



**Universidade do Estado do Rio de Janeiro**

Instituto Politécnico

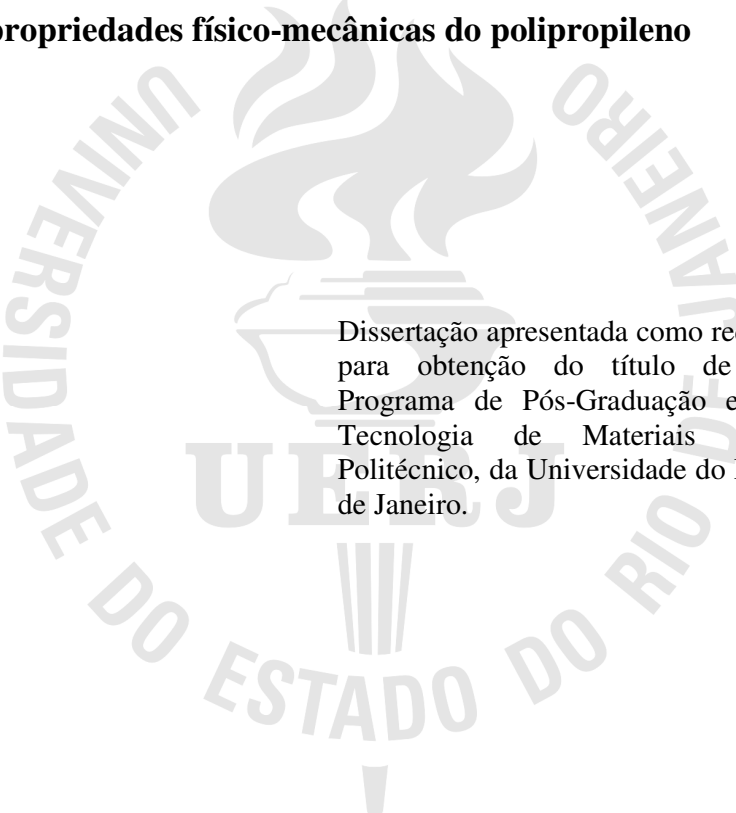
**Gisele da Fonseca Moreira**

**Avaliação do efeito da adição de nanopartículas de carbonato de cálcio nas propriedades físico-mecânicas do polipropileno**

Nova Friburgo  
2010

Gisele da Fonseca Moreira

**Avaliação do efeito da adição de nanopartículas de carbonato de cálcio nas propriedades físico-mecânicas do polipropileno**



Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais do Instituto Politécnico, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

Orientadora:

Prof.<sup>a</sup> Marisa Cristina Guimarães Rocha, D.Sc.

Nova Friburgo  
2010

CATALOGAÇÃO NA FONTE  
UERJ/REDE SIRIUS/BIBLIOTECA CTC/E

M838 Moreira, Gisele da Fonseca.

Avaliação do efeito da adição de nanopartículas de carbonato de cálcio nas propriedades físico-mecânicas do polipropileno / Gisele da Fonseca Moreira. – 2010.

114 f.: il.

Orientadora: Marisa Cristina Guimarães Rocha  
Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) - Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto Politécnico.

1. Termoplásticos. 2. Polipropileno. 3. Carbonato de cálcio. 4. Compósitos poliméricos. 5. Nanocompósitos. I. Rocha, Marisa Cristina Guimarães. II. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto Politécnico. IV. Título.

CDU 678.742.3

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação.

---

Assinatura

---

Data

Gisele da Fonseca Moreira

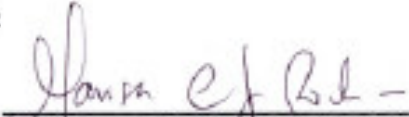
**Avaliação do Efeito da Adição de Nanopartículas de Carbonato de Cálcio nas Propriedades Físico-Mecânicas do Polipropileno**

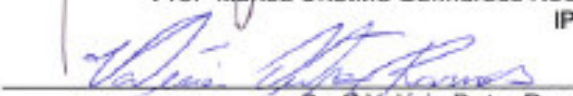
Dissertação submetida ao corpo docente do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais do Instituto Politécnico, Campus Regional da UERJ em Nova Friburgo, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais. Área de Concentração: Materiais Não-Metálicos, Linha de Pesquisa: Polímeros, Aplicações.

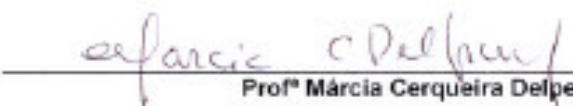
Orientadora: Prof<sup>a</sup> Marisa Cristina Guimarães Rocha

Aprovada em 22 de janeiro de 2010

Banca Examinadora:

  
\_\_\_\_\_  
Prof<sup>a</sup> Marisa Cristina Guimarães Rocha, D.Sc.  
IPRJ/UERJ

  
\_\_\_\_\_  
Prof<sup>a</sup> Valéria Dutra Ramos, D.Sc.  
UNESA

  
\_\_\_\_\_  
Prof<sup>a</sup> Márcia Cerqueira Delpech, D.Sc.  
IQUERJ

## **DEDICATÓRIA**

Dedico este trabalho aos meus pais, Valtinho e Neusa, por terem participado, intensamente, de todo o meu processo de aprendizagem fornecendo sempre o auxílio necessário e a compreensão em momentos tórridos nos quais a obrigação do mundo contemporâneo nos priva do conforto e do leito familiar.

Dedico nesta dissertação minha profunda gratidão a Professora Fernanda Margarida Barbosa Coutinho, querida mestra que nos permitiu sempre compartilhar de seu vasto saber com imensos carinho e dedicação. Nosso incansável agradecimento por todo apoio ao Grupo de Tecnologia de Polímeros do Instituto Politécnico IPRJ, que perpetua nestas palavras, nossas eternas admiração e gratidão.

## **AGRADECIMENTOS**

Sinceros e profundos agradecimentos aos professores e amigos, Marisa Cristina Guimarães Rocha e Prof. Antonio Henrique Monteiro da Fonseca Thomé da Silva pelo acompanhamento em todas as etapas deste trabalho. Com os seus dotes de conselheiros e conhecimentos, contribuíram de forma decisiva para o desenvolvimento desta dissertação, a qual sem a orientação destes não existiria.

Agradecimentos também ao Professor Norberto Cella pelo incentivo, sugestões e críticas durante toda a jornada do curso de mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais.

Aos funcionários do Instituto Politécnico (IPRJ), técnicos do Laboratório de Tecnologia de Polímeros (Tecpol) e do Instituto Nacional de Tecnologia (INT) pela paciência e ajuda nas execuções dos experimentos.

Aos meus pais e amigos sem os quais não existiria a autora desta Dissertação. E em especial, ao meu noivo, Richard, pelo companheirismo, incentivo e compreensão.

Por fim, os meus sinceros agradecimentos a todos que diretamente ou indiretamente contribuíram para o sucesso deste trabalho.

## RESUMO

MOREIRA, Gisele da Fonseca. Avaliação do efeito da adição de nanopartículas de carbonato de cálcio nas propriedades físico-mecânicas do polipropileno. 2010. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2010.

Compósitos de polipropileno e carbonato de cálcio em escala nanométrica foram preparados através de processamento em extrusora de rosca dupla co-rotacional. Metodologia estatística (projeto de experimentos) foi utilizada para avaliar o efeito das variáveis: teor de carbonato de cálcio, velocidade de rotação e configuração dos parafusos nas propriedades dos materiais obtidos. As propriedades mecânicas foram determinadas por meio de ensaios de tração (ASTM D 638), de resistência à flexão (ASTM D 790) e de resistência ao impacto (ASTM D 256). A processabilidade dos materiais foi avaliada através de determinações do índice de fluidez (ASTM D 1238). A microscopia eletrônica de varredura foi usada para avaliar a dispersão da carga na matriz e para obter informações sobre a adesão interfacial entre ambas. Os resultados obtidos demonstraram que o teor de carga adicionado ao polímero é a variável que exerce influência mais significativa sobre o módulo de flexão e que o teor de carga e a rotação dos parafusos são as variáveis que mais afetam as propriedades de impacto. O aumento da concentração das nanopartículas causou um aumento do módulo de flexão e da resistência ao impacto, enquanto que o aumento da velocidade de rotação dos parafusos provocou a redução das propriedades do impacto. A configuração do parafuso é a variável que tem um efeito mais significativo sobre a resistência mecânica do material. A utilização de um perfil de parafuso mais cisalhante promoveu a obtenção de valores mais altos de resistência à tração. A velocidade de rotação foi a variável mais significativa na determinação do módulo de Young. O aumento da velocidade de rotação associado à utilização da configuração do parafuso mais cisalhante da extrusora propicia um aumento do módulo de Young do polipropileno. Análise de microscopia eletrônica de varredura mostrou que não houve uma boa dispersão das nanopartículas na matriz polimérica e que, apesar de haver um revestimento das partículas com estearato de cálcio, há necessidade de se obter interações mais fortes entre a matriz polimérica e a carga inorgânica. A comparação entre os perfis de parafuso utilizados no processo de extrusão mostrou que materiais mais resistentes à flexão e ao impacto são obtidos a 350 rpm, utilizando a configuração de parafuso menos cisalhante. Há, entretanto, redução das propriedades de tração. Para obtenção de nanocompósitos de polipropileno e carbonato de cálcio, outras condições de processamento, e/ou outros procedimentos de revestimento das cargas devem ser testados de forma a promover melhor dispersão da carga e melhor interação entre carga e matriz.

Palavras-chave: Termoplásticos; Polipropileno; Carbonato de cálcio; Compósitos poliméricos; Nanocompósitos.



## ABSTRACT

Composites of polypropylene and calcium carbonate in nanosized scale were prepared by melt processing in a twin screw extruder. Statistical analysis (experimental design) was performed to evaluate the effect of the following variables: content of calcium carbonate, screw rotation and profile on the properties of the materials. The mechanical properties were determined by means of tensile tests (ASTM D 638), flexural strength (ASTM D 790) and impact resistance (ASTM D 256). The processability of the materials was evaluated by means of the melt flow index (ASTM D 1238). The scanning electron microscopy was used to evaluate the dispersion of filler in the matrix and to obtain information about the interfacial adhesion between calcium carbonate particles and polymer matrix. The results showed that the filler content is the most significant variable on the flexural modulus values. The filler concentration and screw rotation are the variables that exert the most significant effect on the impact properties. As the concentration of nanoparticles increases, an increase in flexural modulus and impact resistance is observed. The increase of the screw speed leads to a reduction of the impact properties. The screw configuration is the most significant variable on the mechanical strength of the materials. Higher values of tensile strength were obtained when a high shear screw configuration was employed. The screw speed is the most significant variable on the Young's modulus values. The increase of the screw rotation and a high shear screw profile lead to polypropylene higher Young's modulus values. Scanning electron microscopy showed that a good dispersion of nanoparticles in the polymer matrix was not achieved, despite of using particles coated with calcium stearate. Better flexural and impact properties were obtained at 350 rpm using the low shear screw configuration. However, the tensile properties were reduced. In order to obtain nanocomposites of polypropylene and calcium carbonate, other processing conditions and filler coating procedures should be tried.

Key-words: Thermoplastics; Polypropylene; Calcium carbonate; Polymeric composites; Nanocomposites.

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Especificações gerais do polipropileno fornecidas pelo fabricante.....	35
Tabela 3.2: Características do carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) .....	36
Tabela 3.3: Fatores e Ensaio - Planejamento 2x2 .....	53
Tabela 4.1: Valores de perda mássica (TG) das misturas processadas com a configuração de parafuso (Tipo 1) .....	59
Tabela 4.2: Índice de fluidez (MFI) dos compósitos PP/ $\text{CaCO}_3$ - 350rpm.....	60
Tabela 4.3: Índice de fluidez (MFI) dos compósitos PP/ $\text{CaCO}_3$ - 450rpm.....	60
Tabela 4.4: Índice de fluidez (MFI) dos compósitos PP/ $\text{CaCO}_3$ – 150 rpm .....	61
Tabela 4.5: Índice de fluidez (MFI) dos compósitos PP/ $\text{CaCO}_3$ – 350 rpm (g/10min).....	61
Tabela 4.6: Comparação de índice de fluidez (g/10min) dos compósitos PP/ $\text{CaCO}_3$ obtidos a 350rpm com diferentes tipos de parafusos da extrusora .....	62
Tabela 4.7: Módulo de flexão dos compósitos PP/ $\text{CaCO}_3$ - 350rpm (Parafuso tipo 1).....	64
Tabela 4.8: Módulo de flexão dos compósitos PP/ $\text{CaCO}_3$ - 450rpm (Parafuso tipo 1).....	65
Tabela 4.9: Módulo de flexão dos compósitos PP/ $\text{CaCO}_3$ – 150rpm (Parafuso tipo 2) .....	65
Tabela 4.10: Módulo de flexão dos nanocompósitos PP/ $\text{CaCO}_3$ – 350rpm (Parafuso tipo 2). .....	66
Tabela 4.11: Comparação do módulo de flexão dos compósitos PP/ $\text{CaCO}_3$ processados a 350 rpm com os diferentes perfis de parafusos da extrusora .....	66
Tabela 4.12: Tabela ANOVA (Módulo de Flexão) .....	67
Tabela 4.13: Tabela de efeitos (Módulo de Flexão) .....	68
Tabela 4.14: Tabela de coeficientes da regressão (não-escalonada) - Módulo de Flexão .....	70
Tabela 4.15: Homogeneidade de variâncias utilizando o teste de Cochran-Bartlett .....	74
Tabela 4.16: Homogeneidade de variâncias utilizando o teste de Levene's .....	74
Tabela 4.17: Resistência ao impacto (J/m) para os compósitos PP/ $\text{CaCO}_3$ – Parafuso Tipo 1 – 350 rpm .....	77
Tabela 4.18: Resistência ao impacto (J/m) para os compósitos PP/ $\text{CaCO}_3$ – 450 rpm .....	77

Tabela 4.19: Resistência ao impacto para os compósitos PP/CaCO <sub>3</sub> – 150 rpm (J/m).....	78
Tabela 4.20: Resistência ao impacto (J/m) dos compósitos PP/CaCO <sub>3</sub> – Parafuso Tipo 2 – 350rpm .....	78
Tabela 4.21: Comparação das resistências ao impacto para os nanocompósitos PP/CaCO <sub>3</sub> obtidos a 350 rpm com diferentes tipos de parafusos da extrusora .....	78
Tabela 4.22: Tabela ANOVA – Resistência ao Impacto .....	80
Tabela 4.23: Tabela de efeitos – Resistência ao Impacto .....	81
Tabela 4.24: Tabela de coeficientes da regressão (não-escalonada) - Impacto.....	82
Tabela 4.25: Resistência à tração e alongamento na ruptura dos compósitos PP/CaCO <sub>3</sub> - 350rpm (Parafuso 1) .....	86
Tabela 4.26: Resistência à tração e alongamento na ruptura dos compósitos PP/CaCO <sub>3</sub> - 450rpm (Parafuso 1) .....	87
Tabela 4.27: Resistência à tração e alongamento na ruptura dos compósitos PP/CaCO <sub>3</sub> - 150 rpm (Parafuso 2) .....	88
Tabela 4.28: Resistência à tração e alongamento na ruptura dos compósitos PP/CaCO <sub>3</sub> - 350 rpm (Parafuso 2) .....	88
Tabela 4.29: Comparação do alongamento na ruptura dos compósitos PP/CaCO <sub>3</sub> obtidos a 350 rpm com os dois diferentes tipos de parafusos da extrusora .....	90
Tabela 4.30: Tabela de efeitos dos fatores sobre a resistência mecânica dos materiais .....	90
Tabela 4.31: Módulo de Young das amostras PP/CaCO <sub>3</sub> nanométrico - 350rpm.....	95
Tabela 4.32: Módulo de Young das amostras PP/CaCO <sub>3</sub> nanométrico - 450rpm.....	95
Tabela 4.33: Tabela de efeitos dos fatores sobre o Módulo de Young dos materiais .....	97

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1.1 – Estrutura de um nanotubo de carbono: (a) projetada em computador, e (b) imagem de microscopia de varredura por tunelamento. ....	21
Figura 1.2 – Esquema de classificação de materiais compósitos. ....	22
Figura 3.1 – Extrusora de rosca dupla – <i>Modelo DRC 22D</i> . ....	37
Figura 3.2 – Perfil do parafuso da extrusora na (a) primeira etapa – tipo1 e (b) segunda etapa – tipo 2. ....	38
Figura 3.3 – Corpos de prova injetados. ....	39
Figura 3.4 – Injetora Piloto. ....	39
Figura 3.5 – Equipamento utilizado para determinação do índice de fluidez das misturas. ....	40
Figura 3.6 – (a) Equipamento utilizado para os ensaios de impacto e (b) Entalhadeira. ....	41
Figura 3.7 – Representação do dispositivo de ensaio de flexão em três pontos. ....	42
Figura 3.8 – Máquina de Ensaio Universal: (a) Emic e (b) Shimadzu AG-I. ....	42
Figura 3.9 – Representação esquemática do dispositivo de ensaios de tração uniaxial. ....	45
Figura 3.10 - Exemplo de curva força versus deslocamento de resultado considerado. ....	48
Figura 3.11 – Gráfico de normalidade dos resíduos. ....	49
Figura 3.12 – Histograma dos resíduos - variável dependente. ....	50
Figura 3.13 - Gráfico de distribuição dos resíduos. ....	50
Figura 4.1 – Curva de TG do carbonato de cálcio nanométrico. ....	56
Figura 4.2 – Curva de TG de decomposição térmica dos compósitos PP/CaCO <sub>3</sub> – 350 rpm (Parafuso 1). ....	57
Figura 4.3 – Curva de TG de decomposição térmica dos compósitos PP/CaCO <sub>3</sub> – 450 rpm (Parafuso 1). ....	58
Figura 4.4 – Influência do teor de carga no MFI dos compósitos PP/CaCO <sub>3</sub> : a) 350 rpm; b) 450rpm (Parafuso 1). ....	60
Figura 4.5 – Influência do teor de carga no MFI dos compósitos PP/CaCO <sub>3</sub> : a)150 rpm; b) 350rpm (Parafuso 2). ....	62

Figura 4.6 – Curva típica de força versus deformação sob flexão. ....	64
Figura 4.7 – Gráfico de Pareto (Módulo de Flexão).....	69
Figura 4.8 – Análise de valores desejáveis para o módulo de flexão – <i>Desirability</i> .....	71
Figura 4.9 – Módulo de flexão em função dos valores de rotação e do teor de carga para o tipo 1 de parafuso.....	72
Figura 4.10 – Módulo de flexão em função dos valores de rotação e teor de carga para o tipo 2 de parafuso. ....	72
Figura 4.11 – Análise de normalidade dos resíduos do módulo de flexão. ....	73
Figura 4.12 – Gráfico: Valores preditos <i>versus</i> resíduos.....	75
Figura 4.13 – Gráfico: Valores observados <i>versus</i> preditos do módulo de flexão.....	75
Figura 4.14 – Gráfico: Valores esperados (normal) <i>versus</i> resíduos do módulo de flexão. ....	76
Figura 4.15 – Análise do <i>teor de carga x rotação x parafuso</i> da resistência ao impacto.....	79
Figura 4.16 – Análise de valores desejáveis para a resistência ao impacto – <i>Desirability</i> .....	82
Figura 4.17 – Espelho da resistência ao impacto em função dos valores de rotação e teor de carga para o parafuso tipo 1. ....	83
Figura 4.18 – Espelho da resistência ao impacto em função dos valores de rotação e teor de carga para o parafuso tipo 2. ....	84
Figura 4.19 – Análise de normalidade dos resíduos da resistência ao impacto. ....	85
Figura 4.20 – Curva típica de tensão versus deformação sob tração.....	86
Figura 4.21 – Análise do teor de <i>carga x parafuso x rotação</i> .....	89
Figura 4.22 – Análise do teor de carga x rotação x parafuso. ....	89
Figura 4.23 – Análise de valores desejáveis para a resistência à tração - <i>Desirability</i> .....	92
Figura 4.24 – Resistência à tração em função dos valores de rotação e teor de carga para o parafuso tipo 1. ....	93
Figura 4.25 – Resistência à tração em função dos valores de rotação e teor de carga para o parafuso tipo 2. ....	93
Figura 4.26 – Análise da normalidade da distribuição dos resíduos da resistência à tração....	94

Figura 4.27 – Análise do teor de <i>carga x rotação</i> dos módulos de tração das amostras processadas na configuração do parafuso tipo 1. ....	96
Figura 4.28 – Análise de valores desejáveis para a o módulo de tração – <i>Desirability</i> .....	98
Figura 4.29 – Módulo de Young em função dos valores de rotação e teor de carga para o parafuso tipo 1. ....	99
Figura 4.30 – Análise da normalidade da distribuição dos resíduos do módulo de Young... ..	100
Figura 4.31 – Microscopia dos corpos de prova da superfície de fratura obtida das amostras processadas na configuração de parafuso tipo 1, com 3% de CaCO <sub>3</sub> adicionado à matriz: (a) 350 rpm e (b) 450 rpm. ....	101
Figura 4.32 – Microscopia dos corpos de prova da superfície de fratura obtida das amostras processadas na configuração de parafuso tipo 1: (a) 450 rpm com 20% e (b) 350 rpm com 3% de CaCO <sub>3</sub> adicionado à matriz.....	102
Figure 4.33 – Impurezas de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	102

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>17</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>19</b>
2.1 Nanotecnologia.....	19
2.2 Compósitos com matriz polimérica .....	21
2.3 Nanocompósitos poliméricos.....	24
2.4 Matriz polimérica: polipropileno.....	27
2.5 Carga: carbonato de cálcio .....	30
<b>3. METODOLOGIA .....</b>	<b>35</b>
<b>3.1 Materiais.....</b>	<b>35</b>
3.1.1 Polipropileno .....	35
3.1.2 Carbonato de cálcio.....	35
3.1.3 Irganox.....	36
<b>3.2 Métodos de preparação dos nanocompósitos.....</b>	<b>36</b>
3.2.1 Processamento do polipropileno com as nanopartículas de carbonato de cálcio .....	36
3.2.2 Preparação dos corpos de prova para os ensaios mecânicos .....	39
<b>3.3 Caracterização dos nanocompósitos .....</b>	<b>40</b>
3.3.1 Índice de fluidez (MFI).....	40
3.3.2 Ensaio de resistência ao impacto .....	40
3.3.3 Ensaio de resistência à flexão.....	41
3.3.4 Ensaio de tração .....	44
3.3.5 Análise termogravimétrica (TG) .....	46
3.3.6 Microscopia eletrônica de varredura (SEM).....	47
3.3.7 Análise estatística .....	47
3.3.7.1 Análise da curva de ensaio .....	48
3.3.7.2 Comparação entre os resultados obtidos dos diversos grupos.....	48
3.3.7.3 Análise via planejamento fatorial de experimentos.....	51
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>56</b>
4.1 Análise de termogravimetria (TG) .....	56
4.2 Análise das determinações do índice de fluidez (MFI).....	60
4.3 Análise dos resultados das determinações das propriedades mecânicas via planejamento de experimentos.....	63
4.3.1. Aplicação da ferramenta estatística às determinações do módulo de flexão .....	64
4.3.2 Aplicação da ferramenta estatística às determinações da resistência ao impacto.....	77
4.3.3 Aplicação da ferramenta estatística às determinações das propriedades mecânicas em tração .....	86

<b>4.3.4 Aplicação da ferramenta estatística às determinações do módulo de Young .....</b>	<b>95</b>
<b>4.4 Microscopia eletrônica de varredura (SEM) .....</b>	<b>101</b>
<b>5. CONCLUSÕES.....</b>	<b>103</b>
<b>6. PERSPECTIVAS FUTURAS .....</b>	<b>106</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>108</b>



## 1. INTRODUÇÃO

O uso de cargas à base de partículas inorgânicas tem sido uma prática comum na indústria de plásticos para melhorar as propriedades mecânicas dos termoplásticos, tais como temperatura de distorção sob aquecimento, dureza e tenacidade. Tem sido demonstrado que as propriedades dos materiais carregados dependem fortemente da forma e do tamanho de partícula, da presença de agregados, das características da superfície e do grau de dispersão das cargas na matriz polimérica (CHAN et al., 2002).

