,07802	4,14802
1 e 2	-0,92500	0,245000	-3,776	0,164833	-4,03802	2,18802
1 e 3	-0,59500	0,245000	-2,429	0,248668	-3,70802	2,51802
2 e 3	0,47500	0,245000	1,939	0,303158	-2,63802	3,58802
1,2 e 3	-0,66500	0,245000	-2,714	0,224721	-3,77802	2,44802

Continuação	Coefficiente	Erro Padrão do Coeficiente	Limite 95%-	Limite 95%+
Média	5,55250	0,122500	3,996	7,109010
Curvatura	-0,43250	0,367500	-5,102	4,237030
(1)Teor de Carga (%m)	-0,77750	0,122500	-2,334	0,779010
(2)Teor de Compatibilizante (%m)	0,51750	0,122500	-1,039	2,074010
1 e 2	-0,46250	0,122500	-2,019	1,094010
1 e 3	-0,29750	0,122500	-1,854	1,259010
2 e 3	0,23750	0,122500	-1,319	1,794010
1,2 e 3	-0,33250	0,122500	-1,889	1,224010

Foram obtidos $R^2=0,98911$ e ajuste=0. Aparentemente nenhum dos fatores atingiu um p-valor menor que 0,05 para ser levada em consideração. Além disso, o fator velocidade da rosca no processamento (3) foi ignorado já que seu efeito era tão pequeno que o modelo gerado não conseguia ajustar os pontos experimentais. Neste caso, a análise não pode afirmar a significância de nenhum dos fatores e combinações sobre o índice de fluidez (MFI).

A Figura 4.16 apresenta o diagrama de Pareto da variável Índice de Fluidez.

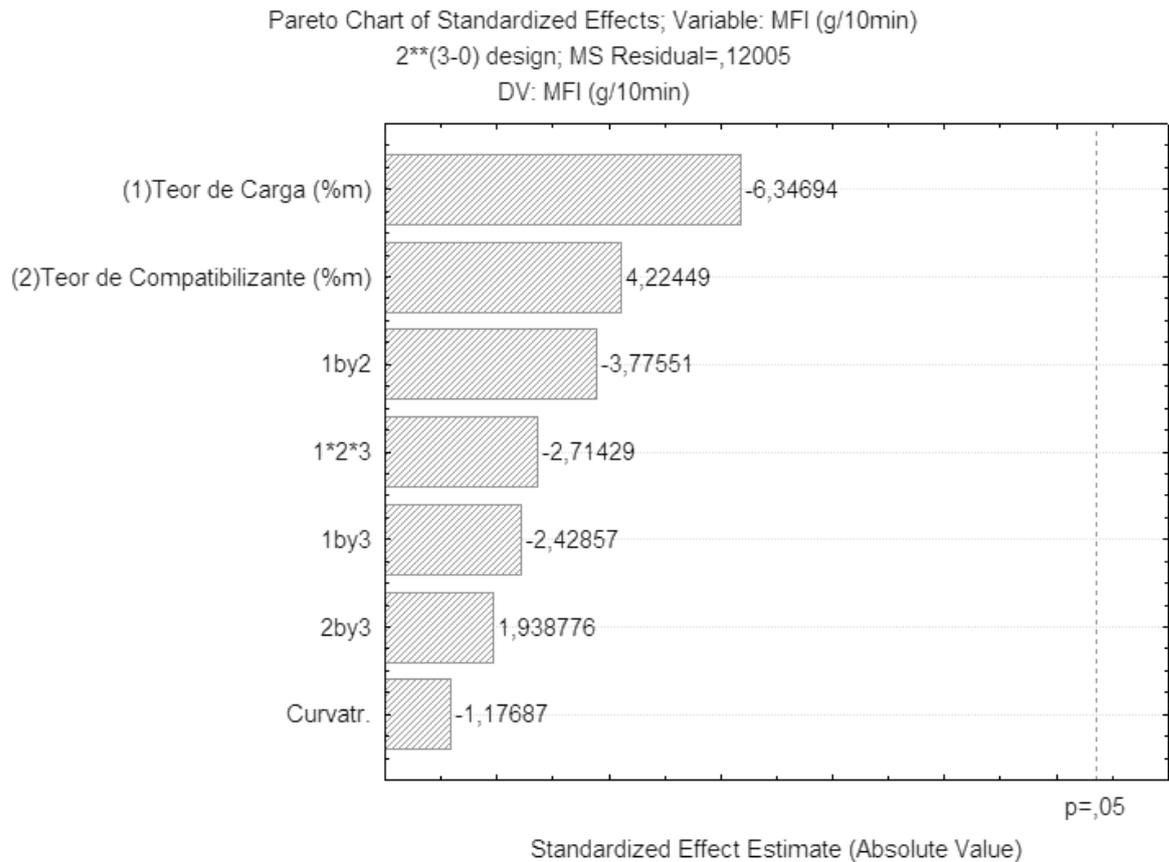


Figura 4.16: Diagrama de Pareto – Índice de Fluidez.