Em geral, as propriedades mecânicas dos compósitos preparados com micropartículas são inferiores às dos carregados com nanopartículas do mesmo material. Além disso, propriedades de barreira satisfatórias não podem ser alcançadas através do uso convencional de micropartículas. Outra importante razão para o desenvolvimento de nanocompósitos preparados com nanopartículas, as quais, em geral, são revestidas de forma a possibilitar a obtenção de propriedades de desempenho superiores, é que o mecanismo de fratura destes materiais provavelmente é muito diferente do mecanismo dos compósitos contendo micropartículas inorgânicas (CHAN et al., 2002). Logo, espera-se que cargas com tamanho em escala nanométrica causem um efeito mais pronunciado nas propriedades de um dado material do que as micrométricas. Dessa forma, nos últimos anos, intensos esforços de pesquisa têm se direcionado aos nanocompósitos (RONG et al., 2007).

O polipropileno (PP) é um dos materiais termoplásticos mais interessantes do ponto de vista industrial, devido ao baixo custo aliado ao conjunto de propriedades desejáveis que apresenta, tais como estabilidade térmica elevada, boas propriedades mecânicas e boa processabilidade (BÄR, 2008; MAI et al., 2004 & WAN et al., 2006). No entanto, este polímero apresenta também algumas desvantagens, tais como fragilidade sob temperaturas mais baixas e baixa resistência em condições severas, o que limitam o seu uso (MAI et al., 2004).

Nos últimos anos, pesquisas intensivas têm se dedicado ao desenvolvimento de nanocompósitos. A modificação do PP através da incorporação de nanopartículas não só oferece um novo caminho para o reforço e endurecimento do PP, mas também explora um novo campo para a aplicação funcional desse polímero (MAI et al., 2004).

O carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) é uma das cargas inorgânicas mais usadas no desenvolvimento de compósitos poliméricos. Diversos estudos de nanocompósitos PP/ $\text{CaCO}_3$  têm sido desenvolvidos, visando aumentar significativamente as propriedades físicas e mecânicas deste polímero (AVELLA et al., 2006; CHAN et al., 2006; DUBNIKOVA, 2008;

KHOSH, BAGHERI, ZOKAEI, 2008; LI, FANG, ZHENG, 2004; MAI et al., 2004; RONG et al., 2005; RONG et al., 2007; TJONG et al., 2003; WAN et al., 2006 & YANG et al., 2006). Em geral, estes estudos mostram que a adição de nanopartículas de carbonato de cálcio ao PP gera um aumento da resistência ao impacto e do módulo e da resistência à flexão do polímero. As propriedades em tração, em geral, não apresentam variações significativas.

A maioria dos estudos publicados no tema aborda o método de preparação dos nanocompósitos e as propriedades obtidas. Trabalhos, nos quais ferramentas estatísticas são utilizadas para avaliar a influência das variáveis de processamento nas propriedades dos materiais obtidos, não foram encontrados na literatura. Sendo assim, a análise estatística do efeito das variáveis de processamento nas propriedades mecânicas, efetuada nesta dissertação, pode ser considerada uma contribuição ao desenvolvimento do objeto de estudo em questão.

O objetivo geral do projeto em questão é determinar e avaliar as propriedades de polipropileno carregado com teores variados de carbonato de cálcio em escala nanométrica. Avaliar o efeito do perfil do parafuso da extrusora, ferramenta utilizada no processamento dos nanocompósitos, nas propriedades obtidas é um dos objetivos específicos deste trabalho. Com essa finalidade, nanocompósitos foram preparados em extrusora de rosca dupla co-rotacional em condições de temperatura e teores de carga mineral pré-determinados, utilizando duas configurações de parafuso: uma mais cisalhante (com mais elementos de mistura) e outra, onde alguns dos elementos de mistura foram substituídos por elementos de transporte, visando minimizar a degradação dos materiais processados. Avaliar com maior profundidade o efeito da variação do teor da nanocarga inorgânica, assim como da velocidade de rotação dos parafusos da extrusora nas propriedades térmicas e mecânicas dos compósitos obtidos é também um dos objetivos deste estudo.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A prospecção tecnológica efetuada através da consulta a diversas fontes, como artigos publicados em revistas científicas, livros e teses, é apresentada a seguir. Para facilitar a leitura, o resultado desta parte do trabalho é descrito nos seguintes itens:

- Nanotecnologia
- Compósitos com matriz polimérica
- Nanocompósitos Poliméricos
- Matriz Polimérica: Polipropileno
- Carga: Carbonato de Cálcio

### 2.1 NANOTECNOLOGIA

Todos os anos ocorrem avanços nas diversas áreas de pesquisa. Nos últimos anos, uma grande parte dos estudos científicos e tecnológicos está voltada à manipulação da estrutura da matéria em uma escala de tamanho na ordem de nanômetros (nm). Estes estudos constituem a base da nanotecnologia que é definida como a ciência e a tecnologia utilizada para controlar os materiais de tal forma que torne possível a manipulação de átomos e moléculas visando à construção de estruturas mais complexas tais como um dispositivo eletrônico. As nanotecnologias utilizadas para a produção de materiais assim como as aplicações vêm se desenvolvendo em ritmo bastante acelerado (BÄR, 2008).

A nanotecnologia tem atraído o interesse de inúmeros grupos, devido ao seu enorme potencial de aplicação nos mais variados setores industriais e ao impacto de seus resultados no desenvolvimento tecnológico e econômico da sociedade. Nesse contexto, existe uma grande quantidade de áreas onde a nanotecnologia pode oferecer uma contribuição significativa, algumas das quais, inclusive, já possuem produtos sendo comercializados. Alguns exemplos são apresentados a seguir (BÄR, 2008).

- Cosméticos – principalmente protetores solares;
- Embalagens de produtos alimentícios com melhores propriedades de barreira, reduzindo a penetração de gases e possibilitando uma melhor conservação dos alimentos;
- Ferramentas de corte de alta tenacidade e baixa fragilidade;
- Materiais com elevada relação resistência/massa, para aplicações na área aeroespacial, biomédica e em meios de transporte, de uma forma geral;
- Materiais para filtração e catálise;

- Próteses e implantes;
- Revestimentos superficiais para aumento de resistência a corrosão e ao desgaste;
- Sensores de gases, capazes de detectar a presença de gases nocivos em ambientes fechados ou abertos, e passíveis de serem utilizados para caracterizar a qualidades de bebidas e de produtos alimentícios;
- Peças para micromecânica e microeletrônica em escala de 100 nm.

O domínio da nanotecnologia encontra-se compreendido entre 0,1 e 100 nm (desde dimensões atômicas até aproximadamente o comprimento de onda da luz visível), região onde as propriedades dos materiais são determinadas e podem ser controladas. Apesar de a ciência dos átomos e moléculas simples, de um lado, e a ciência da matéria, desde a micro até a macroestrutura, do outro, já estarem bem estabelecidas e fundamentadas, a nanotecnologia ainda se encontra na sua fase inicial, pois ainda há muito a ser compreendido sobre o comportamento dos materiais em nanoescala (DURÁN, 2006).

A nanotecnologia é claramente uma área de pesquisa e desenvolvimento muito ampla e interdisciplinar uma vez que se baseia nos mais diversos tipos de materiais (polímeros, cerâmicas, metais, semicondutores, compósitos e biomateriais), estruturados em escala nanométrica – nanoestruturados – de modo a formar blocos de construção (*building blocks*) como *clusters*, nanopartículas, nanotubos e nanofibras que, por sua vez, são formados a partir de átomos ou moléculas. Dessa forma, a síntese controlada desses blocos de construção e seu subsequente arranjo para formar materiais e/ou dispositivos nanoestruturados constituem os objetivos centrais da nanotecnologia (DURÁN, 2006).

A síntese e o controle dos materiais em escala nanométrica antecipam a fabricação e o controle da estrutura da matéria num nível molecular e representa o início de uma nova e revolucionária era, onde se pode ter acesso a novas propriedades e comportamento de materiais e de dispositivos de modo nunca visto. Por exemplo, metais nanoestruturados são mais dúcteis que os metais convencionais, podendo ser usados nos mais variados tipos de aplicações, principalmente na soldagem a frio (DURÁN, 2006).

A habilidade de medir, manipular e organizar a matéria em nanoescala, como o que ocorre, por exemplo, nos nanotubos de carbono (Figura 1.1), nas moléculas baseadas na estrutura do DNA, nos pontos quânticos e nos dispositivos moleculares, assim como os novos fenômenos apresentados pelos materiais nanoestruturados, tais como aqueles causados pelo confinamento de tamanho e computação quântica são descobertas científicas importantes que

começam a apontar para os possíveis avanços que serão alcançados pela ciência num futuro próximo (DURÁN, 2006).

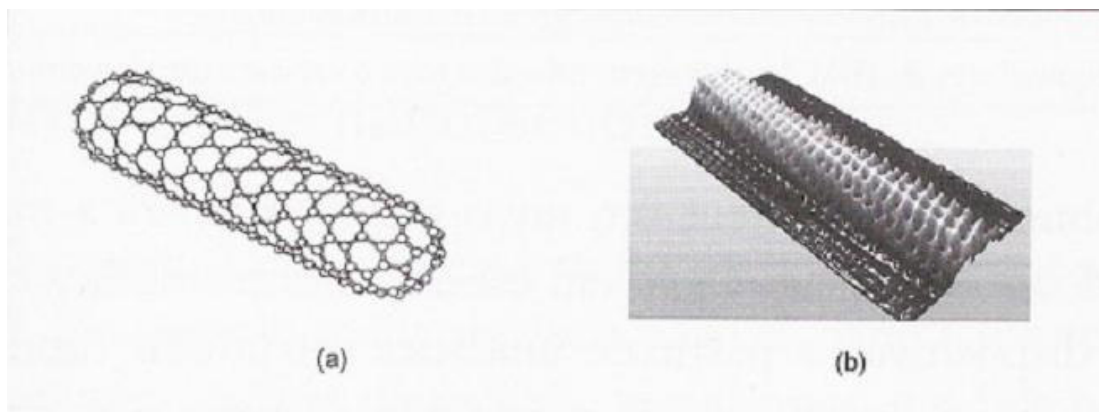


Figura 1.1 – Estrutura de um nanotubo de carbono: (a) projetada em computador, e (b) imagem de microscopia de varredura por tunelamento.  
Fonte: DURÁN, 2006.

Em polímeros, a nanotecnologia tem gerado grande interesse tecnológico e científico na área de nanocompósitos. Os primeiros nanocompósitos foram produzidos adicionando as nanopartículas ao sistema de polimerização em seu estágio inicial. Estudos recentes, entretanto, mostram que bons resultados podem ser obtidos através da mistura de cargas com o polímero fundido, em extrusora. (BÄR, 2008).

Com o rápido desenvolvimento dos nanocompósitos poliméricos, há um interesse crescente por parte de centros de pesquisa e indústrias, em entender os processos de estabilidade térmica e o comportamento da degradação destes materiais. É muito importante entender os mecanismos assim como a cinética de degradação, bem como as mudanças nas propriedades mecânicas e alteração na superfície da amostra causada pela adição das nanopartículas às matrizes poliméricas (BÄR, 2008).

## 2.2 COMPÓSITOS COM MATRIZ POLIMÉRICA

Várias tecnologias atuais exigem materiais com combinações não comuns de propriedades, que não podem ser atendidas de maneira isolada, por materiais convencionais. Por exemplo, associar em um mesmo material baixa densidade com alta resistência mecânica e resistência à corrosão é praticamente impossível. As combinações e faixas de propriedades dos materiais foram sendo ampliadas através do desenvolvimento de materiais compósitos ou de misturas poliméricas (Fonte: <http://www.dema.puc-rio.br/cursos/mateng/Aula12.pdf>).

De uma maneira geral, pode-se considerar um compósito como sendo qualquer material conjugado formado por pelo menos duas fases ou dois componentes, sendo que uma das fases é contínua (matriz), e a outra, dispersa (elemento de reforço) (CANEVAROLO, AGNELLI, PESSAN, 1998). Dependendo do material empregado na matriz, o compósito pode ser classificado como: polimérico, metálico ou cerâmico. Em relação ao elemento de reforço, os compósitos podem ser classificados como: compósito reforçado por partículas, por fibras ou estrutural, conforme esquematizado na Figura 1.2 (Fonte: [http://www.estg.ipleiria.pt/files/288121\\_trab\\_composito\\_4592563b2f002.pdf](http://www.estg.ipleiria.pt/files/288121_trab_composito_4592563b2f002.pdf)).

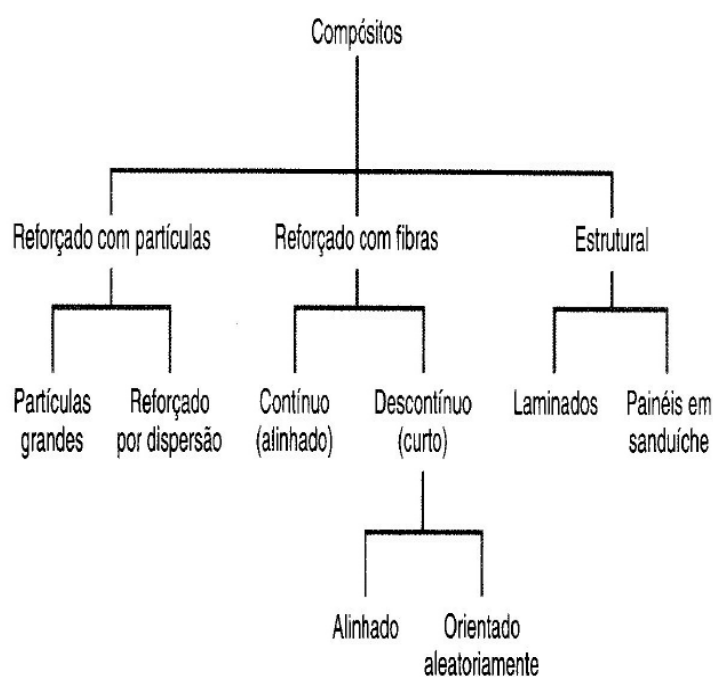


Figura 1.2 – Esquema de classificação de materiais compósitos.

Fonte: [http://www.estg.ipleiria.pt/files/288121\\_trab\\_composito\\_4592563b2f002.pdf](http://www.estg.ipleiria.pt/files/288121_trab_composito_4592563b2f002.pdf).

Devido à grande variedade de materiais possíveis de serem utilizados como reforço e no “design” de matrizes, assim como a possibilidade de combinar esses diferentes materiais em uma ampla faixa de frações volumétricas, os materiais compósitos podem ser produzidos de forma a exibir uma extensa faixa de combinações de módulo de elasticidade, resistência mecânica e tenacidade. As propriedades desses materiais são, de maneira geral, influenciadas por diversos fatores, entre os quais podem ser citados: tipos, distribuição, geometria, propriedades, fração volumétrica de fibras, características da interface fibra/matriz e método de cura, entre outros (ALBUQUERQUE, 2005).

A possibilidade de obtenção de propriedades para aplicações específicas é um dos atributos mais importantes dos compósitos. Outra vantagem em relação aos materiais convencionais é que os compósitos podem ser projetados para exibir propriedades específicas em direções pré-determinadas (ALBUQUERQUE, 2005).

Existem várias razões para se usar materiais compósitos, entre elas, a obtenção das seguintes melhorias nas propriedades físico-mecânicas (BÄR, 2008):

- aumento da dureza, resistência e estabilidade dimensional;
- aumento da tenacidade ou resistência ao impacto;
- aumento da temperatura de deflexão térmica (HDT);
- aumento das propriedades de amortecimento mecânico;
- redução da permeabilidade a gases ou a líquidos;
- modificação de propriedades elétricas;
- redução de custo.

Em relação ao binômio custo-benefício, os polímeros de engenharia, normalmente caros, podem se tornar mais acessíveis do ponto de vista econômico através da sua combinação com polímeros e cargas convencionais de custo baixo, gerando assim novos materiais com amplos espectros de propriedades. Dessa forma, as misturas poliméricas, assim como os compósitos constituem, uma área de grande importância comercial, cujos investimentos tanto em pesquisa básica quanto em pesquisa aplicada, vêm crescendo ativamente. Esse fato decorre basicamente do baixo custo e do grande volume de produção desses materiais, cujas propriedades podem ser otimizadas pela seleção criteriosa dos componentes da mistura (COELHO et al., 2006).

Poucos polímeros/resinas são utilizados comercialmente como obtidos nas reações de síntese. Torna-se necessário em diversos processos e aplicações, o uso de aditivos para tornar o polímero “base” mais tenaz, mais flexível, mais resistente à radiação ultravioleta, mais barato, mais fácil de processar, colorir, mais estável termicamente, etc. Dessa formas, vários aditivos são misturados ao polímero com o objetivo de melhorar ou otimizar suas propriedades e/ou comportamento, de maneira a adequá-lo a uma variedade de aplicações (CANEVAROLO, AGNELLI, PESSAN, 1998).

Os principais aditivos para plásticos são: cargas inertes, cargas reforçantes, reforços fibrosos, plastificantes, lubrificantes e auxiliares de fluxo, corantes e pigmentos, estabilizantes térmicos, antioxidantes, absorvedores de luz ultravioleta, retardantes de chama, aromatizantes,

aditivos anti-fungos, modificadores de impacto, dentre outros (CANEVAROLO, AGNELLI, PESSAN, 1998).

Materiais inorgânicos duros podem ser freqüentemente adicionados aos polímeros dando origem a compósitos, onde o material polimérico forma uma fase contínua, e o material inorgânico, no caso, o elemento de reforço, encontra-se disperso dando origem a uma fase discreta, descontínua (BÄR, 2008).

As cargas podem ser definidas como substâncias relativamente inertes que adicionadas a compostos poliméricos reduzem seu custo e/ou melhoram suas propriedades físicas, particularmente dureza, rigidez e resistência mecânica. Carga difere de reforço em dois aspectos. As cargas são geralmente particuladas e elas não alteram significativamente a resistência mecânica do produto. Elementos de reforço, segundo alguns autores, são geralmente fibrosos e alteram marcadamente as propriedades do produto, tais como resistência mecânica (CANEVAROLO, AGNELLI, PESSAN, 1998).

As cargas utilizadas normalmente na indústria de polímeros são: argilas, silicatos, talcos e carbonatos. O carbonato de cálcio utilizado neste trabalho é classificado como carga particulada não-reforçantes (CANEVAROLO, AGNELLI, PESSAN, 1998).

Algumas cargas atuam como pigmentos (giz, dióxido de titânio e negro fumo); algumas atuam como lubrificantes (disulfeto de molibdênio e grafite); e algumas aumentam a condutividade térmica e elétrica, e propriedades magnéticas (sulfato de bário, pós e óxidos metálicos). A maioria das cargas aumenta a densidade da matriz polimérica (CANEVAROLO, AGNELLI, PESSAN, 1998).

Algumas características das cargas que são relacionadas ao desempenho destes materiais são: tamanho e distribuição média de tamanho das partículas; forma das partículas e porosidade; natureza química da superfície e impurezas (CANEVAROLO, AGNELLI, PESSAN, 1998).

### **2.3 NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS**

Nanocompósitos poliméricos são materiais em nanoescala, em que pelo menos um dos componentes tem uma dimensão menor do que 100 nm. Estes materiais oferecem uma oportunidade de explorar novos comportamentos e aplicações não apresentadas pelos materiais convencionais. As nanopartículas na maioria das vezes exercem um efeito muito forte nas propriedades dos compósitos, mesmo quando utilizadas em teores muito baixos. Isto ocorre principalmente devido às pequenas distâncias entre as partículas e a conversão de uma



grande fração da matriz polimérica próxima à superfície destas partículas em uma interfase de diferentes propriedades, que provoca alterações na morfologia. Como resultado, as propriedades desejadas são geralmente alcançadas utilizando uma fração volumar baixa de carga, que permite que os nanocompósitos mantenham a homogeneidade macroscópica e a baixa densidade do polímero. Além disso, a forma geométrica das partículas desempenha um papel importante na determinação das propriedades dos compósitos (MITTAL, 2009).