Pelo diagrama de Pareto não é possível determinar a significância de nenhuma das variáveis. Devido a isto analisaremos apenas as tendências para esta variável de acordo com a análise estatística. O teor de carga (1) tem efeito inverso e quanto maior menor o MFI. O teor de compatibilizante tem efeito direto. A velocidade da rosca no processamento foi ignorada no modelo já que seu efeito era desprezível e tornava a análise inconsistente.

A Figura 4.17 apresenta os diagramas de contorno da para a variável Índice de Fluidez.

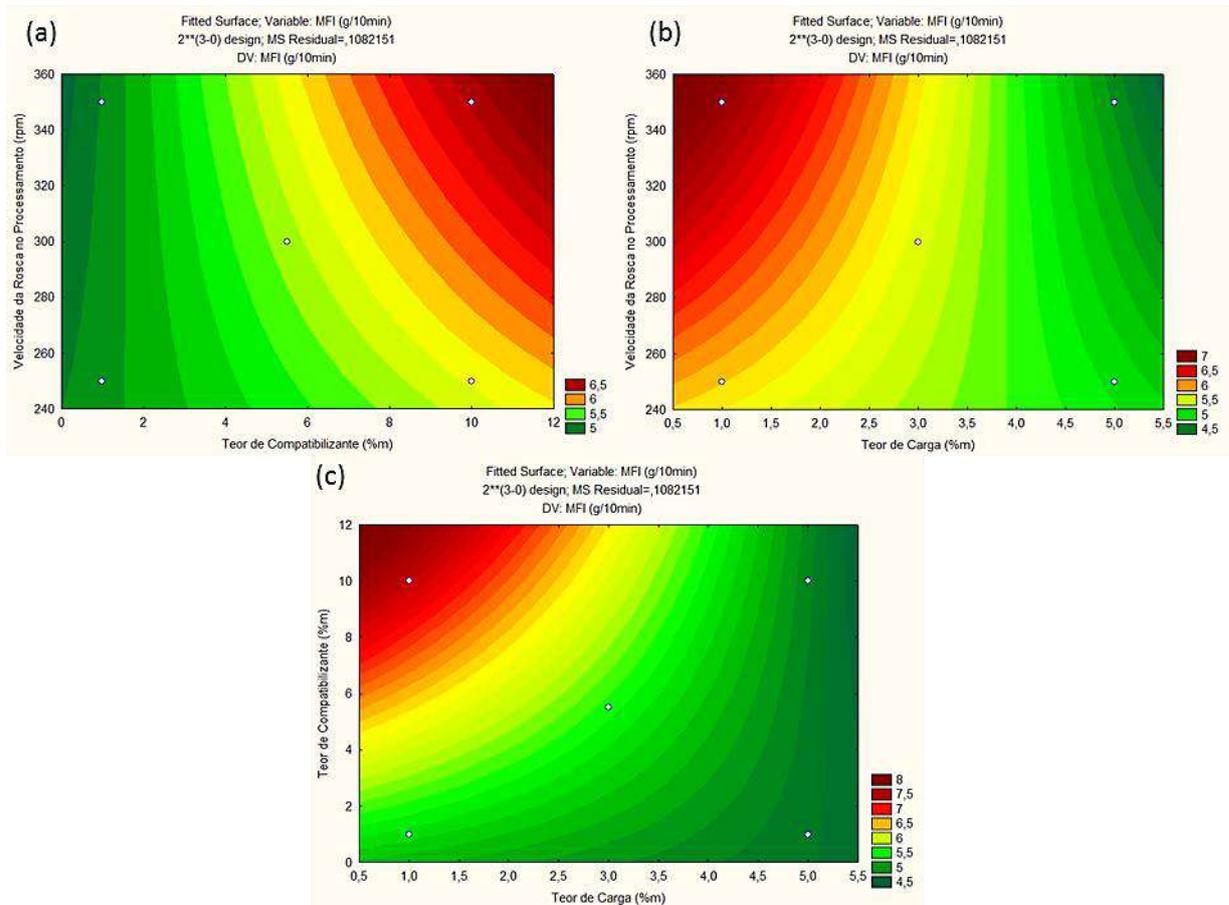


Figura 4.17: Diagramas de Contorno – Índice de Fluidez.

Os diagramas de contorno indicam que:

a) Teor de compatibilizante x velocidade da rosca no processamento:

A resposta prevista varia de 5 a 6,5 g/10min variando de 1,5 g/10min sendo maior que o desvio padrão de 0,46 g/10min. Combinações de altas velocidades de processamento e altos teores de compatibilizante maximizam a resposta desejada. Também é possível ver que o efeito da velocidade de processamento só é notado quando o teor de carga é maior que 8%. Variações apenas destes dois fatores mantem o índice de fluidez próximo aos valores operacionais dos equipamentos, que é da faixa de 6 g/10min.

b) Teor de nanocarga x velocidade da rosca no processamento:

A resposta prevista varia de 4,5 a 7,0 g/10min variando de 2,5 g/10min sendo maior que o desvio padrão de 0,46 g/10min. Altas velocidades de processamento e baixos teores de nanocarga maximizam a resposta desejada. Nota-se que a velocidade de

processamento tem efeitos contrários para 1% e 5% do teor de carga e tem um efeito maior quando o teor de carga é próximo de 1%.

c) Teor de nanocarga x teor de compatibilizante:

A resposta prevista varia de 4,5 a 8,0 g/10min variando de 3,5 g/10min sendo maior que o desvio padrão de 0,46 g/10min. Combinações de baixos teores de carga e altos teores de compatibilizante maximizam a resposta desejada.

Como já mencionado, a fluidez do compatibilizante, associada às altas taxas de cisalhamento e baixos teores de carga favorecem o decréscimo da viscosidade (aumento da fluidez) do produto final.

Indicações da análise estatística confirmam o que foi observado diretamente na Tabela 16 onde as variáveis mais importantes seriam a nanocarga e o teor de compatibilizante. Contudo, não é possível realmente afirmar isto visto que a análise estatística não encontrou significância em nenhum dos fatores analisados. B. Kouini e A. Serier (2012) relatam que, assim como o presente trabalho, há um decréscimo drástico dos valores de MFI em blendas de PP com poliamida 66, uma nanoargila e um agente compatibilizante quando utilizado o teor de 5% de nanocarga. Neste trabalho, os autores relacionam esse comportamento à interação entre o grupo amina, que é o agente modificador da nanocarga, e o grupamento maleico do compatibilizante, reduzindo a mobilidade das cadeias e reduzindo o MFI. O mesmo fenômeno pode explicar a redução do MFI nas composições PP3 (MFI=4,64 g/10min) e PP7 (MFI=4,80 g/10min) deste trabalho.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS:

4.2.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

A tabela 4.13 apresenta os resultados obtidos da análise de TGA.

Tabela 4.13: Resultados das Análises Térmicas das Amostras.

Composição f(nc;comp;rpm)	Resíduo (%m)	Carga Incorporada (%m)	Concentração Teórica (%m)	Desvio Absoluto	Desvio Relativo (%)
PP1(5;10;350)	1,66	2,76	5,00	-2,24	-44,7%
PP2(5;10;250)	1,71	2,85	5,00	-2,15	-43,1%
PP3(5;1;350)	1,83	3,05	5,00	-1,96	-39,1%
PP4(1;10;350)	0,11	0,18	1,00	-0,82	-82,3%
PP5(1;1;350)	0,54	0,90	1,00	-0,10	-9,8%
PP6(1;10;250)	0,45	0,75	1,00	-0,25	-24,8%
PP7(5;1;250)	2,94	4,90	5,00	-0,10	-2,0%
PP8(1;1;250)	0,60	1,00	1,00	0,00	0%
PP9(3;5,5;300)	2,36	3,94	3,00	0,94	31,3%

A Figura 4.18 mostra, para exemplificar, a curva de TGA da composição PP5.