Os nanocompósitos que contém material inorgânico como elementos de reforço, podem ser classificados com base nas dimensões da partícula primária, em três categorias diferentes. Quando todas as três dimensões das partículas se encontram em escala nanométrica, o material inorgânico tem a forma de partículas esféricas, como as partículas de sílica. Cargas com duas dimensões em escala nanométrica e a terceira em microns incluem os nanotubos de carbono e os *whiskers*. Quando as cargas apresentam duas dimensões na faixa dos micrômetros, e a terceira em escala nanométrica, as cargas incluem os silicatos em camadas ou aluminosilicatos. Embora nanocompósitos constituídos por materiais inorgânicos de todas as três categorias tenham sido sintetizados e utilizados a nível comercial, os baseados em silicatos em camadas são os que têm sido mais estudados (MITTAL, 2009).

Atualmente, estudos relacionados ao uso de cargas em nanoescala, tais como: nanopartículas de carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ), dióxido de silicone ( $\text{SiO}_2$ ) e sulfato de bário ( $\text{BaSO}_4$ ) têm sido desenvolvidos. Para melhorar o nível de dispersão das partículas ultrafinas, vários aditivos surfactantes têm sido utilizados. Dentre estes se destaca o estearato de cálcio, utilizado na maioria dos casos. (DUBNIKOVA et al., 2008). Sob certas condições, observou-se uma melhoria significativa na resistência ao impacto de polímeros processados com uma baixa concentração de carga (CHAN et al, 2002, COHEN et al., 2002, DUBNIKOVA et al., 2008 & MITTAL, 2009). No entanto, as explicações do efeito das microestruturas obtidas sobre a energia da fratura do polímero são muitas vezes conflitantes e controversas. Os efeitos observados são explicados tanto por um aumento ou diminuição das interações de adesão nos contornos interfaciais, mudanças na cristalização e na estrutura esferulítica da matriz polimérica, ou variações no mecanismo de deformação do polímero na presença de inclusões em nanoescala (CHAN et al., 2002; DUBNIKOVA et al., 2008 & WAN et al., 2006).

Os nanocompósitos estão atraindo o interesse do mercado e gerando um número crescente de estudos e pesquisas devido à possibilidade de obtenção de propriedades de desempenho nunca alcançadas (RONG et al., 2007; YANG et al., 2006 & ZHANG et al, 2003).

Como os nanocompósitos apresentam propriedades semelhantes às dos compósitos convencionais, se utilizando uma fração muito menor de carga, muitas das técnicas de fabricação caras e incômodas que são comuns aos compósitos poliméricos de fibras ou reforço mineral, são evitadas. Ao invés destas, técnicas como extrusão e moldagem por injeção, normalmente usadas no processamento de polímeros virgens são freqüentemente utilizadas no desenvolvimento de nanocompósitos. Além disso, filmes e fibras também podem ser obtidos através de processos de fabricação simples (BÄR, 2008).

Como mencionado anteriormente, a enorme área interfacial dos nanocompósitos poliméricos contribui, em grande medida, para causar modificações profundas nas propriedades dos compósitos, mesmo quando um teor relativo de carga muito baixo é utilizado (MITTAL, 2009 & YANG et al., 2006). A obtenção de uma dispersão homogênea das nanopartículas, entretanto, é muito difícil, pois as nanopartículas com alta energia de superfície são fáceis de ser aglomeradas. Para evitar a formação de aglomerados, estudos têm sido realizados envolvendo a polimerização *in-situ* de monômeros na presença de nanopartículas (BÄR, 2008; GRAY, et al., 1997; LEE, JANG, 1996 & YANG et al., 2006) e outras técnicas de polimerização por intercalação (RONG et al., 2005; YANG et al., 2006 & ZHANG et al., 2005).

Embora as nanopartículas possam ser uniformemente dispersas, os métodos usados que envolvem processos complexos, condições especiais e de alto custo ficam limitados a uma escala laboratorial. Do ponto de vista industrial, o processamento de nanocompósitos poliméricos no estado fundido é considerado superior aos outros métodos, porque os materiais podem ser produzidos em grande escala e a um baixo custo de produção, condições adequadas para a indústria de plásticos existentes (YANG et al., 2006).

Nanocompósitos constituídos de matriz polimérica, no entanto, são muito difíceis de serem obtidos através da utilização de técnicas de processamento de polímeros convencionais. Este fato ocorre devido a forte tendência à aglomeração que as nanopartículas apresentam, sendo difícil de ser superada pela força limitante de cisalhamento utilizada durante o processamento. Para quebrar os aglomerados de nanopartículas e para produzir compósitos nanoestruturados, a modificação da superfície destas nanopartículas se torna uma questão fundamental (YANG et al., 2006).

Giannelis e colaboradores (1993) relataram uma rota de intercalação no estado fundido para a síntese de nanocompósitos poliméricos. Nessa rota de síntese de nanocompósitos, polímeros de alto peso molecular são fundidos em altas temperaturas e a carga é adicionada ao fundido. Este método tornou-se o preferido para a produção de nanocompósitos, em

especial quando polímeros comercialmente importantes, como poliolefinas, são utilizados. Desde então, nanocompósitos com praticamente todas as matrizes poliméricas foram desenvolvidos e um número de métodos diferentes de fabricação para a delaminação da carga, no caso de silicatos em camadas, em matrizes de polímeros tem sido desenvolvido.

Melhorias substanciais nas propriedades, como resistência, módulo de elasticidade, estabilidade térmica, retardância à chama e redução da permeabilidade de gás utilizando baixa fração em volume de carga têm sido obtidas. (MITTAL, 2009).

Embora nanocompósitos, com partículas bem dispersas em diversas matrizes poliméricas tenham sido produzidos com graus variáveis de sucesso, as aplicações comerciais desses materiais, de acordo com Mittal (2009) estão ainda na “infância” e algumas das questões fundamentais que envolvem a tecnologia dos nanocompósitos ainda precisam ser respondidas, a fim de que as propriedades e o comportamento desses materiais possam ser melhores controlados.

#### **2.4 MATRIZ POLIMÉRICA: POLIPROPILENO**

O polipropileno (PP) é um polímero semicristalino, termoplástico, produzido através da polimerização do propeno na presença de catalizador estereoespecífico, capaz de controlar a forma com que o monômero é introduzido na cadeia polimérica, dando origem a estruturas com alta regularidade estrutural. As macromoléculas de polipropileno podem conter milhares de unidades monoméricas (BÄR, 2008).

O polipropileno é uma resina de baixa densidade que oferece um bom equilíbrio de propriedades térmicas, químicas e elétricas, acompanhadas de resistência mecânica moderada. O PP apresenta resistência limitada ao calor; existem, entretanto, tipos termoestabilizados destinados a aplicações que exijam uso prolongado a elevadas temperaturas. A vida útil de peças produzidas com estes “grades” do polímero pode atingir cinco anos a 120°C, dez anos a 110°C e vinte anos a 90°C.

(Fonte: <http://www.vick.com.br/vick/produtos/polipropileno/polipropileno.htm>)

A maioria dos artefatos á base de polipropileno é produzida através de moldagem por injeção, por sopro ou extrusão, a partir da resina com aditivos tradicionais ou a partir de compostos reforçados. As composições de polipropileno sem reforço são utilizadas em embalagens, tais como os recipientes de cosméticos e de produtos farmacêuticos moldados por sopro, além dos destinados a alimentos. As espumas de PP são empregadas em móveis e nos encostos de assentos de automóveis. Tanto os tipos de PP reforçados como os não

reforçados são aplicados na indústria automotiva, em aparelhos domésticos e elétricos, como por exemplo, em carcaças de bateria, de lanterna, rotores de ventoinha, pás de ventiladores, como suporte para peças elétricas condutoras de corrente, carretéis de bobinas, capas protetoras de cabo elétrico, jogos magnéticos de TV, cartuchos para fusíveis e como isoladores, entre outras aplicações.

(Fonte: <http://www.vick.com.br/vick/produtos/polipropileno/polipropileno.htm>)

As principais propriedades do polipropileno são: elevada resistência química e a solventes, boas propriedades de processamento, alta resistência à fratura por flexão ou fadiga, o que o torna adequado a aplicações em dobradiças; boa resistência ao impacto acima da temperatura ambiente (acima de 23 °C); boa estabilidade térmica; baixa absorção de umidade; facilidade de incorporar pigmentos ou corantes ou aditivos e facilidade de ser usinado.

(BÄR, 2008 & <http://www.vick.com.br/vick/produtos/polipropileno/polipropileno.htm>)

Devido às suas desejáveis propriedades mecânicas e físicas, como por exemplo, a ductilidade e resistência à temperatura ambiente ou sob taxas moderadas de deformação, o polipropileno tem sido uma das resinas de commodities mais amplamente utilizada nos diferentes segmentos de aplicação (ABREU, FORTE, 2006; AVELLA et al., 2006; KHOSH, BAGHERI, ZOKAEI, 2008; MAI et al., 2004; MODESTI et al., 2006; WAN et al., 2006 & YANG et al., 2006).

Como mencionado anteriormente, devido ao fato de apresentar boas propriedades de processamento, facilidade de serem reciclados, propriedades mecânicas relativamente elevadas e baixo custo, o PP tem encontrado uma ampla gama de aplicações nos mercados de bens domésticos, embalagens e automóveis. No entanto, devido ao módulo elástico relativamente baixo, à alta sensibilidade durante entalhe e à baixa resistência ao impacto, especialmente sob condições extremas, como temperaturas baixas ou altas taxas de tensão, a aplicação do PP como um termoplástico de engenharia é ainda limitada (BRACHET et al., 2008; KHOSH, BAGHERI, ZOKAEI, 2008; MAI et al., 2004; WAN et al., 2006 & YANG et al., 2006).

Assim, o desafio de aumentar a resistência ao impacto e o módulo de PP tem provocado um interesse considerável por parte de pesquisadores e indústrias (KHOSH, BAGHERI, ZOKAEI, 2008; WAN et al., 2006 & YANG et al., 2006). Por conseguinte, esta demanda crescente do mercado tem gerado uma série de estudos visando uma melhor compreensão da relação estrutura-propriedade e dos mecanismos de tenacificação do polipropileno. As propriedades mecânicas como a tenacidade, assim como os micro

mecanismos dominantes de fratura do polipropileno dependem de vários parâmetros tais como a morfologia cristalina, estrutura e aditivos, que são incorporados à matriz.

Materiais inorgânicos como o vidro (esferas e fibras), talco, mica, e carbonato de cálcio são comumente incorporados à matriz PP para melhorar suas propriedades mecânicas e físicas e também para reduzir seu custo. Introdução de cada uma dessas cargas inorgânicas pode alterar a estrutura cristalina e a morfologia da matriz de polipropileno também (KHOSH, BAGHERI, ZOKAEI, 2008; YANG et al., 2006; WAN et al., 2006 & ZEBARJAD et al., 2006). Dentro deste contexto, a modificação de polipropileno com nanopartículas tem sido bastante investigada, visto que pode aumentar significativamente suas propriedades físicas e mecânicas (RONG et al, 2007; WAN et al., 2006 & YANG et al., 2006).

Há diversos trabalhos publicados visando o desenvolvimento de nanocompósitos de polipropileno (AHMADI et al., 2007; AVELLA et al., 2006; CHAN et al., 2006; DUBNIKOVA, 2008; KHOSH, BAGHERI, ZOKAEI, 2008; LI, FANG, ZHENG, 2004; MAI et al., 2004; MODESTI et al., 2006; NEJAD et al., 2007; RONG et al., 2005; RONG et al., 2007; TJONG et al., 2003; WANG et al., 2004; WAN et al., 2006 & YANG et al., 2006; ZHANG et al., 2003 & ZHANG et al., 2005).

Marcia Bär (2008) estudou, em sua dissertação, nanocompósitos de PP / bentonita (argila) e verificou que materiais híbridos (nanocompósitos de PP/argila) apresentam maior módulo de flexão em relação ao PP puro.

Nejad e colaboradores (2007) verificaram através de análise termogravimétrica (TGA) que nanocompósitos de PP / argila apresentam boa estabilidade térmica. A introdução de cerca de 3% de argila em nanocompósitos causou um aumento da temperatura do início da degradação, em relação à do PP puro, de 22°C. Ensaio mecânicos mostraram que os nanocompósitos de polipropileno apresentaram também um aumento no Módulo de Young. A dureza e a resistência à tração diminuíram ligeiramente com o aumento da carga de argila em relação ao PP puro.

Mittal (2009) constatou uma melhoria no módulo de elasticidade dos nanocompósitos de polipropileno e silicato modificado com íons dioctadecildimetilamônio. O módulo aumentou linearmente em função do teor de nanocarga adicionada, apresentando um aumento de 45% em relação ao módulo do polipropileno puro quando com 4 %vol de carga foi adicionado ao polímero.

A utilização e a demanda do polipropileno no mercado estão aumentando em um ritmo muito rápido. Em 2000, o polipropileno representou 23% da demanda de termoplásticos na Europa Ocidental. Adotando como parâmetro, vendas em toneladas, considera-se o

polipropileno, o terceiro mais importante plástico a nível mundial. Na verdade o polipropileno pode ser produzido a partir de uma matéria-prima oriunda da petroquímica de baixo custo, tornando-se um termoplástico barato, em relação aos outros, ao apresentar boa processabilidade e propriedades mecânicas desejáveis. (BRACHET et al., 2008 & ZEBARJAD et al., 2006). No entanto, devido à inércia química e a grande concentração em volume torna-se uma das formas mais visíveis de resíduos em aterros. A pressão para reciclar os plásticos aumentou significativamente por razões econômicas, políticas e ambientais na sociedade de hoje (BRACHET et al., 2008).

Dentro desse contexto, Brachet e colaboradores (2008) estudaram a modificação das propriedades mecânicas de polipropileno reciclado oriundo de embalagens pós-consumo através da adição de estabilizantes, de elastômeros (borracha de etileno-octeno, EOR) e carbonato de cálcio. Os pesquisadores verificaram que a adição de carbonato de cálcio não teve qualquer influência significativa sobre os resultados, embora os dados indicassem que a adição de carbonato de cálcio reduz o efeito de borracha adicionada.

Carbonato de cálcio é uma das primeiras cargas inorgânicas que têm sido utilizadas em polipropileno (KHOSH, BAGHERI, ZOKAEI, 2008). É mostrado que a adição de  $\text{CaCO}_3$  micrométrico reduz a resistência à fratura de PP (ZEBARJAD et al., 2006). No entanto, nos últimos anos, a adição de nanopartículas de  $\text{CaCO}_3$  ao PP tem despertado bastante interesse (KHOSH, BAGHERI, ZOKAEI, 2008), pois verificou-se que as nanocargas melhoram a resistência e a rigidez do polímero (CHAN et al., 2002; COHEN et al., 2002; KHOSH, BAGHERI, ZOKAEI, 2008; MAI et al., 2004; WANG et al., 2004 & YANG et al., 2006). De uma maneira geral a literatura relata aumentos significativos, especialmente no módulo de Young do PP com a adição de carbonato de cálcio (COHEN et al., 2002; GOLDMAN e COPSEY, 2000; RONG et al., 2005; YANG et al., 2006; ZEBARJAD et al. 2006 & ZUIDERDUIN et al., 2003).

## **2.5 CARGA: CARBONATO DE CÁLCIO**

O carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) é uma das cargas inorgânicas mais utilizadas para termoplásticos (LAM et al., 2005 & MAI et al., 2004). O  $\text{CaCO}_3$  de tamanho em escala micrométrica é tradicionalmente mais usado para reduzir o custo de resinas relativamente caras. A partícula do  $\text{CaCO}_3$  em escala micrométrica, entretanto, tem um efeito muito limitado nas propriedades dos polímeros, devido à fraca interação entre as partículas e estes materiais. Por tal motivo, estudos têm sido realizados para modificar a superfície das

partículas de  $\text{CaCO}_3$  de forma a melhorar esta interação e assim melhorar as propriedades dos materiais poliméricos (LAM et al., 2005).

Há uma forte interação existente entre  $\text{CaCO}_3$  em escala nanométrica e polímeros, principalmente, devido ao fato das nanopartículas de carbonato de cálcio possuírem uma forma esférica, o que acarreta em uma melhor interação entre o polímero e a carga, uma vez que há um maior recobrimento destas partículas pelo polímero. Outra característica favorável ao carbonato de cálcio é o fato dele ser um hidrofóbico, o que melhora a sua interação com polímeros apolares (*Nanoparticle Modifying Action on Polymers*, 2005).

O carbonato de cálcio não possui uma estrutura em camadas, como os silicatos e, portanto, não há polimerização por intercalação ou esfoliação em nanocompósitos poliméricos de  $\text{CaCO}_3$ . No entanto, devido a uma maior área interfacial entre as nanopartículas de  $\text{CaCO}_3$  e os polímeros, é esperado que as propriedades destes materiais sejam melhores do que as dos compósitos com  $\text{CaCO}_3$  em escala micrométrica (LAM et al., 2005).

Em um estudo de processamento de compósitos de acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS) e carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ), Liang e colaboradores (2002), compararam compósitos de ABS/ $\text{CaCO}_3$  processados com  $\text{CaCO}_3$  de três diferentes tamanhos de partícula e diferentes tratamentos de superfície da carga. Os pesquisadores observaram que o tamanho de partícula e o tratamento de superfície tiveram um efeito insignificante sobre as propriedades mecânicas dos materiais. Os autores verificaram, ainda, que houve um aumento do módulo de Young e da resistência à flexão do polímero, e diminuição das resistências à tração e ao impacto com o acréscimo de carga nos compósitos de ABS/ $\text{CaCO}_3$ . Além disso, houve um aumento linear da temperatura vítrea ( $T_g$ ) com a adição de carga, indicando que a adição da carga contribuiu para melhorar a resistência ao calor da resina.

Em outro estudo focado no desenvolvimento de compósitos de ABS/ $\text{CaCO}_3$ , Lam e colaboradores (2005) fizeram uma comparação da dispersão das partículas da carga e das propriedades mecânicas obtidas a partir de compósitos de ABS processados com carbonato de cálcio em escala nanométrica e em escala micrométrica. Através de análises de microscopia eletrônica de varredura, os pesquisadores observaram que os aglomerados das nanopartículas de carbonato de cálcio (NPCC) foram distribuídos na matriz do ABS em tamanhos muito menores do que os das micropartículas de carbonato de cálcio (MCC).

Com relação as propriedades mecânicas, foi observado um aumento do Módulo de Young do ABS com a adição de ambas as cargas (NPCC e MCC). Houve, entretanto, uma diminuição da resistência à tração, em ambos os casos. As propriedades encontradas nos compósitos de NPCC foram superiores as do MCC. Houve um aumento do módulo em teores

baixos de carga e um aumento da resistência ao impacto até um teor de 2% p/p. Adição de teores maiores de nanocarga, no entanto, causou uma queda da resistência ao impacto do ABS que, entretanto, ainda apresentou valores superiores aos do MCC. Essa superioridade nas propriedades apresentadas pelo ABS/NPCC foi atribuída à enorme área interfacial dos nanocompósitos poliméricos e a mecanismos de tenacificação por cavitação.

Ensaio reológicos revelaram uma diferença significativa entre a microestrutura do ABS/MCC e do ABS/NPCC no estado fundido. A adição de carbonato de cálcio em escala micrométrica simplesmente causou um aumento da viscosidade da matriz, enquanto a carga em escala nanométrica provocou uma mudança da resposta reológica de ABS, como perda do plateau Newtoniano em concentrações iguais ou superiores a 6% p/p de carga. Quando a taxa de cisalhamento imposta aos materiais foi superior a  $1 \text{ s}^{-1}$ , todas as curvas do ABS/NPCC apresentaram forma similar a apresentada pelo ABS puro. Este resultado foi atribuído à orientação molecular da matriz ABS (LAM et al., 2005).

Estudos de nanocompósitos de carbonato de cálcio demonstraram que a adição de nanopartículas de  $\text{CaCO}_3$  ao poli(tereftalato de etileno) (PET) aumentou a temperatura de transição vítrea e de fusão do polímero. As partículas da carga também funcionaram como agente nucleante para o PET (DI LORENZO, ERRICO E AVELLA, 2002).

O carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) é uma das cargas inorgânicas mais usadas com o polipropileno (YANG et al., 2006). Recentemente, estudos sobre nanocompósitos de PP/ $\text{CaCO}_3$  têm sido descritos na literatura (AVELLA et al., 2006; CHAN et al., 2006; DUBNIKOVA, 2008; KHOSH, BAGHERI, ZOKAEI, 2008; LI, FANG, ZHENG, 2004; MAI et al., 2004; RONG et al., 2005; RONG et al., 2007; TJONG et al., 2003; WAN et al., 2006 & YANG et al., 2006).

Chan e colaboradores, 2002, estudando este sistema, mostraram que a adição de nanopartículas de  $\text{CaCO}_3$  em teores inferiores a 9,2 % vol ao PP causou um aumento do módulo do polipropileno de aproximadamente 85%. A resistência ao impacto sofreu um aumento significativo de 300%; a tensão e a deformação de ruptura, assim como a tensão e a deformação no ponto de escoamento, entretanto, não foram afetadas significativamente pela presença da carga. Os autores verificaram que houve uma boa dispersão da carga no PP. Os resultados do ensaio de tração foram atribuídos à ocorrência de dois efeitos contrários, que influenciam as propriedades mecânicas dos materiais. Um deles, a forte interação entre o polímero e o carbonato de cálcio, é responsável pelo aumento da resistência à tração, pelo aumento da resistência no ponto de escoamento e pelo decréscimo do alongamento na ruptura. O outro, o efeito nucleante da nanopartícula, que causa um decréscimo no tamanho do



esferulito, em geral, ocasiona uma redução nas resistências à tração e no ponto de escoamento, mas melhora o alongamento na ruptura. A dispersão da carga obviamente tem um efeito significativo nas propriedades mecânicas. Em teores elevados de carga não se obteve uma boa dispersão das nanopartículas.

Li, Fang e Zheng (2002) verificaram que, com o aumento da concentração das nanopartículas de carbonato de cálcio, houve inicialmente um aumento da resistência à tração do polipropileno e após o máximo da curva: resistência à tração *versus* concentração de carbonato de cálcio nanométrico ter sido atingido, houve um decréscimo. Este mesmo comportamento foi verificado nos ensaios de flexão. Os pesquisadores observaram que a utilização de uma concentração de 4 a 6 % vol de nanopartículas deu origem a um aumento da resistência ao impacto e da resistência à tração, devido à formação da fase cristalina  $\beta$  nessas condições.

Mai e colaboradores (2004) verificaram que a nanopartícula de carbonato de cálcio atua como agente nucleante do polipropileno, induzindo à formação da fase  $\beta$  do PP. Além disso, os pesquisadores observaram que a modificação destes nanocompósitos através da adição do monômero ácido acrílico (AA), na presença ou ausência de peróxido de dicumila, fez com que a temperatura de cristalização e a concentração de fase  $\beta$  tivessem um aumento substancial. Os ensaios mecânicos mostraram que as nanopartículas reforçam e tenacificam simultaneamente o polipropileno e que este efeito se torna mais pronunciado na presença do ácido acrílico. Além disso, na comparação dos compósitos de PP com cargas nanométricas e micrométricas de  $\text{CaCO}_3$ , foi verificado que as propriedades mecânicas dos nanocompósitos foram superiores às apresentadas pelos compósitos processados com cargas micrométricas.

Tjong e colaboradores (2003), no entanto, em ensaios mecânicos de nanocompósitos PP /  $\text{CaCO}_3$  obtiveram propriedades de tração inferiores aos obtidos quando compósitos de PP e  $\text{CaCO}_3$  em escala micrométrica foram ensaiados. Esse resultado foi atribuído à fraca dispersão das nanopartículas na matriz, que ficou evidenciada através de análises de microscopia eletrônica de varredura.

Os resultados obtidos nesta dissertação são decorrentes do desenvolvimento de um projeto de pesquisa denominado “Nanocompósitos Poliméricos” que vem sendo desenvolvido no IPRJ. O projeto desta Dissertação foi dividido em três etapas: (1) Avaliação das condições de processamento de polipropileno carregado com concentrações variáveis de carbonato de cálcio em escala nanométrica em extrusora de rosca dupla e das propriedades dos materiais obtidos. Nesta etapa, o processamento em extrusora foi efetuado utilizando parafusos com uma configuração que promove um cisalhamento relativamente alto. (2) Avaliação das condições de processamento do PP com concentrações variáveis de nanopartículas de carbonato de cálcio e das propriedades dos materiais obtidos. A configuração dos parafusos foi alterada de forma a minimizar o cisalhamento e prevenir uma possível reação de degradação do polímero. Assim, cinco elementos de mistura da configuração anterior do parafuso foram trocados por cinco elementos de transporte. (3) Comparação dos resultados obtidos na etapa 1 com os obtidos na etapa 2. Nesta última etapa, foram comparados os efeitos da variação do teor do aditivo inorgânico, da velocidade de rotação e da configuração dos parafusos da extrusora nas propriedades mecânicas dos produtos obtidos.

### 3. METODOLOGIA

Neste item, os materiais e métodos utilizados no desenvolvimento deste trabalho serão descritos.

#### 3.1 MATERIAIS

Os materiais utilizados neste estudo encontram-se relacionados a seguir.

##### 3.1.1 Polipropileno

O polímero utilizado foi o polipropileno (PP) em pó, de código JE6100, fornecido pela Suzano Petroquímica (Brasil), homopolímero de baixa fluidez que apresenta índice de fluidez e propriedades apresentadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Especificações gerais do polipropileno fornecidas pelo fabricante

<b>Parâmetros e Propriedades</b>	<b>Valor <sup>(a)</sup></b>	<b>Método ASTM</b>
<b><i>Físicas</i></b>		
Índice de Fluidez (230°C/2,16kg)	2,1 g/10min	D-1238
Densidade (23°C)	0,905 g/cm <sup>3</sup>	D-792
<b><i>Mecânicas</i></b>		
Resistência à Tração no Escoamento (50 mm/min)	36 MPa	D-638
Alongamento no Escoamento (50 mm/min)	9 %	D-638
Módulo de Flexão (1,3 mm/min)	1550 MPa	D-790
Resistência ao Impacto Izod @ 23°C	55 J/m	D-256
Dureza Shore D (1s)	73	D-2240
<b><i>Térmicas</i></b>		
Temperatura de Amolecimento Vicat (10N/Taxa A)	155 °C	D-1525
Temperatura de Distorção Térmica (0,45MPa)	92 °C	D-648

(a) Os valores mostrados foram fornecidos pelo fabricante e são típicos, medidos nos laboratórios da Nova Petroquímica de acordo com os métodos citados nas condições estabelecidas pela norma ASTM D-4101, os quais não devem ser entendidos como especificação do produto.

##### 3.1.2 Carbonato de cálcio

A carga utilizada foi o carbonato de cálcio (CaCO<sub>3</sub>) nanométrico doado pela *NanoMaterials Technology International Ltda* situada em Singapura, com as características, apresentadas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Características do carbonato de cálcio (CaCO<sub>3</sub>)

Código do Produto	NPCC-201
Umidade (%)	0,5
Fórmula Molecular	CaCO <sub>3</sub>
Temperatura térmica de decomposição (°C)	600
Diâmetro (nm)	40
Revestimento	Estearato de Cálcio
Massa específica (g/ml)	0,68
Forma da partícula	Cúbica

### 3.1.3 Irganox

O aditivo Irganox B 215 FF, doado pela *Ciba Especialidades Químicas Ltda* foi adicionado às amostras com o objetivo de estabilizar a mistura e auxiliar no seu processamento.

## 3.2 MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS

Os métodos utilizados para a preparação das amostras deste trabalho são descritos a seguir.

### 3.2.1 Processamento do polipropileno com as nanopartículas de carbonato de cálcio

O processamento do polipropileno com as nanopartículas de carbonato de cálcio foi efetuado da seguinte forma: inicialmente, o PP foi seco em uma estufa a vácuo (Estufa Marconi – com circulação de ar, Modelo MA 035) a 60°C - 70°C durante um período de 24h. Posteriormente, as amostras de polipropileno e carbonato de cálcio com quantidades pré-determinadas dos materiais foram preparadas em um recipiente de vidro fechado que foi agitado por aproximadamente 5 minutos, a fim de promover uma melhor homogeneidade das amostras. O carbonato de cálcio foi adicionado ao polipropileno em teores (teóricos) iguais a 0, 3, 5, 7, 10 e 15 % p/p. 1% do antioxidante, Irganox B 215 FF, foi adicionado a todas as

amostras. Após essa etapa, os materiais foram processados numa extrusora de rosca dupla *Extrusão Brasil - Modelo DRC 22 D*, com diâmetro de rosca  $\Phi=22\text{mm}$  e razão  $L/\Phi=36,4\text{mm}$  (Figura 3.1). As velocidades de rotação de rosca utilizadas foram de 350rpm e 450rpm (primeira etapa – parafuso tipo 1) e a 150rpm e 350rpm (segunda etapa – parafuso tipo 2), de forma a possibilitar a análise do efeito da rotação das roscas da extrusora nas propriedades mecânicas e no índice de fluidez dos materiais. O perfil de temperatura adotado nas fases da extrusora, em ambas as etapas, desde a zona de alimentação até a zona de dosagem, foi: 90/170/200/200/200 °C. Este perfil foi escolhido após estudo preliminar, devido ao fato de ter sido o que promoveu uma melhor processabilidade das misturas.



Figura 3.1 – Extrusora de rosca dupla – *Modelo DRC 22D*.  
Fonte: Laboratório Tecpol –IPRJ.

Duas configurações de parafuso foram usadas neste estudo. A Figura 3.2 apresenta os perfis utilizados, indicando onde houve a substituição de cinco elementos de mistura por elementos de transporte.

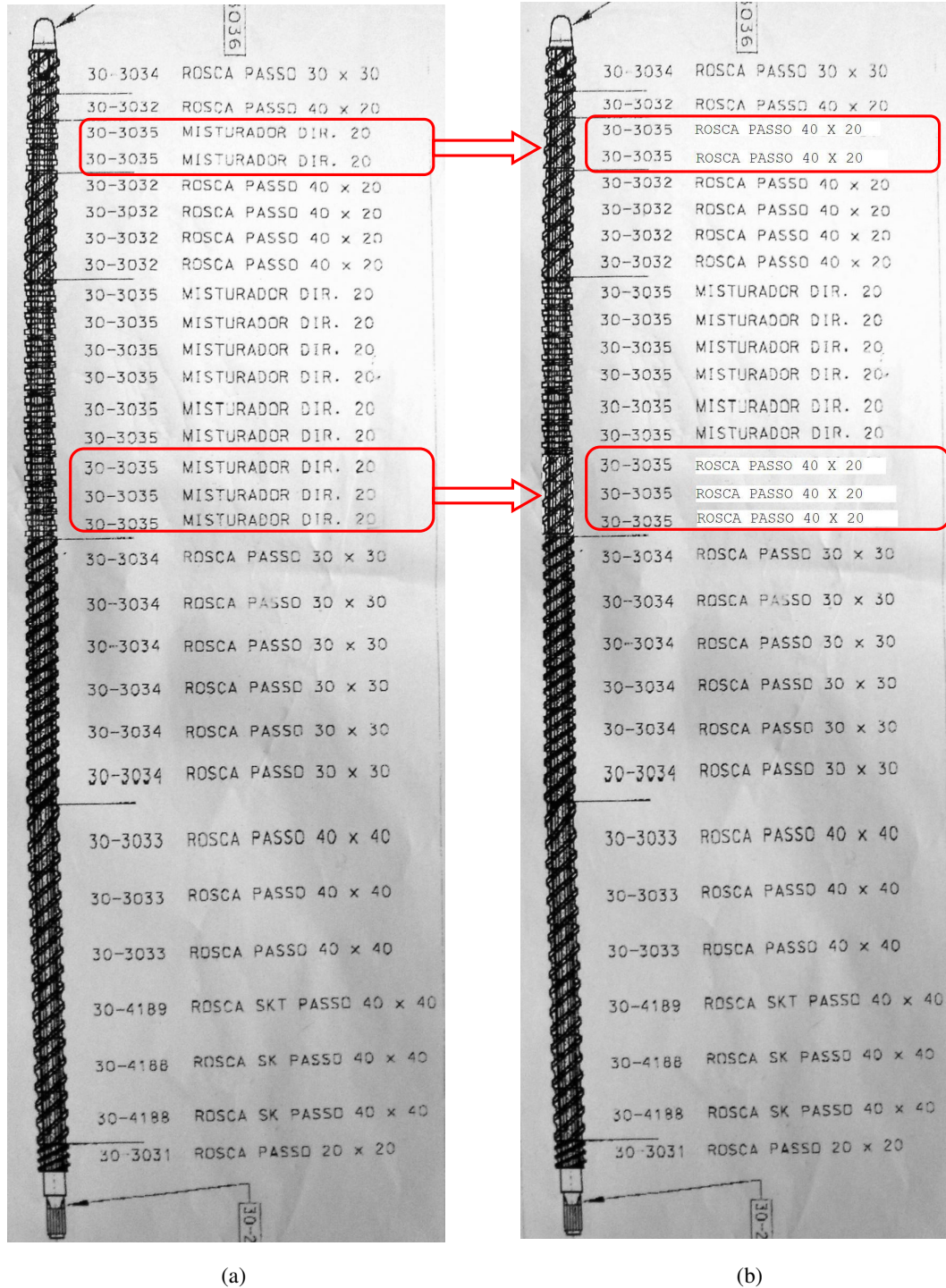


Figura 3.2 – Perfil do parafuso da extrusora na (a) primeira etapa – tipo1 e (b) segunda etapa – tipo 2.  
Fonte: Laboratório Tecpol – IPRJ.

### 3.2.2 Preparação dos corpos de prova para os ensaios mecânicos

A preparação dos corpos de prova (Figura 3.3) utilizados para os testes das propriedades mecânicas foi efetuada através da moldagem por injeção em uma injetora piloto, modelo *Battenfeld* (Figura 3.4), no Instituto Nacional de Tecnologia (INT) no Rio de Janeiro. Os corpos de prova correspondentes ao processamento dos materiais (primeira etapa) foram injetados a uma temperatura de 200°C e uma pressão de fechamento do molde de 40bar. Os corpos de prova correspondentes aos materiais processados na segunda etapa do projeto foram injetados a uma temperatura de 230°C e uma pressão de 150bar.

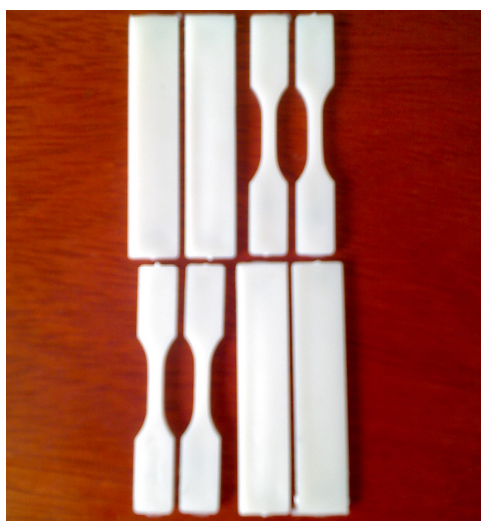


Figura 3.3 – Corpos de prova injetados.  
Fonte: Instituto Nacional de Tecnologia no Rio de Janeiro.



Figura 3.4 – Injetora Piloto.  
Fonte: Instituto Nacional de Tecnologia no Rio de Janeiro.

### 3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS

A caracterização dos nanocompósitos foi efetuada através de determinações de índice de fluidez, dos ensaios mecânicos (impacto, flexão e tração), através de técnica de análise térmica (termogravimetria – TG), utilizada para determinação do teor de carga efetivamente incorporado à mistura assim como da estabilidade térmica dos produtos obtidos e através da análise de microscopia eletrônica de varredura (SEM).

#### 3.3.1 Índice de fluidez (MFI)

As determinações do índice de fluidez foram efetuadas em um plastômetro de extrusão padronizado, *Modelo MP993a - Controller/Time Tinus Olsen*, (Figura 3.5) de acordo com a Norma padrão ASTM D 1238.



Figura 3.5 – Equipamento utilizado para determinação do índice de fluidez das misturas.  
Fonte: Laboratório Tecpol – IPRJ.

#### 3.3.2 Ensaio de resistência ao impacto

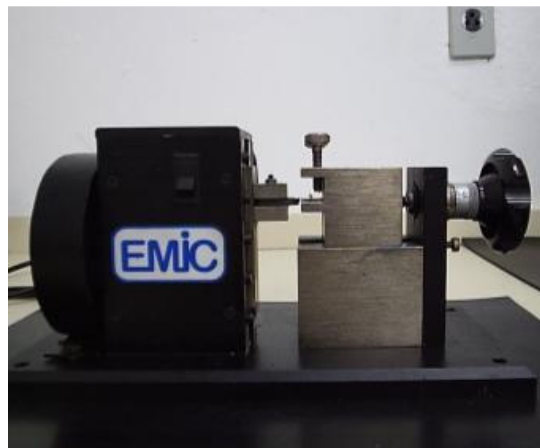
A resistência ao impacto é uma das propriedades de desempenho mais solicitadas na especificação do comportamento mecânico de polímeros, principalmente dos plásticos. A capacidade de um material polimérico suportar choques acidentais pode decidir sobre o sucesso ou o fracasso do seu uso em uma determinada aplicação.



Os ensaios de impacto foram realizados em uma máquina de ensaio de impacto para plásticos, *Modelo 92 T - Tinius Olsen* (Figura 3.6.a) de acordo com a Norma ASTM D 256. Uma média de 5 a 9 corpos de prova entalhados em V, entalhadeira *Modelo EMIC* (Figura 3.6.b), foi preparada para ensaio tipo Izod. Antes da realização dos testes, a profundidade do entalhe e a espessura dos corpos de prova foram medidas, sendo estes, então, submetidos a uma temperatura de  $23 \pm 3^{\circ}\text{C}$  por 48h.



(a)



(b)

Figura 3.6 – (a) Equipamento utilizado para os ensaios de impacto e (b) Entalhadeira.  
Fonte: Laboratório Tecpol – IPRJ.

### 3.3.3 Ensaio de resistência à flexão

O método mais comum de ensaios de flexão é o que utiliza o carregamento em um sistema com três pontos, tal como o realizado neste projeto. Nos ensaios de flexão em três pontos, o corpo de prova é ajustado em dois apoios fixados a um suporte (travessa fixa), e o carregamento é realizado por meio de um terceiro apoio (travessa móvel), posicionado a uma distância média entre os apoios fixados ao suportes. Na Figura 3.7, o dispositivo de ensaio de flexão em três pontos é representado esquematicamente.

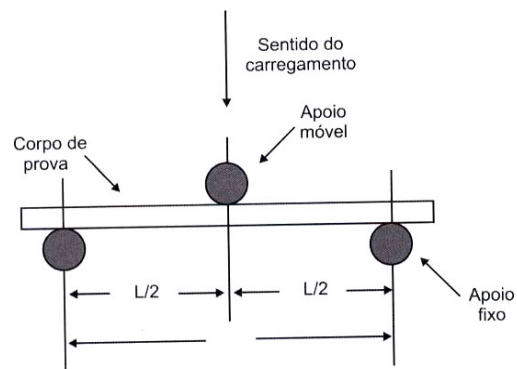


Figura 3.7 – Representação do dispositivo de ensaio de flexão em três pontos.  
Fonte: CANEVAROLO, 2004.

Os ensaios de flexão das amostras processadas na primeira etapa desta dissertação foram realizados no Instituto Nacional de Tecnologia (INT) em uma Máquina de Ensaio Universal *Emic DL2000* (Figura 3.8.a), com capacidade de 3000 Kgf e velocidade de carga de até 1000 mm/min. Os ensaios correspondentes ao desenvolvimento da segunda etapa deste trabalho foram realizados no Instituto Politécnico do Rio de Janeiro (IPRJ) em uma Máquina de Ensaio Universal *Shimadzu AG-I* (Figura 3.8.b), com capacidade de 100 kN. Ambos os ensaios foram realizados de acordo com a Norma ASTM D 790.



(a)



(b)

Figura 3.8 – Máquina de Ensaio Universal: (a) Emic e (b) Shimadzu AG-I.  
Fontes: (a) Instituto Nacional de Tecnologia – INT e (b) Laboratório Tecpol – IPRJ.

A velocidade do ensaio foi calculada de acordo com o procedimento padrão. Com esta finalidade utilizou-se uma taxa de deformação constante de 0,01 1/min. Nessa condição o material suporta grandes deflexões e não rompe durante o teste. A velocidade da travessa fixa foi calculada a partir da taxa de deformação a ser utilizada, por meio da Eq.(3.1).

$$R = \frac{ZL^2}{6d} \quad \text{Eq. 3.1}$$

onde:

- $R$  = velocidade da travessa fixa (mm/min);
- $L$  = distância entre os apoios = 40 mm;
- $d$  = profundidade do corpo de prova = 3,2mm;
- $Z$  = taxa de deformação na superfície oposta ao carregamento = 0,01 1/min (ASTM D 790).

A partir dos valores adotados para as variáveis envolvidas, o valor obtido para  $R$  foi de 0,833 mm/min. Antes do teste, as medidas dos corpos de prova foram determinadas com o uso de um paquímetro.

Para um ensaio de flexão em três pontos, a deflexão na qual a máxima deformação permitida (5,0%) irá ocorrer pode ser calculada através da Eq. (3.2), adotando  $r$  igual a 0,05 mm/mm:

$$D = \frac{rL^2}{6d} \quad \text{Eq. 3.2}$$

onde:

- $D$  = deflexão no ponto médio entre os apoios (mm);
- $r$  = deformação;
- $L$  = distância entre os apoios (mm);
- $d$  = profundidade dos corpos de provas (mm).

Em ensaios de flexão em três pontos, a tensão máxima de flexão ( $\sigma_f$ ) ocorrerá na superfície oposta ao carregamento, em um ponto médio entre os apoios. Este valor pode ser calculado a partir de qualquer ponto da curva carga *versus* deflexão através da Eq. (3.3).

$$\sigma_f = \frac{3PL}{2bd^2}. \quad \text{Eq. 3.3}$$

onde:

- $\sigma_f$  = tensão na superfície oposta ao carregamento no ponto médio entre os apoios (MPa);
- $P$  = carga (N) - valor fornecido pelo ensaio em condições limites de deformação a 5% e força máxima correspondente ao limite de escoamento;
- $L$  = distância entre os apoios (mm);
- $b$  = largura do corpo de prova (mm);
- $d$  = espessura do corpo de prova (mm).

Neste projeto  $\sigma_f$  foi calculada utilizando a força no limite de deformação de 5% e a força máxima aplicada (no escoamento).

O módulo de elasticidade tangente ( $E_f$ ), módulo de elasticidade em flexão é a razão dentro do limite de elasticidade entre a tensão de flexão e a deformação correspondente. Esta propriedade foi calculada traçando uma tangente na porção linear inicial da curva carga *versus* deflexão, e aplicando-se a Eq. (3.4):

$$E_f = \frac{L^3 m}{4bd^3} \quad \text{Eq. 3.4}$$

onde:

- $E_f$  = módulo de elasticidade (MPa);
- $m$  = inclinação da tangente da curva carga *versus* deflexão, em sua porção inicial (N/m);
- $L$  = distância entre os apoios (mm);
- $b$  = largura do corpo de prova (mm);
- $d$  = espessura do corpo de prova (mm).

Cinco a dez corpos de prova foram preparados através de moldagem por injeção a temperatura controlada. Entretanto, apenas 5 corpos de provas para cada mistura foram ensaiados. A média e o desvio padrão de cada determinação foram calculados.