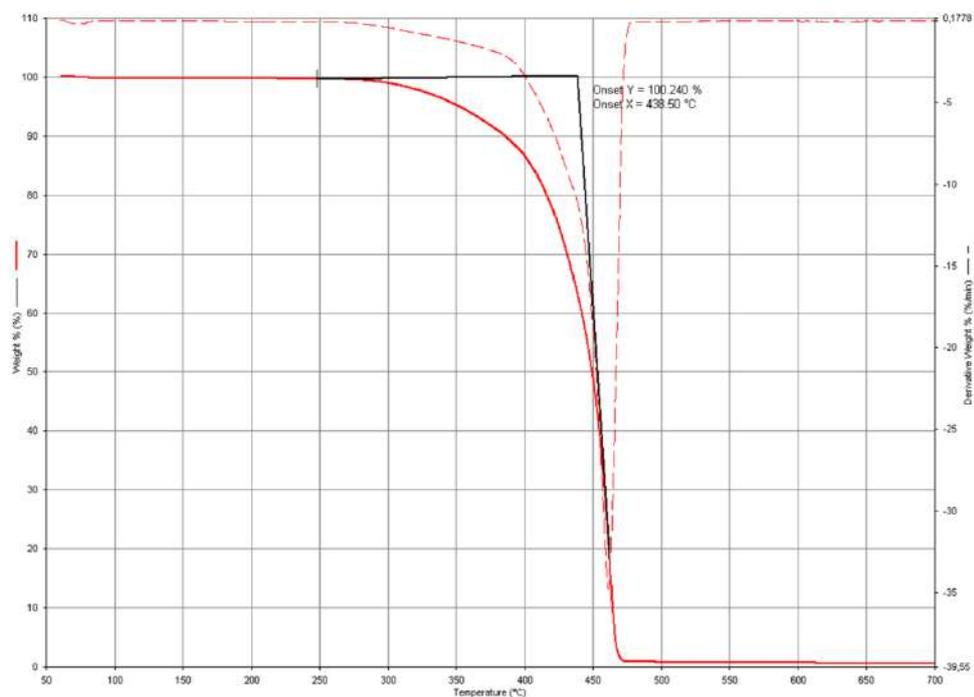


Figura 4.18: Gráfico de Análise de TGA da Composição PP5.

Pode-se observar que devido à heterogeneidade do material o resultado da análise termogravimétrica gerou resultados muito dispersos.

Os resultados, já resumidos, podem ser vistos na tabela 4.14.

Tabela 4.14: Resultados das Análises Térmicas das *Masterbatches*.

Composição	Resíduo (%m)	Carga Incorporada (%m)	Concentração Teórica (%m)
MA	3,27	5,45	9
MB	32,14	53,57	50
MC	21,16	35,27	35

Pode-se observar que os teores de carga incorporada em MB e MC estão próximos da concentração teórica e que para MA foi necessária uma pequena correção no processamento do material. É importante lembrar que a massa de amostra utilizada em um equipamento de TGA é muito pequena (em torno de 15mg), o que pode gerar grandes variações no resíduo, já que o nanocompósito é um material com certa heterogeneidade.

4.2.2 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

Os resultados do DSC podem ser vistos na Tabela 4.20 mostra os valores de entalpia e temperatura de fusão das composições analisadas.

Tabela 4.15: Resultados das Análises de DSC dos Nanocompósitos.

Composição	ΔH (J/g)	T_m (°C)	X_c (%)
PP0	80,72	168	39
PP1(5;10;350)	69,72	166	33
PP2(5;10;250)	67,49	169	32
PP3(5;1;350)	70,25	166	34
PP4(1;10;350)	73,43	166	35
PP5(1;1;350)	69,95	166	34
PP6(1;10;250)	68,83	164	33
PP7(5;1;250)	64,65	165	31
PP8(1;1;250)	69,83	166	33
PP9(3;5,5;300)	66,44	165	32

De um modo geral, as composições apresentaram propriedades térmicas similares. Apenas a composição PP2 (5% de carga; 10% de compatibilizante e menor velocidade de processamento – 250 rpm) apresentou um leve aumento da sua temperatura de fusão. Provavelmente, a menor velocidade (maior tempo de residência da massa fundida dentro da

extrusora) levou a uma melhor interação entre a carga, o agente compatibilizante e a matriz plástica.

4.2.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

Os resultados das análises de DRX da carga e dos nanocompósitos podem ser vistas nas Figura 4.19 e 4.20 respectivamente.