### 3.3.4 Ensaio de tração

Nos ensaios de tração, os corpos de prova são fixados em dispositivos chamados de garras. As garras são acopladas à travessa fixa e à travessa móvel da máquina universal de ensaios. A taxa de deformação de tração é controlada pelo mecanismo de direcionamento,

enquanto a tensão de tração suportada pela amostra é registrada pela célula de carga, ambos acoplados à travessa fixa. Na Figura 3.9 é representado esquematicamente o dispositivo utilizado em ensaios de tração uniaxial.

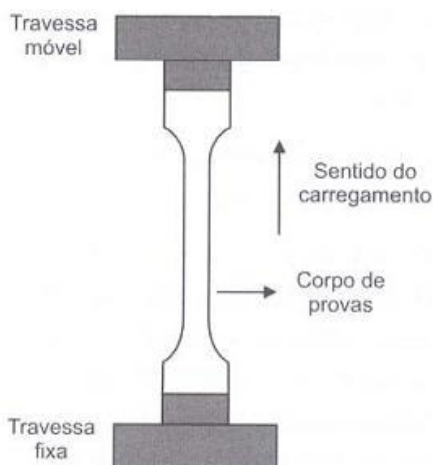


Figura 3.9 – Representação esquemática do dispositivo de ensaios de tração uniaxial  
Fonte: CANEVAROLO, 2004.

Os ensaios de tração das amostras processadas na primeira etapa deste projeto foram realizados no Instituto Nacional de Tecnologia em uma Máquina de Ensaios Universal *Emic DL2000* (Figura 3.8.a). Os ensaios correspondentes às amostras processadas na segunda etapa deste projeto foram realizados no Instituto Politécnico do Rio de Janeiro - IPRJ em uma Máquina de Ensaios Universal *Shimadzu AG-I* (Figura 3.8.b). A velocidade do ensaio define a taxa de deformação que será aplicada ao polímero. A velocidade é escolhida dentro de um intervalo fornecido pela norma técnica, de acordo com o comportamento mecânico do polímero (rígido ou semi-rígido) durante o ensaio e da geometria do corpo de prova a ser ensaiado. Os ensaios foram realizados segundo a Norma padrão ASTM D 638. Esta norma recomenda a utilização de uma velocidade que promova a ruptura do corpo de prova dentro de um intervalo de tempo compreendido entre meio e cinco minutos a partir do início do teste. Sendo assim, testes em 3 diferentes velocidades: 10, 50 e 100 mm/min foram efetuados. A velocidade de afastamento das garras que satisfizes as condições prescritas pela Norma foi a de 50 mm/min. Os gráficos correspondentes aos resultados do teste se encontram no Anexo A.

Cinco a doze corpos de prova foram preparados através da moldagem por injeção sob temperatura controlada. As áreas transversais dos corpos de prova foram calculadas utilizando-se a média de três medidas de espessura e de largura, determinadas com um paquímetro.

Os valores do módulo de elasticidade ou módulo de Young,  $E$ , (Eq. 3.5) foram determinados a 0,05% de deformação (tangente). A resistência à tração no ponto de escoamento,  $\sigma_y$ , (Eq. 3.7) e a energia na força máxima foram calculadas com o auxílio de programas de computador desenvolvidos pelos respectivos fabricantes das Máquinas de Ensaio.

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{F}{A \times \varepsilon} \quad \text{Eq. 3.5}$$

onde:

- $\sigma$  = tensão (N/m<sup>2</sup>);
- $F$  = força (N);
- $A$  = área da seção transversal do corpo de prova (m<sup>2</sup>);
- $\varepsilon$  = deformação % (alongamento, %), calculada segundo a Eq. 3.6:

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0} \times 100 \quad \text{Eq. 3.6}$$

onde:

- $\Delta L$  = diferença entre o comprimento da amostra, em um determinado ponto da região linear da curva tração-deformação e o comprimento inicial do corpo de prova; retirado diretamente do gráfico.

A tensão de escoamento  $\sigma_y$  é calculada através da Eq. 3.7.

$$\sigma_y = \frac{F_y}{A} \quad \text{Eq. 3.7}$$

onde:

- $F_y$  = força no ponto de escoamento (N);
- $A$  = área da seção transversal do corpo de prova (m<sup>2</sup>).

### 3.3.5 Análise termogravimétrica (TG)

A termogravimetria (TG) é uma técnica através da qual a variação da massa da amostra (perda ou ganho) é determinada em função da temperatura e/ou tempo, enquanto a amostra é submetida a um programa controlado de temperatura. Esta técnica possibilita a obtenção de informações sobre as modificações causadas na amostra pelo fornecimento de

calor. Sendo assim, possibilita a determinação da faixa de temperatura nas quais as amostras adquirem composição química fixa, definida e constante; a determinação da temperatura de decomposição; fornece informações sobre o andamento de reações de desidratação, oxidação, combustão, decomposição...

Apenas as amostras processadas na primeira etapa desta dissertação foram submetidas à análise termogravimétrica. As análises foram efetuadas tanto em presença de ar como na presença de nitrogênio a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, utilizando-se aproximadamente 10mg de massa de amostra. As análises foram realizadas, respectivamente, em um analisador termogravimétrico, *TA Instruments - Modelo Q50*, nos Laboratórios do Instituto de Macromoléculas (IMA-UFRJ) e do Instituto de Química da UERJ (IQ-UERJ).

### **3.3.6 Microscopia eletrônica de varredura (SEM)**

A análise morfológica das amostras de PP processadas com nanopartículas de CaCO<sub>3</sub> a 350 e 450 rpm (perfil de parafuso 1) foi efetuada em microscópio eletrônico de varredura (respectivamente, na COPPE/UFRJ - *Jeol Modelo 55 M-6460 LV* e no IMA - *Jeol Modelo JSM-5610 LV*) no qual um microanalisador de raios X (*EDS-Thermo/Noran System Six 200*) era acoplado. Antes da análise, seções fraturadas de corpos de prova de amostras processadas a 350 e 450 rpm (perfil de parafuso 1) utilizados nos ensaios de tração e de impacto, respectivamente, foram revestidas por uma película de 200nm de liga de ouro no equipamento (350rpm: *Emitech K-550* e 450rpm: *Denton Vacuum*).

### **3.3.7 Análise estatística**

Os resultados obtidos a partir dos ensaios experimentais realizados foram processados a partir de diversas metodologias estatísticas, com o objetivo de determinar o efeito dos diversos fatores avaliados, a saber, teor de carbonato de cálcio adicionado à matriz polimérica, velocidade de rotação da rosca da extrusora e configuração do parafuso de extrusão, sobre as propriedades finais (resistência à tração, impacto, módulo de flexão dentre outros) dos compósitos processados.

As diversas metodologias estatísticas utilizadas nesta dissertação são apresentadas nas seções a seguir.

### 3.3.7.1 Análise da curva de ensaio

Para melhor entendimento, esta metodologia é apresentada tomando como base os dados obtidos nos ensaios mecânicos.

Independentemente da análise estatística a ser conduzida, a primeira etapa do tratamento de dados baseia-se na análise do perfil do gráfico: *tensão versus deformação* ou, de forma similar, da curva *força versus deslocamento* obtida através de ensaios mecânicos. Segundo este critério, todos os ensaios cujo perfil da curva em questão diferiu significativamente daquele previsto na literatura vigente sobre o assunto, como mostra a curva abaixo, foram excluídos.

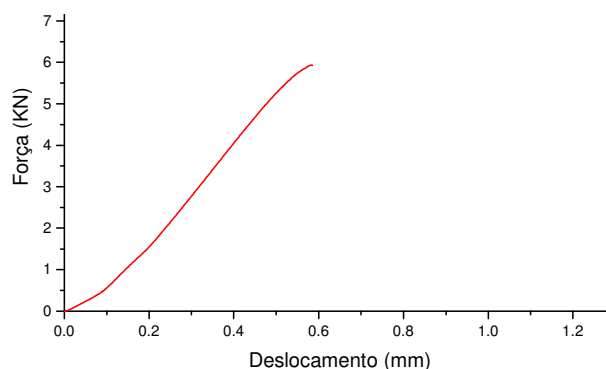


Figura 3.10 - Exemplo de curva força versus deslocamento de resultado considerado.  
Fonte: Silva, 2009.

Defeitos pontuais ou mesmo escorregamento das garras durante o ensaio mecânico são eventos que conduzem a valores de resultados que não representam o estado real sob estudo. Estes resultados devem ser excluídos durante o processamento dos dados.

### 3.3.7.2 Comparação entre os resultados obtidos dos diversos grupos

Para análise de comparação múltipla dos valores de tensão e força na ruptura entre os grupos propostos, primeiro terão que ser verificados dois aspectos do conjunto de dados:

(a) **Normalidade:** A normalidade dos resultados da amostragem ensaiada é verificada a partir da análise da distribuição dos resíduos da variável de resposta sob estudo. Com esta finalidade, é avaliado o gráfico de normalidade dos resíduos em que estes são distribuídos em torno da curva representativa dos valores esperados para a normalidade dos dados, como mostra o exemplo a seguir, na Figura 3.11. Quanto mais próximo estiverem os pontos da



curva normal, maior é a probabilidade de que os resíduos e, portanto, a variável analisada, apresente distribuição normal de probabilidade (SILVA, 2009).

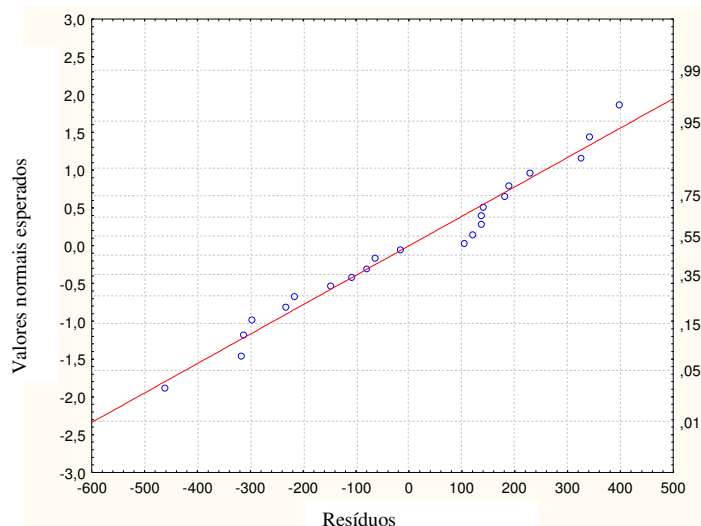


Figura 3.11 – Gráfico de normalidade dos resíduos.  
Fonte: Silva, 2009.

De forma que a análise não se baseie somente na verificação subjetiva de distribuição adequada dos valores de resíduos em torno da curva de normalidade, será obtido ainda o histograma dos resíduos, conforme exemplificado na Figura 3.12, que apresentará a distribuição da variável de resposta ao redor da média (análise paramétrica) e também os resultados dos testes de normalidade de Lilliefors e Shapiro-Wilks para 95% de confiabilidade ( $\alpha=0,05$ ). Na realidade, o teste de Lilliefors é uma adaptação do teste de Kolmogorov-Smirnov, usado para verificação de normalidade de um conjunto de dados (CALADO, 2009). A diferença básica entre os dois testes é que o de Kolmogorov testa a normalidade a partir dos valores da média e do desvio-padrão fornecidos, enquanto Lilliefors usa a média e o desvio-padrão calculados a partir do próprio conjunto de dados. Embora possa ser usado para qualquer tipo de distribuição, o teste de Kolmogorov não é aconselhável para análise com números de amostras menores que 30. Atualmente, o teste mais adotado, por ser mais potente, e pelo fato de poder ser utilizado em amostras tão grandes quanto 2000 ou tão pequenas quanto 3 é o teste de Shapiro-Wilks (CALADO, 2009).

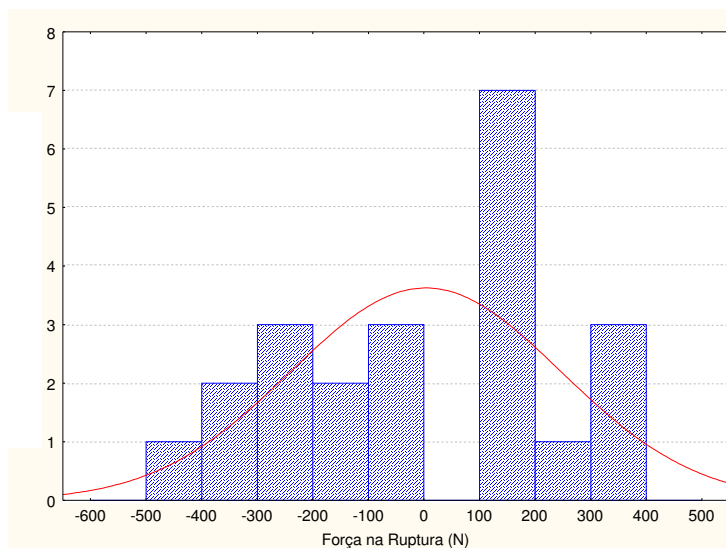


Figura 3.12 – Histograma dos resíduos - variável dependente.  
Fonte: Silva, 2009.

(b) **Homoscedasticidade (igualdade de variâncias):** Para a análise da igualdade das variâncias será analisado o gráfico que apresenta a distribuição dos resíduos em torno dos valores da variável dependente (chamados *valores preditos*). Neste momento, espera-se que os resíduos apresentem-se dispersos de forma homogênea, sem tendências notáveis ao longo do eixo da variável dependente. Um exemplo deste gráfico é apresentado a seguir (Figura 3.13). Neste exemplo, verifica-se que a dispersão em todos os valores preditos (variável dependente – *eixo x*) se dá de forma semelhante em termos de amplitude, sem tendências notáveis (SILVA, 2009).

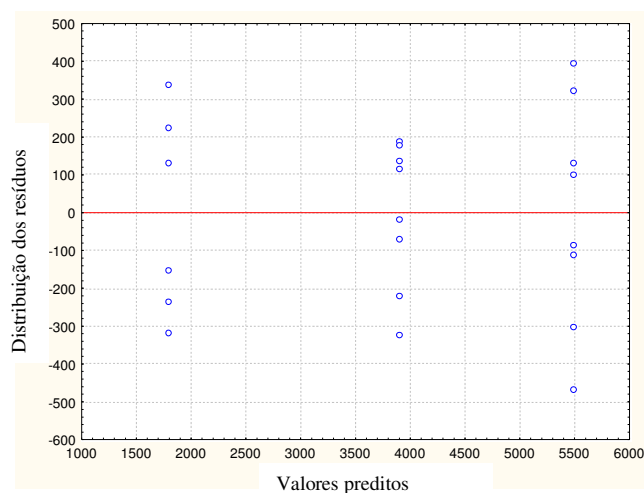


Figura 3.13 - Gráfico de distribuição dos resíduos.  
Fonte: Silva, 2009.

Da mesma forma que no teste anterior, para que a inferência estatística não se baseie somente na verificação subjetiva de distribuição de dados, é realizado o teste de Cochran e Bartlett, para  $\alpha=0,05$ , aceitando-se a hipótese nula  $H_0$  para  $p>0,05$ , segundo a qual não há diferença estatística entre as variâncias analisadas para um grau de confiabilidade de, neste caso, 95%. O teste de Cochran Hartley e Bartlet é sensível ao fato de a distribuição ser normal daí a importância das análises anteriores. O teste de Levene's, neste caso, é menos sensível (SILVA, 2009).

### 3.3.7.3 *Análise via planejamento fatorial de experimentos*

O planejamento experimental pode ser utilizado a fim de otimizar o tempo de realização de experimentos e vem sendo amplamente empregado por pesquisadores e grandes centros de pesquisas. Além de permitir uma análise com um menor número de experimentos, a análise estatística fornece resultados mais precisos para o processamento. Em suma, muitos estudos experimentais que são realizados sem planejamento estatístico, geram muito trabalho e poucas respostas conclusivas para o pesquisador. Sendo assim, o estudo estatístico possibilita ao pesquisador organizar o experimento de forma a minimizar a quantidade de experimentos e maximizar a qualidade das respostas obtidas (SILVA, 2009).

Como primeiro passo a ser tomado, o pesquisador deve determinar quais são as variáveis (fatores) a serem controladas. Um segundo passo é definir claramente qual é o objetivo que se quer alcançar com o experimento, pois dependendo de cada objetivo se terá um planejamento diferente para cada experimento (SILVA, 2009).

No caso desta dissertação, o planejamento de experimentos é executado como uma ferramenta de tratamento dos dados obtidos. Assim, é possível analisar, a princípio, a influência (efeitos principal e de interação) de variações da concentração de carga nanométrica das amostras, da velocidade de rotação e do tipo de parafuso da extrusora nas propriedades finais dos grupos de compostos poliméricos confeccionadas neste trabalho, além da obtenção de modelos empíricos que determinam as tendências de comportamento dos sistemas analisados, apontando pontos ótimos de operação em função da maximização das variáveis de resposta analisadas (“*desirability plots*”).

O projeto de experimentos, segundo Barros Neto (1996) e Montgomery (1994) baseia-se em um planejamento fatorial que requer a execução de experimentos para todas as possíveis combinações de variáveis em seus respectivos níveis. Entende-se por nível de uma variável um valor a ela atribuído. Os valores atribuídos aos níveis de uma variável ou fator

não precisam ser necessariamente valores numéricos. Por exemplo, dois tipos diferentes de tratamentos químicos podem representar dois níveis de uma variável. Entretanto, deve ser ressaltado que planejamentos mais sofisticados muitas vezes restringem sua aplicação a matrizes em que os níveis das variáveis são representados apenas por valores numéricos. A seguir, para efeitos didáticos, será apresentada a metodologia de um planejamento fatorial em que cada variável pode apresentar dois níveis, tal como descrito anteriormente. Planejamentos fatoriais de ordens superiores ou contendo números diferenciados de níveis são obtidos a partir da extrapolação dos conceitos aqui apresentados.

O planejamento fatorial  $2^2$  constitui uma ferramenta adequada quando as informações relacionadas a um dado sistema de interesse são escassas. Este planejamento permite analisar duas variáveis que afetam os resultados finais. A listagem dessas combinações chama-se matriz de planejamento. Geralmente, os ensaios são feitos com replicatas a fim de se obter um número de graus de liberdade suficiente, possibilitando a obtenção de uma estimativa do erro experimental. A extensão desse erro permite uma avaliação sobre a existência ou não de efeitos estatisticamente significativos dos fatores sobre as variáveis de resposta. Cada uma destas variáveis deve adquirir dois níveis: superior (+1) e inferior (-1). Os diferentes níveis das diferentes variáveis são cruzados em ensaios práticos e os resultados obtidos permitem direcionar qual é a combinação dos níveis das variáveis analisadas capaz de gerar resultados satisfatórios. O número de experimentos necessários para que todos os níveis de todas as variáveis analisadas se cruzem em um planejamento fatorial completo será o número de níveis adotado para cada variável (considerado igual, a princípio) elevado ao número de variáveis selecionadas para análise (SILVA, 2009).

Quando se analisam fatores dentro de um planejamento experimental tem-se por objetivo verificar se os fatores selecionados influenciam as respostas esperadas e, em caso afirmativo, como isto se dá. O efeito isolado de uma variável sobre as respostas obtidas é chamado de efeito principal da variável. Entretanto, em alguns ensaios se percebe que a variação de um fator estará relacionada muitas vezes com a variação dos demais. Neste caso, as propriedades finais obtidas (respostas) decorrem da ação combinada dos fatores de entrada e não seriam obtidas a partir de uma ação isolada de cada um deles. Desta forma, os fatores devem ser analisados em conjunto e não isoladamente. Quando este fenômeno ocorre, verifica-se a existência de um efeito de interação entre os diversos fatores analisados que determinarão as propriedades finais do produto (SILVA, 2009).

A inspeção da Tabela 3.3, mostra que, a partir dos dados ali contidos, representativos da forma geral do projeto proposto, pode se calcular o efeito principal de um dado fator A,

que é, por definição, a média do efeito, sobre a variável de resposta, da variação deste fator em cada um dos dois níveis do outro fator analisado (B), no caso de um planejamento 2 x 2. O cálculo do efeito principal para o fator B é feito de forma análoga (SILVA, 2009).

Tabela 3.3: Fatores e Ensaio - Planejamento 2x2

Código do Ensaio	Resultado do Ensaio	Fator A	Fator B	Interação AB
1	$y_1$	-1	-1	+1
2	$y_2$	+1	-1	-1
3	$y_3$	-1	+1	-1
4	$y_4$	+1	+1	+1

As colunas 1 e 2 codificam, respectivamente, o experimento realizado e seu respectivo resultado, correspondente à média dos corpos de prova ensaiados. Os valores  $y_i$ 's podem corresponder a qualquer variável de saída sob análise. Neste trabalho, as variáveis de saída ou variáveis de resposta são: módulo de flexão, resistência ao impacto, resistência à tração e módulo de Young. As colunas 3 e 4 apresentam os níveis que foram utilizados em cada um dos ensaios. É possível perceber que, do ensaio 1 ao 4, todas as combinações possíveis de níveis dos fatores 1 e 2 são feitas (SILVA, 2009).

Para uma análise onde são feitas  $n$  replicatas, definem-se os efeitos principais  $A$  (Equação 3.8) e  $B$  (Equação 3.9) dos fatores em análise (Fator A e Fator B) da seguinte forma:

$$A = \frac{1}{2n} [y_2 + y_4 - y_3 - y_1] \quad \text{Eq. 3.8}$$

$$B = \frac{1}{2n} [y_3 + y_4 - y_2 - y_1] \quad \text{Eq. 3.9}$$

O efeito de interação pode ser definido de acordo com a Equação 3.10:

$$AB = \frac{1}{2n} [y_4 + y_1 - y_2 - y_3] \quad \text{Eq. 3.10}$$

Onde  $n = 1, 2, 3, 4, 5, \dots$

O tratamento estatístico de dados é geralmente efetuado com o auxílio de softwares como, por exemplo, o *Statistica* que entre outras opções, analisa os dados com base na análise

de variância (tabela ANOVA). O objetivo da análise de variância é comparar grupos,  $i$ , como tratamentos e populações, por exemplo, que são representados por indivíduos ( $j$ ). O teste é paramétrico, ou seja, a variável de interesse deve ter distribuição normal e as amostras devem ser aleatórias e independentes.