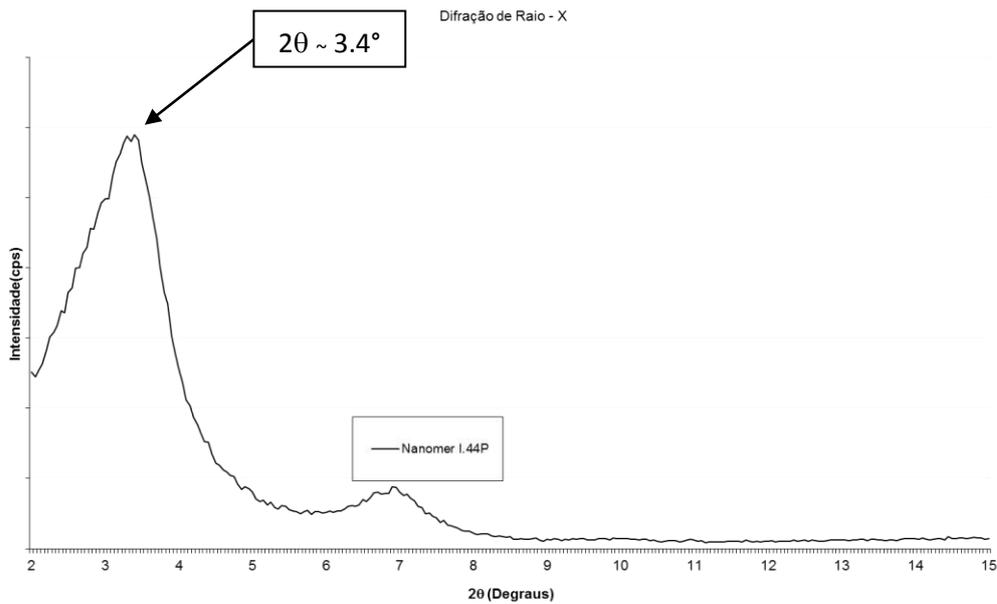


Figura 4.19: Análises de Difratometria de Raios-x da Nanocarga.

As análises dos nanocompósitos foram feitas em duplicata utilizando diferentes pontos do material a fim de avaliar se o material realmente estava bem disperso e não foi encontrada uma grande variação entre as réplicas.