A metodologia para construção da tabela ANOVA envolve o cálculo da média amostral de cada tratamento (Equação 3.11) e posterior estimativa da variância entre tratamentos através dessas médias calculadas (Equação 3.12). A variância em cada tratamento também é calculada por meio de uma soma simples entre elas, e é denominada como variância dentro do tratamento ou devido ao erro. Resumidamente, a tabela ANOVA pode ser obtida a partir da soma dos quadrados mínimos ( $SS$ ) dos graus de liberdade ( $D_f$ ) e dos quadrados médios ( $MS$ ) das variáveis independentes, bem como das suas interações e resíduos (PESSANHA, 2009).

$$SS = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \left( X_{ij} - \frac{1}{nk} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n X_{ij} \right)^2 \quad \text{Eq. 3.11}$$

$$MS = SS / D_f \quad \text{Eq. 3.12}$$

A razão F, definida como a razão entre o quadrado médio dos efeitos e o quadrado médio dos resíduos (Equação 3.13), pode ser calculada para avaliar quais efeitos são realmente significativos. Se o valor da razão F calculado for maior do que o valor  $F_0$ , relacionado a um certo nível de significância, rejeita-se a hipótese nula ( $H_0$ ) e conclui-se que existe pelo menos uma média que difere da outra. Neste caso, o efeito é considerado relevante do ponto de vista estatístico. Em geral, o nível de significância adotado é de 0,05 (PESSANHA, 2009).

$$F = MS / MS_{erro} \quad \text{Eq. 3.13}$$

Um procedimento de teste equivalente utiliza a probabilidade de significância - valor  $p$  - que é o menor valor de  $\alpha$  (significância) para o qual a hipótese nula é rejeitada. Em geral, considera-se que um valor de  $p$  menor ou igual a 0,05 indica que há uma diferença significativa entre os grupos comparados (PESSANHA, 2009).

O planejamento experimental aplicado no presente estudo foi realizado através do programa STATISTICA - versão 7.0.610.

Neste trabalho, utilizam-se as metodologias de planejamento fatorial de experimentos completo para análise dos dados, combinando-a com a metodologia de superfície de resposta, a partir da qual os fatores com diferentes níveis podem ser analisados de forma completa. Para execução de ambas as análises, os dados foram avaliados em termos de normalidade e homoscedasticidade, obtendo-se, ao final, um perfil completo de análise dos resultados experimentais obtidos.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 ANÁLISE DE TERMOGRAVIMETRIA (TG)

A curva de TG do carbonato de cálcio nanométrico (Figura 4.1) mostra que a degradação térmica do material ocorre em duas etapas. Há inicialmente uma perda de massa pequena, cuja velocidade máxima de degradação ocorre a  $367^{\circ}\text{C}$ , atribuída possivelmente à presença de impurezas. Chan e colaboradores, 2002, verificaram, através de espectroscopia de plasma e de análise elementar, a presença de pequenas quantidades de óxido de magnésio, óxido de alumínio e óxido de ferro em amostras de carbonato de cálcio nanométrico do mesmo tipo usado neste trabalho. O carbonato de cálcio apresenta estabilidade térmica em atmosfera de nitrogênio até uma temperatura de  $677^{\circ}\text{C}$ , sendo que a maior perda mássica ocorre a  $728^{\circ}\text{C}$ .

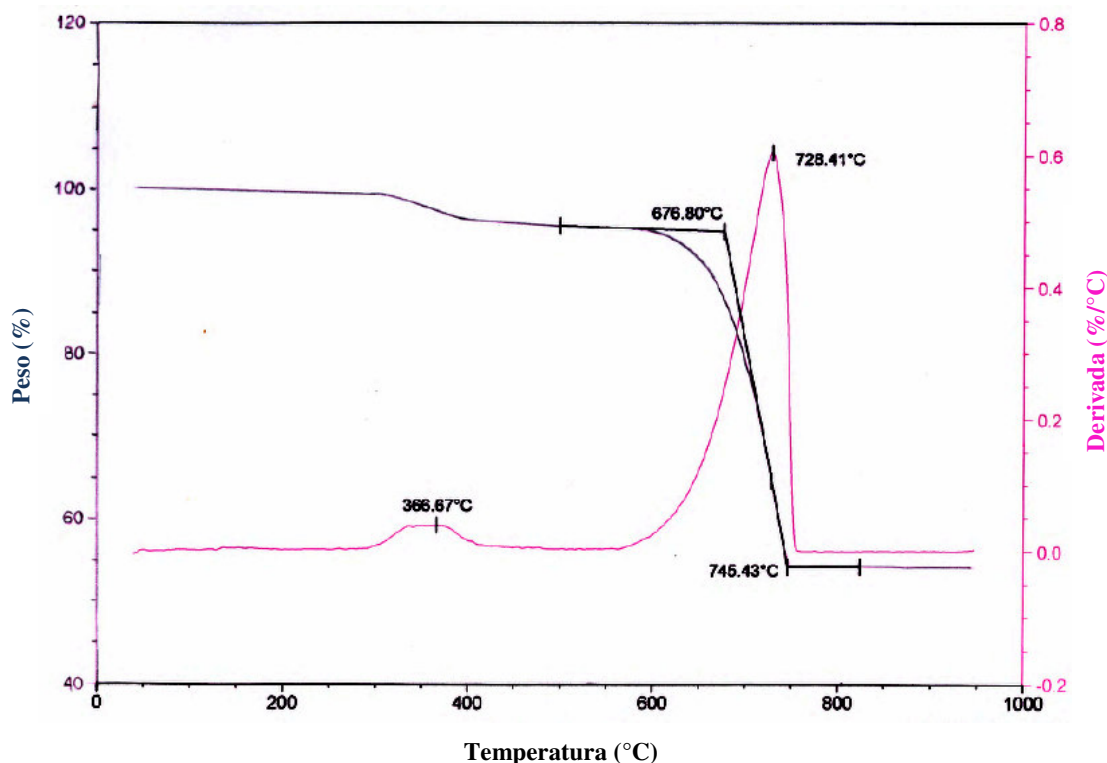


Figura 4.1 – Curva de TG do carbonato de cálcio nanométrico.

As Figuras 4.2 e 4.3 apresentam as características do processo de degradação térmica do compósito PP/CaCO<sub>3</sub> a partir das respectivas curvas de TG. Através da análise dessas curvas pode-se observar que as misturas processadas com a configuração de parafuso da extrusora mais cisalhante (Tipo 1) nas duas velocidades de rotação (350 e 450 rpm) são



termicamente estáveis até uma temperatura de aproximadamente 350°C. Isto indica que, independente da velocidade de rotação adotada, a estabilidade térmica dos compósitos foi mantida. Pode ser observado que há um deslocamento das curvas para a direita, à medida que o teor de carga no compósito aumenta. Este resultado sugere que a presença da carga provoca um aumento da estabilidade térmica do polipropileno. Resultado similar é descrito na literatura. Modesti e colaboradores (2006) em um trabalho sobre o comportamento térmico de nanocompósitos de polipropileno e argila verificaram que houve um deslocamento marcante da temperatura, na qual a degradação do polímero se inicia, a medida que o teor de carga no compósito é aumentado.

Pode ser verificado através das Figuras 4.2 e 4.3 que há uma perda de massa significativa entre 400°C e 500°C, correspondente à degradação do polímero. O carbonato de cálcio apresenta estabilidade térmica até aproximadamente 600°C, com uma pequena perda de massa correspondente à liberação de material volátil. A partir desta temperatura, observa-se na curva de TG, uma perda de massa entre 620°C e 750°C, correspondente à decomposição do carbonato de cálcio. O processo de decomposição ocorre em uma única etapa:  $\text{CaCO}_3 (\text{s}) + \text{calor} \rightarrow \text{CO}_2 (\text{g}) + \text{CaO}(\text{s})$ . A perda de massa observada nas curvas é decorrente da liberação do dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) (MURAKAMI et al, 2007).

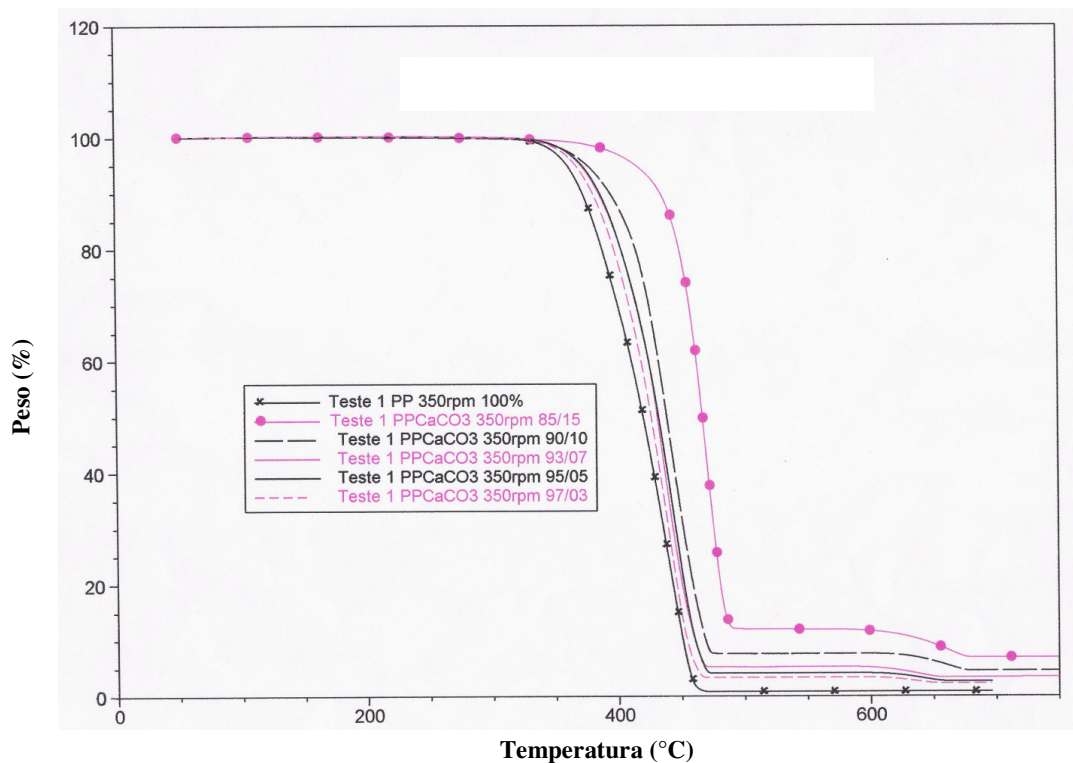


Figura 4.2 – Curva de TG de decomposição térmica dos compósitos PP/CaCO<sub>3</sub> – 350 rpm (Parafuso 1).

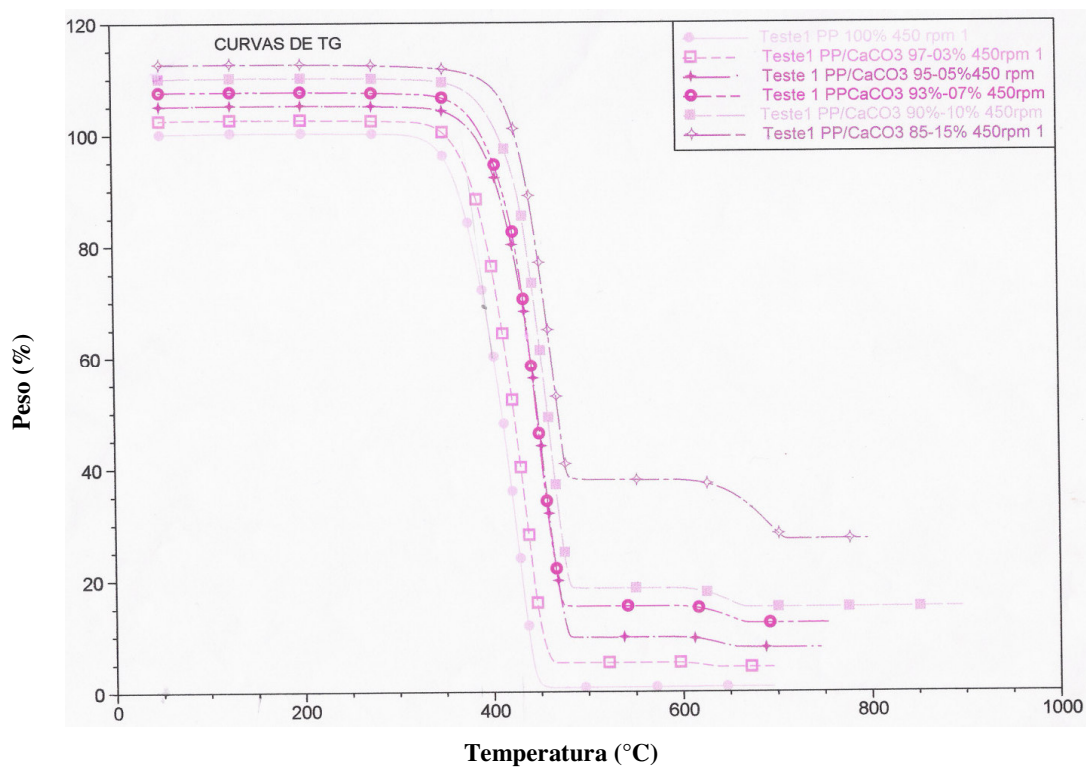


Figura 4.3 – Curva de TG de decomposição térmica dos compósitos PP/CaCO<sub>3</sub> – 450 rpm (Parafuso 1).

A Tabela 4.1 apresenta os resultados de análise termogravimétrica efetuada na presença de nitrogênio. A partir dos resultados obtidos, o teor de carga efetivamente incorporado ao polipropileno foi calculado.

Tabela 4.1: Valores de perda mássica (TG) das misturas processadas com a configuração de parafuso (Tipo 1)

Amostra	Perda de massa até 600°C (%)	Perda de massa entre 600 e 750°C (%)	Resíduo (%)	Total de Resíduos (%)
PP puro 350 rpm	99,75 (total)	--	--	0
PP puro 450 rpm	99,84 (total)	--	--	0
PP/CaCO <sub>3</sub> (85/15) 350 rpm	79,36	8,88	11,76	20,64
PP/CaCO <sub>3</sub> (90/10) 350 rpm	91,66	3,55	4,79	8,34
PP/CaCO <sub>3</sub> (93/7) 350 rpm	92,66	3,12	4,22	7,34
PP/CaCO <sub>3</sub> (95/5) 350 rpm	96,26	1,54	2,20	3,74
PP/CaCO <sub>3</sub> (97/3) 350 rpm	97,33	1,09	1,58	2,67
PP/CaCO <sub>3</sub> (85/15) 450 rpm	88,76	4,80	6,44	11,24
PP/CaCO <sub>3</sub> (90/10) 450 rpm	91,29	3,70	5,01	8,71
PP/CaCO <sub>3</sub> (93/7) 450 rpm	94,33	2,39	3,28	5,67
PP/CaCO <sub>3</sub> (95/5) 450 rpm	93,16	2,90	3,94	6,84
PP/CaCO <sub>3</sub> (97/3) 450 rpm	97,62	0,98	1,40	2,38

Pode ser observado que, para todos os teores de carga utilizados, o nível de carbonato de cálcio efetivamente incorporado à matriz polimérica foi diferente das concentrações teóricas pré-estabelecidas. Esse resultado era esperado, visto que, devido à granulometria muito fina das partículas utilizadas, há sempre alguma perda de material durante a preparação das amostras. A importância da TG neste caso reside no fato de que, somente determinando-se os reais teores de carga mineral incorporados à matriz polimérica, poderão ser desenvolvidos modelos e tecidas considerações a respeito das características térmicas e mecânicas dos compósitos poliméricos.

#### 4.2 ANÁLISE DAS DETERMINAÇÕES DO ÍNDICE DE FLUIDEZ (MFI)

As Tabelas 4.2 e 4.3 apresentam os índices de fluidez dos compósitos PP/CaCO<sub>3</sub> processados na extrusora com a configuração de parafuso mais cisalhante (Tipo 1). É importante mencionar que as concentrações, apresentadas nas tabelas relacionadas às misturas processadas na extrusora com a configuração mais cisalhante, equivalem ao teor de carga efetivamente incorporado ao polipropileno, após a análise de termogravimetria (TG).

Tabela 4.2: Índice de fluidez (MFI) dos compósitos PP/CaCO<sub>3</sub> - 350rpm

	PP (99,75%)	PP/CaCO <sub>3</sub> (97,33/2,67%)	PP/CaCO <sub>3</sub> (96,26/3,74%)	PP/CaCO <sub>3</sub> (92,66/7,34%)	PP/CaCO <sub>3</sub> (91,66/8,34%)	PP/CaCO <sub>3</sub> (79,36/20,64%)
<i>MFI</i> (g/10min)	2,78	3,21	3,88	2,46	3,24	3,62
<i>Desvio-padrão</i>	0,08	0,16	0,46	0,05	0,22	0,35
<i>% Desvio em relação à média</i>	3,00	5,03	11,87	2,15	6,74	9,74

Tabela 4.3: Índice de fluidez (MFI) dos compósitos PP/CaCO<sub>3</sub> - 450rpm

	PP (99,84%)	PP/CaCO <sub>3</sub> (97,62/2,38%)	PP/CaCO <sub>3</sub> (94,33/5,67%)	PP/CaCO <sub>3</sub> (93,16/6,84%)	PP/CaCO <sub>3</sub> (91,29/8,71%)	PP/CaCO <sub>3</sub> (88,76/11,24%)
<i>MFI</i> (g/10min)	2,80	2,93	2,91	3,16	2,81	3,14
<i>Desvio-padrão</i>	0,12	0,21	0,19	0,21	0,03	0,07
<i>% Desvio em relação à média</i>	4,37	7,03	6,53	6,55	1,19	2,31

É possível verificar através da inspeção das Tabelas 4.2 e 4.3 que nenhuma das determinações apresentou desvio padrão superior a 12% do valor médio da medida, o que demonstra que se obteve uma homogeneização satisfatória dos materiais durante o processamento na extrusora.

As Figuras 4.4a e 4.4b apresentam os índices de fluidez dos materiais processados, respectivamente, nas rotações de 350 e 450 rpm em diversos fatores (Tabelas 4.2 e 4.3).

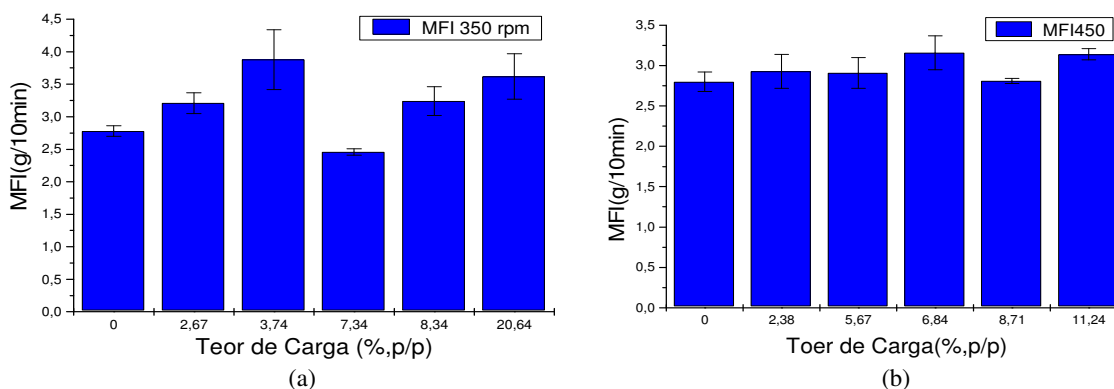


Figura 4.4 – Influência do teor de carga no MFI dos compósitos PP/CaCO<sub>3</sub>; a) 350 rpm; b) 450rpm (Parafuso 1).

Pode ser verificado que há uma tendência do aumento do índice de fluidez com o aumento da concentração de carga até um valor de aproximadamente 3,74% p/p, quando o processamento dos materiais é efetuado a 350 rpm (Figura 4.4a). Quando uma concentração de carga igual a 7,34% é adicionada ao polímero observa-se, entretanto, uma considerável redução no MFI. A partir desta concentração, o MFI aumenta com o teor de carga na faixa de concentrações estudadas. Quando o processamento dos materiais foi efetuado a 450 rpm (Figura 4.4b), entretanto, não se observou uma variação significativa do índice de fluidez do polipropileno com a adição de cargas.

Seria esperado que o índice de fluidez do polipropileno diminuísse à medida que a carga fosse adicionada ao polímero, uma vez que a mobilidade do polímero é de certa forma restrita pela presença da carga rígida. O MFI, entretanto, não é uma propriedade dos polímeros sendo criticamente influenciado pelas condições de medida, por efeitos elásticos, pela massa molar, pela presença de ramificações nos polímeros, dentre outros fatores. Pode, no entanto, ser utilizado para gerar informações sobre a processabilidade dos materiais. Os resultados obtidos mostram que a adição de teores mais elevados de carga não afeta a processabilidade dos materiais, uma vez o MFI aumentou (350 rpm) ou permaneceu constante (450 rpm) em teores elevados da nanopartícula. Em condições de cisalhamento mais pronunciado (450 rpm), o MFI praticamente não variou o que afasta, a princípio, a possibilidade de estar havendo degradação do polímero nas condições utilizadas.

As Tabelas 4.4 e 4.5 apresentam os índices de fluidez dos compósitos PP/CaCO<sub>3</sub> processados na extrusora com a configuração de parafuso (tipo 2).