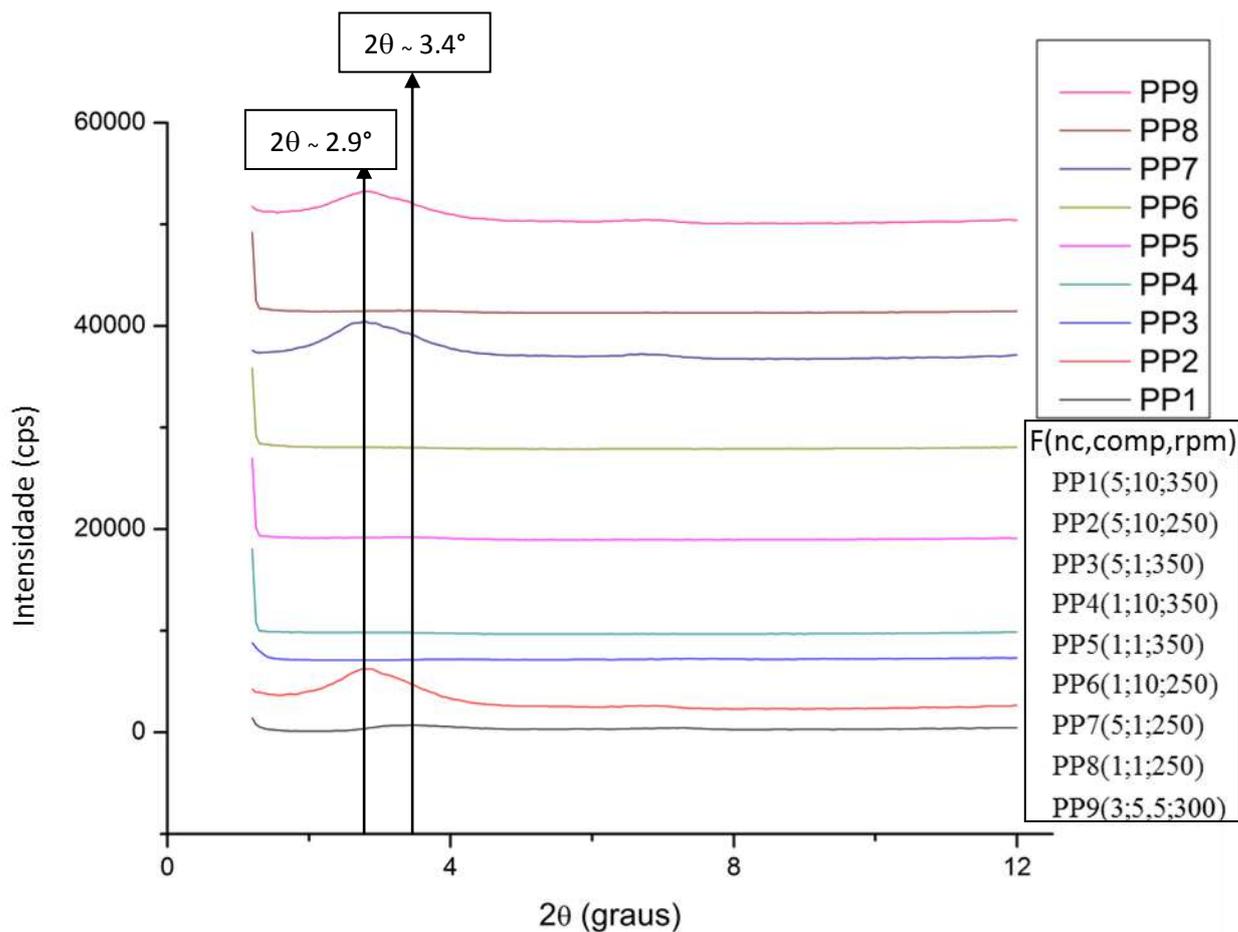


Figura 4.20: Análises de Difratometria de Raios-X dos Nanocompósitos.

A análise de DRX mostra que em todas as composições houve uma dispersão eficiente da nanocarga devido ao deslocamento e/ou desaparecimento do pico na nanocarga em $2\theta = 3.4^\circ$.

Nas composições PP2, PP7 e PP9 a nanocarga sofreu possivelmente um processo de intercalação, com aumento da distância entre as lamelas das nanopartículas de montmorilonita. Nas demais composições possivelmente houve uma esfoliação completa da nanocarga na matriz do PP. O desaparecimento completo do pico em $2\theta \sim 2,9^\circ$ sugere uma quebra das lamelas da nanocarga o que gera uma boa dispersão da nanocarga na matriz.

CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES

- Neste trabalho foi possível a obtenção de um nanocompósito com propriedades melhoradas em relação ao polipropileno utilizado e sem perda de resistência ao impacto. A composição ótima é composta de 1% de uma montmorillonita organicamente modificada, 1% de compatibilizante PP-g-MA e deve ser processada com velocidade da rosca de 350 rpm. Houve um incremento de 17,4% do módulo elástico, de 3% na tensão de escoamento e um pequeno aumento na energia para propagação de fratura mantendo-se um índice de fluidez de 5,2 g/10min. Apesar de autores citarem a queda na resistência ao impacto em nanocompósitos de montmorilonita, esta propriedade permaneceu próxima ao valor do polímero puro, da ordem de 13,0 KJ/m².
- A tensão na força máxima, ou tensão de escoamento (*yield point*), foi mais afetada pela variação do teor de compatibilizante e pela variação do teor de nanocarga. Estas variáveis tiveram um efeito direto sobre a tensão de escoamento sendo que o efeito do teor de compatibilizante foi significativo. Quando utilizadas velocidades de processamento de 350 rpm houve um maior grau de dispersão da nanocarga na matriz tornando o material mais rígido e assim contribuindo com o aumento da tensão de escoamento.
- A tensão na ruptura teve análise inconclusiva devido ao alto desvio padrão experimental. Tendências indicaram que o aumento do teor de compatibilizante pode ter uma contribuição negativa sobre a tensão na ruptura enquanto que o aumento da velocidade de processamento pode ter uma contribuição positiva.
- Na análise do módulo elástico não foi possível determinar a significância de nenhum dos fatores analisados. Entretanto o teor de carga teve um efeito positivo sobre o módulo elástico. Sua importância foi considerada devido à sua proximidade do p-valor. É importante ressaltar que a curvatura é mais significativa que o teor de compatibilizante foi a velocidade da rosca no processamento, o que indicou que o uso de um modelo de planejamento de composto central poderia melhorar a análise desta resposta.
- A resistência ao impacto foi mais afetada pelo teor de compatibilizante e pelo teor de nanocarga, ambos com efeito negativo sobre esta propriedade. Quando utilizados baixos teores de nanocarga e de compatibilizante, de 1% de ambos, e

velocidade de processamento de 350 rpm, não foi observada redução na resistência ao impacto. Pode-se afirmar que para estes teores de compatibilizante e nanocarga a velocidade de processamento foi suficientemente elevada para garantir uma dispersão eficiente destes materiais na matriz polimérica e por isto não houve decréscimo na resistência ao impacto.

- A cristalinidade do material se manteve próxima ao valor original e sua variação foi muito pequena sendo da ordem de 1-4% o que indicou uma pequena redução na cristalinidade do material devido à dispersão da nanocarga na matriz termoplástica.
- O índice de fluidez (*MFI*) teve uma análise inconclusiva. Estatisticamente nenhuma variável tem um efeito significativo dentro das faixas analisadas de 1-5% de nanocarga, 1-10% de compatibilizante e 250-350 rpm de velocidade de processamento. A análise sugere que o teor de carga tem efeito negativo, o compatibilizante tem efeito positivo e que a velocidade de rotação tem pouco efeito. A redução do MFI pode estar relacionada ao maior teor de carga, enquanto que o aumento está relacionado ao efeito de diluição da alta concentração de compatibilizante utilizado em algumas composições.
- A análise de DRX indicou que em todos os casos houve uma dispersão eficiente da nanocarga na matriz do PP. Todas as composições contendo 1% de nanocarga apresentaram esfoliação completa da nanocarga na matriz. Nas composições PP2, PP7 e PP9 houve um afastamento das lamelas da montmorilonita o que indicou que para teores acima de 3% de nanocarga foram necessárias velocidades de processamento de no mínimo a 350 rpm para que houvesse uma esfoliação completa da nanocarga na matriz.

Sugestões para continuação da pesquisa

Para trabalhos futuros e visto a importância do teor de compatibilizante em várias das análises feitas neste trabalho, é importante estudar a influência do compatibilizante com uma blenda 10% compatibilizante – 90% polipropileno. Também deve-se levar em consideração um planejamento experimental do tipo composto central a fim de analisar interações quadráticas entre os fatores analisados. Outra sugestão seria um ajuste “fino” em torno do ponto ótimo encontrado (PP5, 1% de nanocarga e compatibilizante e velocidade de processamento de 350 rpm), testando-se diferentes compatibilizantes e nanocargas.

CAPÍTULO 6 – REFERÊNCIAS

- ABIQUIM (Associação Brasileira da Indústria Química), 2012. Anuário da Indústria Química Brasileira - 2012. São Paulo: ABIQUIM.
- ABIEF (Associação Brasileira da Indústria de Embalagens Plásticas Flexíveis), 2014. Polietilenos são as resinas mais usadas em embalagens flexíveis. Disponível em:< <http://www.abief.com.br/noticias.php>>. Acesso em: 11 mai. 2014.
- ASTM-D256, Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics, American Society for Testing and Materials, rev. 2010.
- ASTM-D638, Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics, American Society for Testing and Materials, rev. 2010.
- B. KOUINI, A. SERIER. Properties of polypropylene/polyamide nanocomposites prepared by melt processing with a PP-g-MAH compatibilizer, *Materials and Design*, 34, p.313–318 (2012).
- CALLISTER, W. D. *Ciência e Engenharia de Materiais: uma Introdução*. 5ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2000.
- FINEP (Financiadora de Estudos e Projetos), 2001. *A Competição em Plásticos de Engenharia*. 40p. 2001.
- KARIAN, H. G. *Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites, Second Edition, Revised and Expanded*, England: Longman Scientific and Technical, 2003.
- LAN, T.; QIAN G. Preparation of high performance polypropylene nanocomposites. *Additives* 2000. Clearwater Beach, Florida, 2000.
- LIU, X. & WU, Q. PP/Clay nanocomposites prepared by grafting-melt intercalation. *Polymer*, 42, p.10013-10019, 2001.
- LOPEZ, D. G. et al. Polypropylene-clay Nanocomposites: Effect of Compatibilizing Agents on Clay Dispersion. *European Polymer Journal*, v.39, p. 945-950, 2003.
- MAIER, C., CALAFUT, T. *Polypropylene the definitive user's guide and databook*. Norwich, NY, *Plastics Design Library*, 1998.
- MANO, E. B.; MENDES, L. C. *Introdução a Polímeros*. 2.ed. revisada e ampliada, São Paulo, Edgard Blucher, 2004.
- PAZ, R. A. et al. Propriedades Mecânicas e Reológicas de Nanocompósitos de Poliamida 6 com Argila Organofílica Nacional, *Polímeros*, vol. 23, n. 5, p. 682-689, 2013.
- PEDRAZZOLI, D. et al. Mechanical and Rheological Response of Polypropylene/boehmite Nanocomposites, *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, vol. 33, nº 3, p. 252-265, 2014.