Tabela 4.4: Índice de fluidez (MFI) dos compósitos PP/CaCO<sub>3</sub> – 150 rpm

	PP (100%)	PP/CaCO <sub>3</sub> (97/3%)	PP/CaCO <sub>3</sub> (95/5%)	PP/CaCO <sub>3</sub> (93/7%)	PP/CaCO <sub>3</sub> (90/10%)	PP/CaCO <sub>3</sub> (85/15%)
<i>MFI</i> (g/10min)	1,84	1,80	1,76	1,78	1,80	1,82
<i>Desvio-padrão</i>	0,21	0,16	0,16	0,15	0,16	0,18
<i>% Desvio em relação à média</i>	11,23	9,07	8,96	8,29	9,07	9,62

Tabela 4.5: Índice de fluidez (MFI) dos compósitos PP/CaCO<sub>3</sub> – 350 rpm (g/10min)

	PP (100%)	PP/CaCO <sub>3</sub> (97/3%)	PP/CaCO <sub>3</sub> (95/5%)	PP/CaCO <sub>3</sub> (93/7%)	PP/CaCO <sub>3</sub> (90/10%)	PP/CaCO <sub>3</sub> (85/15%)
<i>MFI</i> (g/10min)	1,96	2,04	2,02	2,06	1,98	2,02
<i>Desvio-padrão</i>	0,21	0,13	0,20	0,19	0,22	0,15
<i>% Desvio em relação à média</i>	10,54	6,20	9,85	9,21	11,12	7,31

As Figuras 4.5a e 4.5b apresentam os índices de fluidez dos materiais processados, respectivamente, nas rotações de 150 e 350 rpm em diversos fatores (Tabelas 4.2 e 4.3).

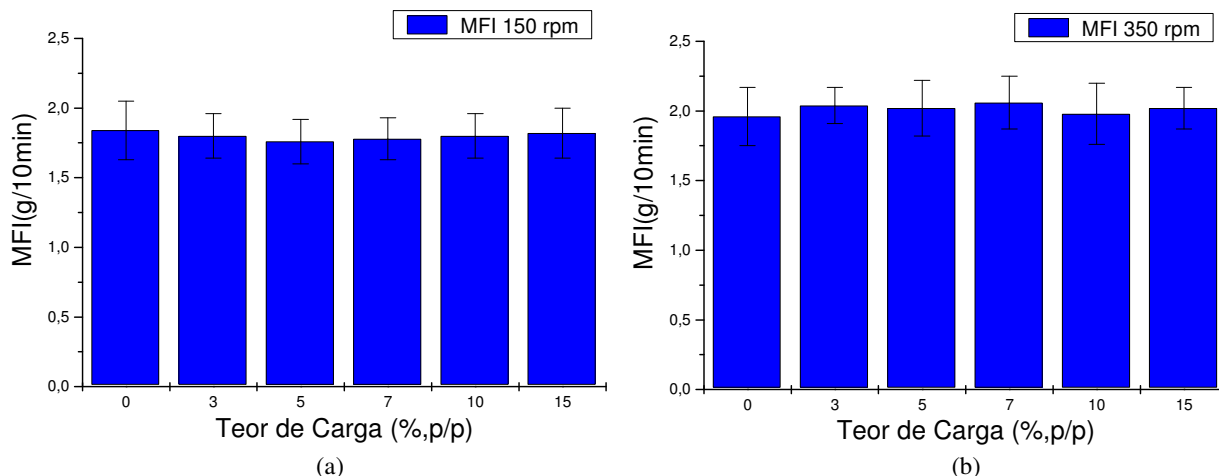


Figura 4.5 – Influência do teor de carga no MFI dos compósitos PP/CaCO<sub>3</sub>: a) 150 rpm; b) 350 rpm (Parafuso 2).

A inspeção das Tabelas 4.4 e 4.5 e da Figura 4.5 mostra que não houve alteração do valor de índice de fluidez do polipropileno com a adição da carga, apesar de valores ligeiramente mais altos de índice de fluidez terem sido obtidos em maior velocidade de rotação.

Para efeito comparativo, a Tabela 4.6 apresenta os dados de índice de fluidez obtidos para o processamento dos materiais com o parafuso 1 e os obtidos com o parafuso 2 na velocidade de rotação de 350 rpm.

Tabela 4.6: Comparação de índice de fluidez (g/10min) dos compósitos PP/CaCO<sub>3</sub> obtidos a 350 rpm com diferentes tipos de parafusos da extrusora

	PP (Fornecido pelo fabricante)	PP (100%)	PP/CaCO <sub>3</sub> (97/3%)	PP/CaCO <sub>3</sub> (95/5%)	PP/CaCO <sub>3</sub> (93/7%)	PP/CaCO <sub>3</sub> (90/10%)	PP/CaCO <sub>3</sub> (85/15%)
<i>MFI (com tipo de parafuso 1)</i>	2,00	2,78	3,21	3,88	2,46	3,24	3,62
<i>MFI (com tipo de parafuso 2)</i>	2,00	1,96	2,04	2,02	2,06	1,98	2,02
<i>Redução em relação parafuso 1 (%)</i>	0	41,84	57,35	92,08	19,42	63,64	79,21

Analisando a Tabela 4.6, verificou-se uma redução do índice de fluidez de até 92%, o que sugere a possibilidade de estar havendo degradação do polímero, quando o perfil mais cisalhante dos parafusos é utilizado. Como mencionado anteriormente, o MFI não é uma propriedade dos polímeros. Curvas de viscosidade (reometria capilar) ou análises de cromatografia de exclusão de tamanho (SEC) deverão ser efetuadas para possibilitar análise mais profunda sobre os dados obtidos.

#### 4.3 ANÁLISE DOS RESULTADOS DAS DETERMINAÇÕES DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS VIA PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS

De forma a avaliar o efeito do teor de carga adicionado à matriz polimérica, da rotação e da configuração dos parafusos de extrusão nas propriedades mecânicas dos compósitos, foi realizado um planejamento de experimentos fatorial, utilizando-se como variáveis de resposta os seguintes parâmetros: módulo de flexão, resistência ao impacto e resistência à tração. Os fatores de entrada utilizados foram:

- A) Teor de carga adicionada à matriz polimérica (% p/p);
- B) Velocidade de rotação dos parafusos da extrusora (rpm);
- C) Configuração do parafuso da extrusora.

Cada um dos fatores de entrada foi codificado em diferentes níveis, de forma a se obter uma análise discretizada dos sistemas, a saber:

*A) Fator 1 – Teor de carga (% p/p)*

Níveis:

- PP puro (0% de carga mineral)
- 3% de Carga mineral\*
- 5% de Carga mineral\*
- 7% de Carga mineral\*
- 10% de Carga mineral\*
- 15% de Carga mineral\*

*\*valores aproximados*

*B) Fator 2 – Velocidade de rotação dos parafusos da extrusora (rpm)*

Níveis:

- 150 rpm (avaliado para a configuração de parafuso tipo 2)
- 350 rpm (avaliado para as configurações de parafusos tipos 1 e 2)
- 450 rpm (avaliada para a configuração de parafuso tipo 1)

*C) Fator 3 – Tipo de configuração do parafuso da extrusora*

Níveis:

- Configuração de Parafuso tipo 1
- Configuração de Parafuso tipo 2

### 4.3.1. APLICAÇÃO DA FERRAMENTA ESTATÍSTICA ÀS DETERMINAÇÕES DO MÓDULO DE FLEXÃO

A Figura 4.6 apresenta uma curva típica de força *versus* deformação obtida nos ensaios de flexão para o polipropileno virgem processado a 350rpm.

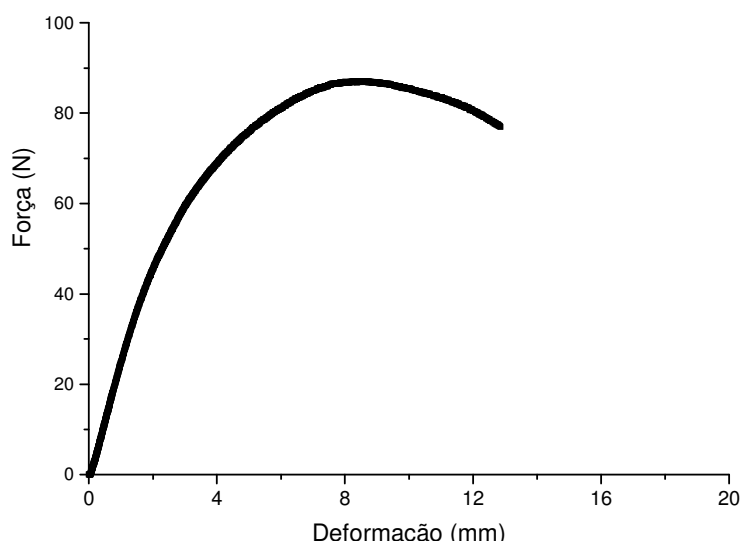


Figura 4.6 – Curva típica de força versus deformação sob flexão.

O perfil da curva obtido para o polímero puro é condizente com aquele previsto na literatura. Os perfis obtidos para os compósitos também se mostraram condizentes com os esperados.

As Tabelas 4.7 e 4.8 apresentam os módulos de elasticidade sob flexão determinados para os compósitos de polipropileno e carbonato de cálcio nanométrico (PP/CaCO<sub>3</sub>), processados na extrusora com a configuração de parafuso tipo 1.

Tabela 4.7: Módulo de flexão dos compósitos PP/CaCO<sub>3</sub> - 350rpm (Parafuso tipo 1)

	PP (99,75%)	PP/CaCO <sub>3</sub> (97,33/2,67%)	PP/CaCO <sub>3</sub> (96,26/3,74%)	PP/CaCO <sub>3</sub> (92,66/7,34%)	PP/CaCO <sub>3</sub> (91,66/8,34%)	PP/CaCO <sub>3</sub> (79,36/20,64%)
<i>Módulos de flexão (MPa)</i>	741,37	826,15	787,23	847,29	837,94	995,09
<i>Desvio-padrão</i>	79,93	129,27	115,10	64,41	74,54	26,58
<i>%Desvio em relação à média</i>	10,78	15,65	14,62	7,60	8,90	2,67
<i>Aumento em relação ao PP puro %</i>		11,43	6,19	14,29	13,03	34,22

OBS: A % do desvio em relação à média e pode ser chamado de COV.



Tabela 4.8: Módulo de flexão dos compósitos PP/CaCO<sub>3</sub> - 450rpm (Parafuso tipo 1)

	PP (99,84%)	PP/CaCO <sub>3</sub> (97,62/2,38%)	PP/CaCO <sub>3</sub> (94,33/5,67%)	PP/CaCO <sub>3</sub> (93,16/6,84%)	PP/CaCO <sub>3</sub> (91,29/8,71%)	PP/CaCO <sub>3</sub> (88,76/11,24%)
<i>Módulos de flexão (MPa)</i>	774,19	799,15	881,45	847,37	845,98	925,14
<i>Desvio-padrão</i>	52,76	27,91	40,01	30,21	36,94	73,66
<i>%Desvio em relação à média</i>	6,81	3,49	4,54	3,57	4,37	7,96
<i>Aumento em relação ao PP puro %</i>		3,22	13,85	9,45	9,27	19,50

Comparando as Tabelas 4.7 e 4.8 observa-se que, para o processamento com o parafuso tipo 1, a adição de um alto teor de carga mineral em escala nanométrica provoca, em geral, um aumento no módulo de flexão do polipropileno, em ambas as rotações avaliadas. O valor mais alto do módulo de flexão foi obtido quando o processamento do material foi efetuado a 350 rpm utilizando 20% de carga mineral, onde um aumento percentual de 34,22% em relação às amostras de PP puro foi obtido.

As Tabelas 4.9 e 4.10 apresentam os resultados dos módulos de elasticidade sob flexão para os compósitos PP/CaCO<sub>3</sub> processados na extrusora com o perfil de parafuso 2.

Tabela 4.9: Módulo de flexão dos compósitos PP/CaCO<sub>3</sub> – 150rpm (Parafuso tipo 2)

	PP (100%)	PP/CaCO <sub>3</sub> (97/3%)	PP/CaCO <sub>3</sub> (95/5%)	PP/CaCO <sub>3</sub> (93/7%)	PP/CaCO <sub>3</sub> (90/10%)	PP/CaCO <sub>3</sub> (85/15%)
<i>Módulos de flexão (MPa)</i>	899,74	839,80	871,15	942,87	918,32	862,16
<i>Desvio-padrão</i>	49,80	6,66	22,66	26,11	36,06	27,02
<i>%Desvio em relação à média</i>	5,53	0,79	2,60	2,77	3,93	3,13
<i>Aumento em relação ao PP puro %</i>		-6,66	-3,18	4,79	2,07	-4,18

É possível verificar que o comportamento obtido não é similar ao apresentado pelos materiais processados com o parafuso 1 nas rotações de 350 e 450rpm. Neste caso, verifica-se um decréscimo dos valores de módulo de flexão em relação ao polímero puro quando 3% de carga é adicionado. Em concentrações de 5 e 7% de carga parece haver uma tendência a um aumento do módulo de flexão. Em teores mais elevados, o módulo diminui. A falta de extensômetro durante o ensaio de flexão pode justificar os altos valores de desvio padrão encontrados, que dificultam a análise dos dados. A dispersão não satisfatória e/ou diferenciada da carga pode também ter contribuído para a alta dispersão dos valores de módulo de flexão encontrados.

Tabela 4.10: Módulo de flexão dos nanocompósitos PP/CaCO<sub>3</sub> – 350rpm (Parafuso tipo 2)

	PP (100%)	PP/CaCO <sub>3</sub> (97/3%)	PP/CaCO <sub>3</sub> (95/5%)	PP/CaCO <sub>3</sub> (93/7%)	PP/CaCO <sub>3</sub> (90/10%)	PP/CaCO <sub>3</sub> (85/15%)
<i>Módulos de flexão (MPa)</i>	858,87	860,63	862,33	896,90	867,35	961,94
<i>Desvio-padrão</i>	53,89	13,61	48,50	42,76	57,99	55,30
<i>% Desvio em relação à média</i>	6,27	1,58	5,62	4,77	6,69	5,75
<i>Aumento em relação ao PP puro%</i>		0,20	0,40	4,43	0,99	12,00

Observa-se na Tabela 4.10 que só houve alteração significativa do módulo de flexão dos compósitos quando um teor de 15% de carga mineral foi adicionado ao polímero. Neste caso, um aumento de 12% do módulo foi observado. Este resultado é condizente com o comportamento obtido para o parafuso tipo 1 na mesma rotação. Com esta configuração, entretanto, obteve-se um aumento muito superior do módulo de flexão do polímero, em torno de 34%, com a adição de 20% de carga mineral.

A Tabela 4.11 apresenta os valores do módulo de flexão dos nanocompósitos processados a 350 rpm com as duas diferentes configurações de parafuso (tipo 1 e tipo 2).

Tabela 4.11: Comparação do módulo de flexão dos compósitos PP/CaCO<sub>3</sub> processados a 350 rpm com os diferentes perfis de parafusos da extrusora

	PP (100%)	PP/CaCO <sub>3</sub> (97/3%)	PP/CaCO <sub>3</sub> (95/5%)	PP/CaCO <sub>3</sub> (93/7%)	PP/CaCO <sub>3</sub> (90/10%)	PP/CaCO <sub>3</sub> (85/15%)
<i>Módulo de flexão com tipo de parafuso 1 (MPa)</i>	741,37	826,15	787,23	847,29	837,94	995,09
<i>Módulo de flexão com tipo de parafuso 2 (MPa)</i>	858,87	860,63	862,33	896,90	867,35	961,94
<i>Aumento em relação ao parafuso 1(%)</i>		13,68	4,01	8,71	5,53	3,39

Os resultados obtidos demonstram aparentemente que a configuração de parafuso (tipo 2) promove um aumento superior do módulo de flexão do polipropileno quando baixos teores de carga (até 10%p/p) são adicionados à matriz. O aumento máximo observado foi de 8,7%. Em concentrações mais elevadas de carga (15%p/p) há um decréscimo do módulo utilizando a configuração do parafuso tipo 2. O efeito do parafuso nas propriedades finais dos compósitos será avaliado utilizando metodologia estatística nas etapas subseqüentes.

Como mencionado anteriormente, utilizou-se a metodologia, planejamento de experimentos, no presente trabalho a fim de analisar o efeito da variação da velocidade de rotação do parafuso da extrusora, do teor da carga mineral e da configuração dos parafusos de extrusora nas propriedades mecânicas dos materiais obtidos. A seguir é discutido o efeito destes fatores de entrada no módulo de flexão. O programa (STATISTICA) foi utilizado para

a realização do planejamento experimental, e através dele obteve-se a análise de variância (Tabela ANOVA - Tabela 4.12), e os efeitos principais (Tabela 4.13) e de interação.

Neste momento, é importante ressaltar que as análises de erro foram feitas em relação ao erro puro (*PURE ERROR*) de forma a considerar a variabilidade das replicatas existentes, sem atribuir todo o erro ao modelo adotado para estimativa da tendência do comportamento dos dados (*SS residual*).

Tabela 4.12: Tabela ANOVA (Módulo de Flexão)

Fatores	Efeitos Estimados Variável: Módulo de Flexão R-sqr=0,60334; Adj: 0,57068				
	SS	df	MS	F	p
(1)Teor de CaCO3(L)	141982,9	1	141982,9	266,3651	0,000000
Teor de CaCO3(Q)	3044,0	1	3044,0	5,7106	0,019600
(2)Rotação (L)	1107,6	1	1107,6	2,0779	0,153971
Rotação (Q)	1256,7	1	1256,7	2,3575	0,129251
(3)Parafuso(L)	14840,8	1	14840,8	27,8418	0,000001
1L by 2L	10784,6	1	10784,6	20,2322	0,000027
1L by 3L	11183,4	1	11183,4	20,9805	0,000020
Lack of Fit	135462,0	16	8466,4	15,8832	0,000000
Pure Error	36779,7	69	533,0		
Total SS	434231,8	92			

A análise de significância dos fatores pode ser efetuada verificando-se os valores da média quadrática (*Mean Square – MS*) ou, a distribuição F ou, especialmente, os valores da distribuição p. Quanto mais significativo for o efeito do fator sobre a variável de resposta (neste caso, módulo de flexão) maiores serão os valores de MS e menores serão os valores da distribuição p. Os efeitos são considerados significativos a um nível de significância de 95% quando os valores de p correspondentes forem menores ou iguais a 0,05. Neste caso, a Tabela Anova mostra que somente o teor de carga e o tipo do parafuso da extrusora afetam de forma significativa o módulo de flexão dos materiais obtidos. Adicionalmente, verifica-se que há um efeito de interação significativo entre o teor de carga e a velocidade de rotação e entre o teor de carga e a configuração do parafuso. Isto mostra que os fatores em questão não devem ser analisados separadamente, tendo em vista que o valor do nível em que se encontra um dos fatores terá efeito sobre a influência que o outro fator tem no módulo de flexão.

É importante ressaltar, entretanto, que estas conclusões podem ser alteradas em termos de significância caso outros níveis, com diferentes valores numéricos sejam adotados para a análise do planejamento de experimentos. Por exemplo, a utilização de outros tipos de parafusos ou mesmo outros níveis de rotação, diferentes dos aqui utilizados, pode promover

resultados que, estatisticamente, demonstrarão um efeito maior destes fatores sobre a variável de resposta, em consonância com a prática da área.

A Tabela 4.13 ilustra os valores dos efeitos para os fatores analisados e suas interações.

Tabela 4.13: Tabela de efeitos (Módulo de Flexão)

Fatores	Efeitos Estimados; Variável: Módulo de Flexão R-sqr = 0,60334; Adj: 0,57068									
	Effect	Std.Err. Pure Err	t(69)	p	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt	Coeff.	Std.Err. Coeff.	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt
Mean/Interc.	864,5747	5,38854	160,4469	0,000000	853,8248	875,3245	864,5747	5,388540	853,8248	875,3245
(1)Teor de CaCO3(L)	123,1997	7,54868	16,3207	0,000000	108,1405	138,2589	61,5998	3,774338	54,0702	69,1294
Teor de CaCO3(Q)	27,9482	11,69536	2,3897	0,019600	4,6166	51,2798	13,9741	5,847680	2,3083	25,6399
(2)Rotação (L)	14,1074	9,78671	1,4415	0,153971	-5,4166	33,6314	7,0537	4,893357	-2,7083	16,8157
Rotação (Q)	18,0842	11,77791	1,5354	0,129251	-5,4121	41,5805	9,0421	5,888957	-2,7061	20,7902
(3)Parafuso(L)	38,0620	7,21345	5,2765	0,000001	23,6716	52,4525	19,0310	3,606726	11,8358	26,2262
1L by 2L	62,3087	13,85247	4,4980	0,000027	34,6738	89,9436	31,1544	6,926233	17,3369	44,9718
1L by 3L	-47,0752	10,27743	-4,5804	0,000020	-67,5782	-26,5723	-23,5376	5,138717	-33,7891	-13,2862

A inspeção da Tabela 4.13 demonstra que:

- A variável que afeta de forma mais significativa o módulo de flexão é o teor de carga, com base em um modelo linear, uma vez que o efeito principal do teor de carga foi significativamente superior tanto ao efeito principal do parafuso quanto aos efeitos de interação deste fator com os demais;
- O efeito principal da rotação não foi considerado significativo para um grau de confiabilidade de 95%. A partir da análise do efeito de interação deste fator com o teor de carga, verifica-se que a rotação do parafuso influencia o módulo de flexão das misturas processadas na medida em que influencia a intensidade com o que o teor de carga contribuirá para a obtenção dos maiores ou menores valores de módulos de flexão (efeito de interação não nulo entre teor de carga e rotação de parafuso). Este efeito é inclusive superior ao efeito principal do perfil do parafuso sobre a variável de resposta sob análise;
- O sinal positivo nos efeitos principais indica que tanto um aumento do teor de carga adicionada à matriz polimérica quanto a utilização da configuração de parafuso tipo 2 (menos cisalhante) assim como o efeito de interação entre o teor de carga e a rotação da extrusora promovem, em geral, um aumento do módulo de flexão. O sinal negativo verificado entre o efeito de interação entre teor de carga e perfil de parafuso corrobora as análises anteriores que demonstram que quando altas concentrações de carga são utilizadas, a utilização do parafuso

do tipo 1 se torna mais conveniente para a obtenção de valores mais altos de módulo de flexão;

- A configuração do parafuso tipo 2, menos cisalhante, promoveu o aumento do módulo de flexão de 38 MPa;
- Em todos os casos, os erros associados aos efeitos principais apresentam-se, em geral, com uma ordem de grandeza inferior, o que demonstra a qualidade dos resultados experimentais obtidos, evitando-se que um efeito seja considerado não significativo quando na verdade ele o é;
- O valor de  $R^2$ -ajustado, neste caso, é igual a  $0,57068 \ll 1$ . Isto mostra que análises de regressão não lineares e transformações de variável podem ser utilizadas como recurso para melhoria dos modelos empíricos utilizados para representação dos dados, o que foge ao escopo principal e aos objetivos deste trabalho.