PETRY, A. Mercado Brasileiro de Polipropileno com Ênfase no Setor Automobilístico. 30 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Química) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, 2011.

RODRIGUES, A. W. et al. Desenvolvimento de Nanocompósitos Polipropileno/Argila Bentonita Brasileira: I Tratamento da Argila e Influência de Compatibilizantes Polares nas Propriedades Mecânicas, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 17, nº 3, p. 219-227, 2007.

STATSOFT, INC. Programa computacional Statistica 7.0. E.A.U. 2004

SVOBODA, P. et al. Morphology and Mechanical Properties of Polypropylene/Organoclay Nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 85, p.1562-1570, 2002.

TON, M.; PERRIN, S. F. & COLE, C, K. Polyolefin Nanocomposite Formulation and development, *Polymer Engineering and science*, 44, p-7, 2004.

APÉNDICE

Tabela 1A: Tabela completa com o planejamento experimental e resultados.

Composição	Teor de Carga (%m)	Teor de Compatibiliz. ante (%m)	Velocidade da Rosca no Processamento (rpm)	Tensão na Ruptura (MPa)	Tensão na Força Máxima (MPa)	Módulo Elástico (MPa)	Resistência ao Impacto (J/m)	Resistência ao Impacto (KJ/m ²)	Energia de Propagação da Trinca (J)	MFI (g/10min)	Cristalinidade (%)	Deformação Específica na Força Máxima (%)	Deformação Específica na Ruptura (%)
PP0		BRANCO		14,6 ± 1,2	22,4 ± 0,4	959 ± 35	131,9 ± 9,3	13,0 ± 0,9	0,10 ± 0,04	5,96 ± 0,38	39	6,09 ± 0,18	112,72 ± 49,71
PP1	5	10	350	15,0 ± 0,8	24,3 ± 0,4	1224 ± 64	59,8 ± 5,1	5,7 ± 0,5	0,03 ± 0,01	4,56 ± 0,46	33	5,50 ± 0,12	43,14 ± 64,24
PP2	5	10	250	14,8 ± 1,4	23,9 ± 0,5	1226 ± 97	63,5 ± 7,2	6,3 ± 0,7	0,04 ± 0,02	5,10 ± 0,20	32	5,58 ± 0,28	34,57 ± 8,47
PP3	5	1	350	16,1 ± 1,2	23,4 ± 0,4	1162 ± 98	94,2 ± 8,6	9,3 ± 0,8	0,06 ± 0,02	4,64 ± 0,46	34	5,43 ± 0,24	36,41 ± 11,19
PP4	1	10	350	14,9 ± 0,8	23,7 ± 0,3	1120 ± 33	79,1 ± 8,8	7,8 ± 0,9	0,03 ± 0,02	8,30 ± 0,20	35	5,88 ± 0,13	89,50 ± 22,08
PP5	1	1	350	16,2 ± 0,6	23,1 ± 0,3	1126 ± 37	134,0 ± 6,8	13,2 ± 0,7	0,12 ± 0,04	5,20 ± 0,33	34	5,42 ± 0,11	87,26 ± 32,39
PP6	1	10	250	15,1 ± 1,3	23,7 ± 0,5	1107 ± 30	94,2 ± 8,5	8,9 ± 0,9	0,03 ± 0,03	6,32 ± 0,33	33	5,80 ± 0,09	110,82 ± 31,36
PP7	5	1	250	15,4 ± 0,8	23,1 ± 0,2	1247 ± 12	92,2 ± 6,7	9,1 ± 0,7	0,08 ± 0,02	4,80 ± 0,28	31	5,20 ± 0,03	43,92 ± 3,02
PP8	1	1	250	15,8 ± 0,8	23,2 ± 0,1	1093 ± 31	131,5 ± 2,9	13,0 ± 0,3	0,06 ± 0,04	5,50 ± 0,20	33	5,68 ± 0,10	129,82 ± 35,49
PP9	3	5,5	300	15,7 ± 0,4	23,5 ± 0,1	1194 ± 53	86,9 ± 7,1	8,6 ± 0,7	0,04 ± 0,02	5,12 ± 0,44	32	5,58 ± 0,14	39,43 ± 22,15