O gráfico de Pareto (Figura 4.7) ilustra a análise de significância dos efeitos dos fatores analisados sobre a variável de resposta.

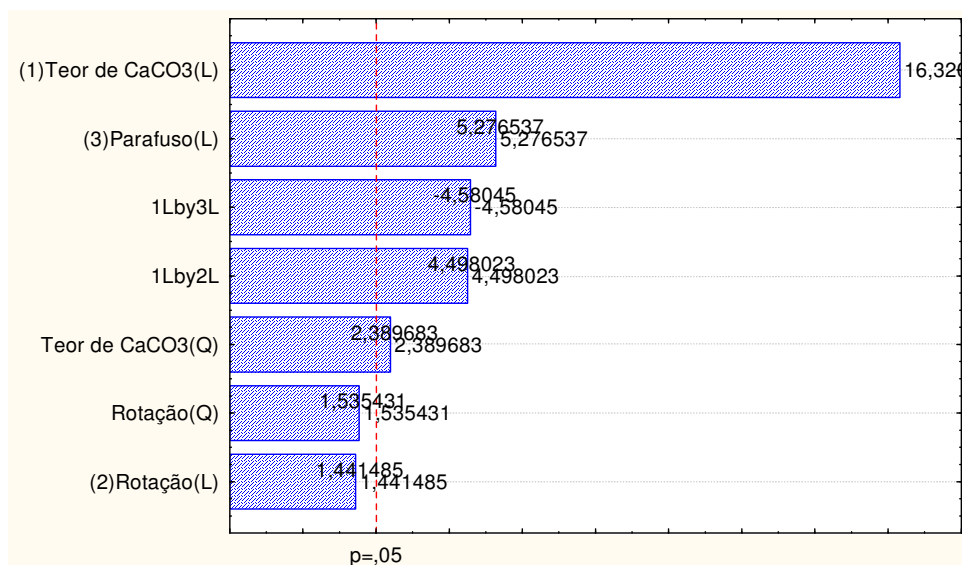


Figura 4.7 – Gráfico de Pareto (Módulo de Flexão).

No gráfico de Pareto, todos os valores são comparados, a partir da distribuição *t-Student*, com o valor de referência  $p=0,05$ . Os fatores cujos valores da distribuição *t-Student* são superiores à linha limite em vermelho ( $p=0,05$ ) são estatisticamente significativos, pois neste caso rejeita-se a hipótese nula de que o fator não é significativo (ou seja, aceita a hipótese alternativa  $H_a: \beta_i \neq 0 \forall i = 1,2,3,4$ ).

A Tabela 4.14 traz os coeficientes para montagem da equação com as variáveis em seus domínios originais (não-escalonadas).

Tabela 4.14: Tabela de coeficientes da regressão (não-escalonada) - Módulo de Flexão

Fatores	Coeficientes de Regressão Variável: Módulo de Flexão R-sqr=0,60334; Adj: 0,57068					
	Regressn Coeff.	Std.Err. Pure Err	t(69)	p	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt
Mean/Interc.	773,6127	34,06408	22,71051	0,000000	705,6567	841,5687
(1)Teor de CaCO3(L)	5,5941	4,02208	1,39085	0,168740	-2,4297	13,6179
Teor de CaCO3(Q)	0,2484	0,10396	2,38968	0,019600	0,0410	0,4558
(2)Rotação (L)	-0,4018	0,15284	-2,62890	0,010551	-0,7067	-0,0969
Rotação (Q)	0,0004	0,00026	1,53543	0,129251	-0,0001	0,0009
(3)Parafuso(L)	85,1373	11,68919	7,28342	0,000000	61,8180	108,4566
1L by 2L	0,0277	0,00616	4,49802	0,000027	0,0154	0,0400
1L by 3L	-6,2767	1,37032	-4,58045	0,000020	-9,0104	-3,5430

Neste caso, a equação NÃO-ESCALONADA toma a forma:

$$\text{Módulo de Flexão (MPa)} = 773,61 + 5,59x_1 + 0,25x_1^2 - 0,4x_2 + 0,0004x_2^2 + 85,137x_3 + 0,027x_1x_2 - 6,277x_1x_3 \quad \text{Eq. 4.1}$$

onde

X1 = teor de carga adicionado à matriz polimérica (%);

X2 = rotação do parafuso de extrusão (rpm);

X3 = parafuso utilizado (1 ou 2);

É importante ressaltar que esta tabela não deve ser usada para análise de significância dos fatores, tendo em vista que estes já não estão escalonados e, portanto, com módulos de flexão diferentes na análise.

A utilização da função *desirability*, neste caso, nos permite obter a combinação dos níveis dos fatores analisados capaz de promover na prática os maiores valores do módulo de flexão. Para tanto, ajusta-se a função *desirability* para maximização para a variável de resposta sob análise, obtendo-se os resultados apresentados na Figura 4.8.

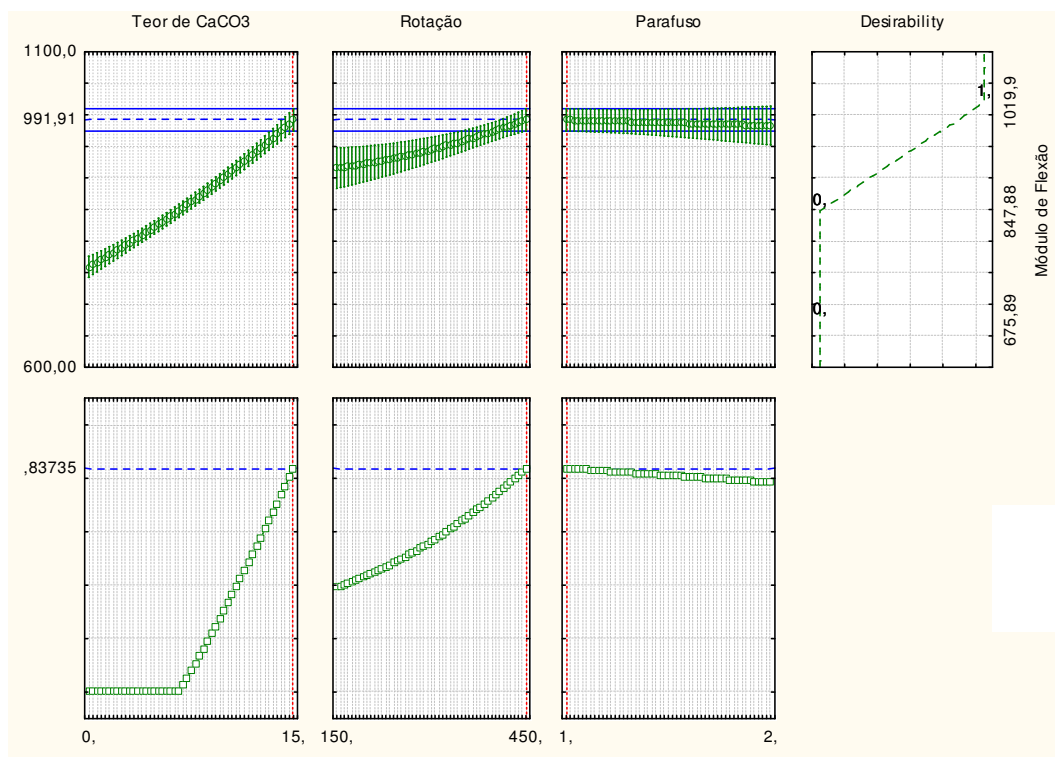


Figura 4.8 – Análise de valores desejáveis para o módulo de flexão – *Desirability*.

A Figura 4.8 mostra que valores mais altos do módulo de flexão serão obtidos para os seguintes valores dos fatores analisados:

- Teor de carga = 15%;
- Tipo de parafuso da extrusora = 1

Em termos de módulo de flexão, a rotação dos parafusos da extrusora não influencia os resultados a 95% de confiabilidade, conforme demonstrado na tabela de efeitos (Tabela 4.10). Assim, o processamento efetuado a 350rpm ou a 450rpm propiciará a obtenção de materiais com módulos de flexão semelhantes. Maiores velocidades de processamento, entretanto, são desejáveis do ponto de vista econômico, uma vez que possibilitam a obtenção de maior produção de materiais (vazão) em tempos mais curtos.

Conforme apresentado na Tabela 4.7, o valor mais alto do módulo de flexão (995 MPa), neste trabalho, foi obtido utilizando-se a configuração de parafuso tipo 1, um teor de 20% de carga mineral e rotação de 350 rpm. Neste caso, um aumento percentual do módulo de 34,22% em relação ao do PP puro foi obtido.

A superfície de resposta estimada, velocidade de rosca (rpm) *versus* teor de carga (%) é apresentada na Figura 4.9, considerando-se o perfil de parafuso tipo 1 e na Figura 4.10, o perfil tipo 2. Para os maiores valores de rotação, a influência do teor de carga no módulo de

flexão é mais pronunciada. Isto demonstra graficamente, o forte efeito de interação entre estas duas variáveis.

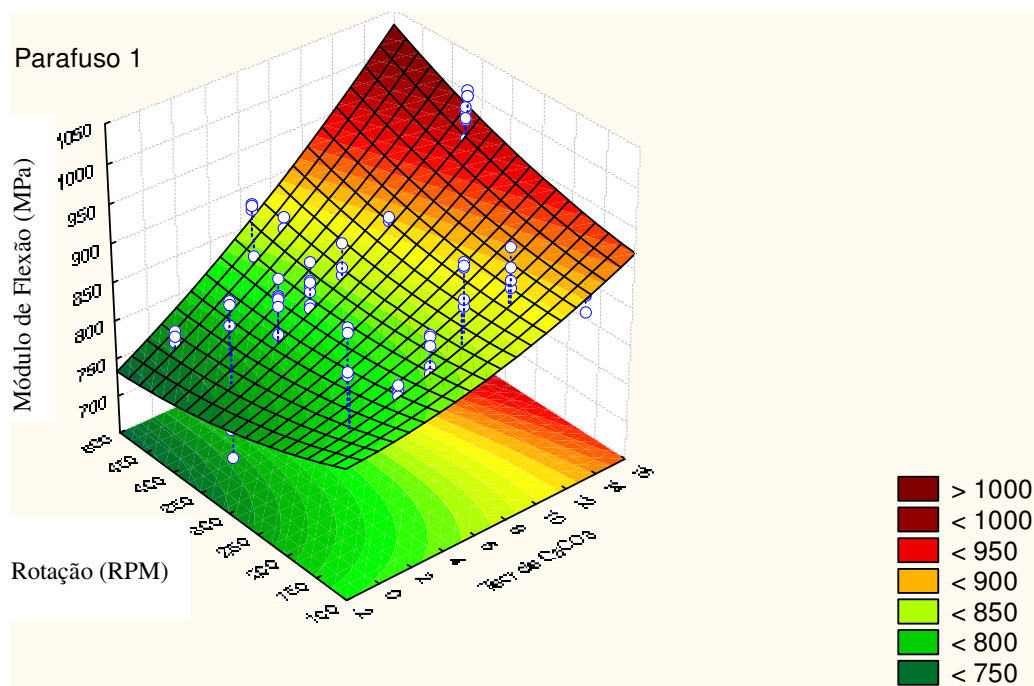


Figura 4.9 – Módulo de flexão em função dos valores de rotação e do teor de carga para o tipo 1 de parafuso.

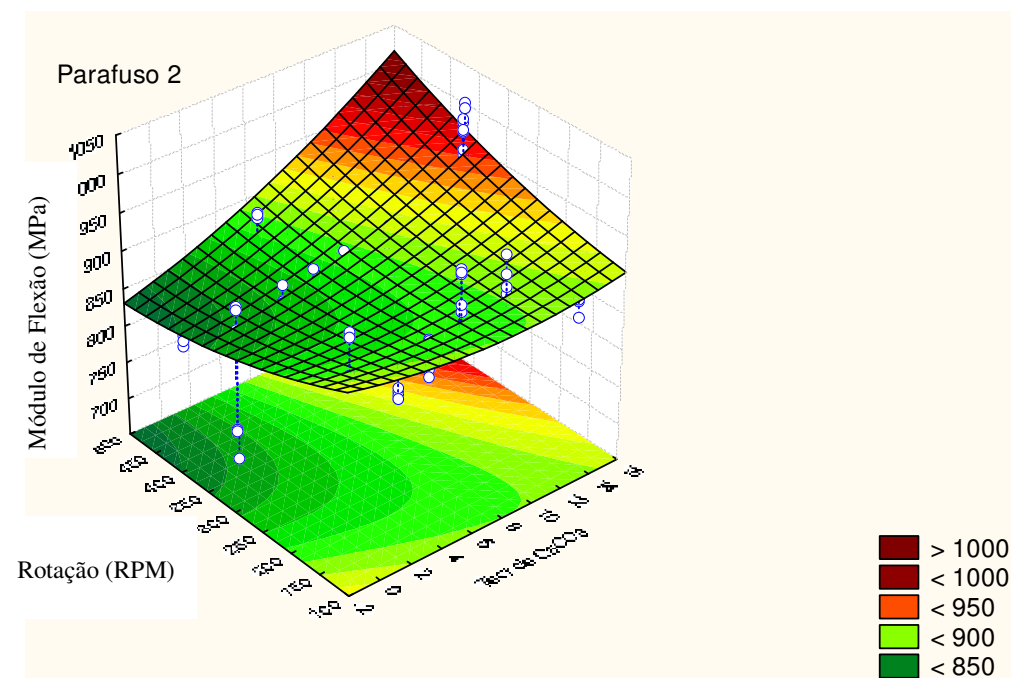


Figura 4.10 – Módulo de flexão em função dos valores de rotação e teor de carga para o tipo 2 de parafuso.

No planejamento de experimentos, para uma análise de variância, premissas como uma distribuição normal para a variável de interesse (variável de resposta), e uma



aleatoriedade e independência para as amostras analisadas devem ser consideradas, pois somente a distribuição normal pode assegurar a determinação de desvios. O histograma de resíduos pode fornecer informações, todavia há necessidade de testes estatísticos a fim de verificar se a condição de normalidade é atendida. Normalmente, utilizam-se dois testes visando analisar se a normalidade está sendo atendida, o Lilliefors e Shapiro–Wilks (SW-W). Para uma condição cuja hipótese nula é preenchida, ‘p’ deve ser maior que 0,05 (Lilliefors), ou no caso do SW-W, ‘p’ deve ser maior que 0,05.

De forma a verificar se há validade na aplicação da metodologia estatística usada para análise dos efeitos dos fatores sobre o módulo de flexão, o histograma de resíduos para essa análise foi obtido e é apresentado na Figura 4.11. De forma a se obter maior confiabilidade, os testes de Shapiro-Wilk e Lilliefors para  $\alpha=0,05$  (95%) também foram realizados. Os resultados obtidos são discutidos a seguir.

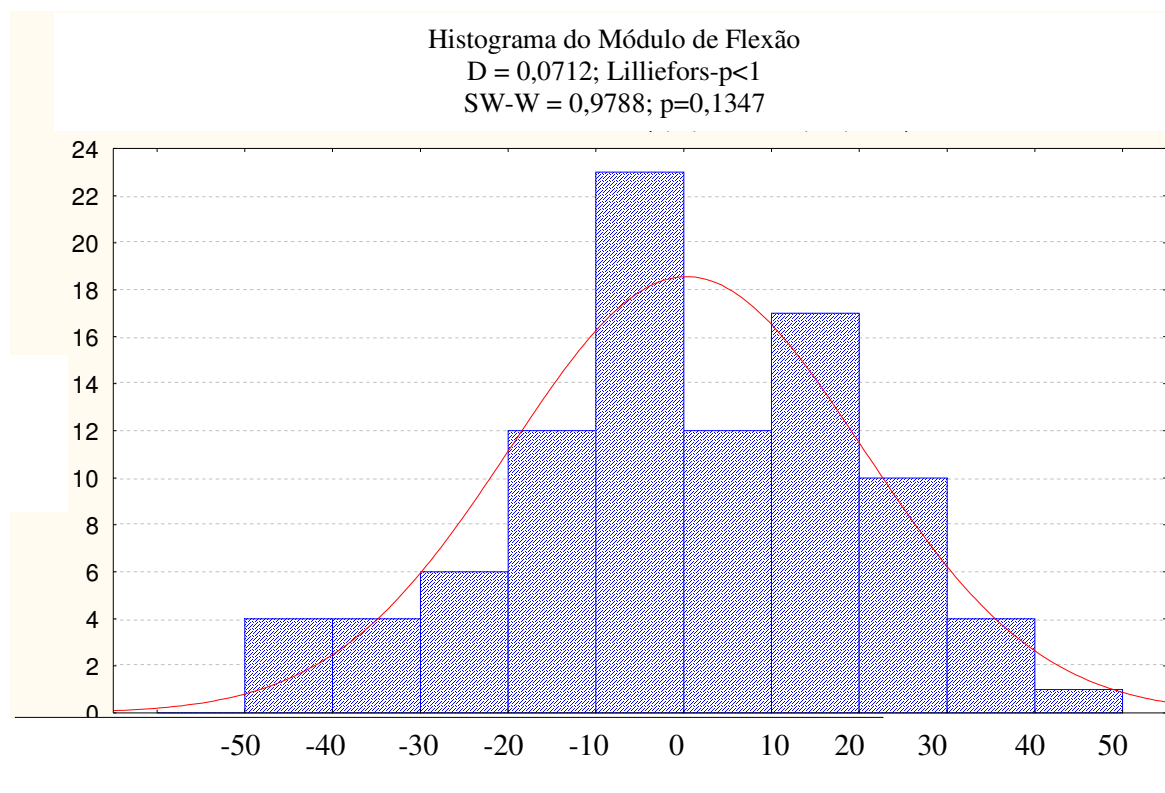


Figura 4.11 – Análise de normalidade dos resíduos do módulo de flexão.

O histograma de resíduos mostra que aparentemente há normalidade da distribuição de resíduos denota a normalidade dos resultados. Como mencionado anteriormente há necessidade, no entanto, da aplicação de testes mais robustos de forma a verificar se realmente a condição de normalidade da distribuição dos resíduos é atendida.

O valor de p resultante da aplicação do teste de Shapiro-Wilk resultou em um valor de p igual a 0,1347. Como para que seja aceita a condição de hipótese nula ( $H_0$ ) de normalidade dos resíduos p tem que ser maior que 0,05, o teste efetuado corrobora a condição de normalidade da distribuição de resíduos apresentada na Figura 4.11. A análise dos dados através do teste Lilliefors mostra que o valor de p obtido é maior que 0,05.

A título de ilustração, os testes de Cochran Bartlet e de Levene's também foram aplicados. As tabelas abaixo mostram a homogeneidade de variâncias (homoscedasticidade) confirmada através dos testes de Cochran-Bartlet (Tabela 4.15) e de Levene's (Tabela 4.16), que geraram, respectivamente, os valores p igual a 0,42870 e p igual a 0,15060, ambos superiores a 0,05. Portanto, a hipótese nula de homogeneidade de variâncias ( $H_0$ ) é confirmada, ou seja, não há diferença estatística entre as variâncias analisadas para um grau de confiabilidade de 95%.

Tabela 4.15: Homogeneidade de variâncias utilizando o teste de Cochran-Bartlet

Testes de Homogeneidade das Variâncias Efeitos: Teor de CaCO <sub>3</sub> , Rotação e Tipo de Parafuso					
	Hartley F-max	Cochran C	Bartlett Chi-Sqr.	df	p
Módulo de Flexão	118,6309	0,087587	23,55640	23	0,428701

Tabela 4.16: Homogeneidade de variâncias utilizando o teste de Levene's

Levene's: Teste de Homogeneidade das Variâncias Efeitos: Teor de CaCO <sub>3</sub> , Rotação e Tipo de Parafuso				
	MS Effect	MS Error	F	p
Módulo de Flexão	177,0381	127,7602	1,385707	0,150604

A título de ilustração, os resultados acima são confirmados através da visualização das Figuras 4.12, 4.13 e 4.14 que atestam a normalidade da distribuição de resíduos e a homogeneidade das variâncias.

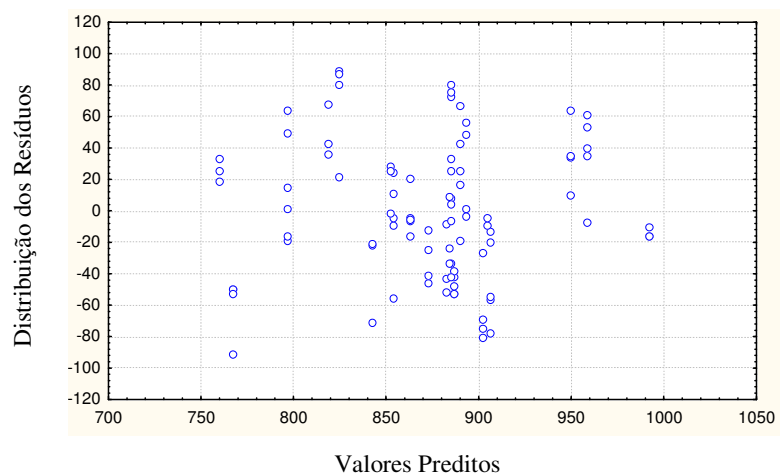


Figura 4.12 – Gráfico: Valores preditos *versus* resíduos.

Observa-se, a partir da Figura 4.12, que não há qualquer tendência na distribuição dos resíduos, o que é um indicativo da **homoscedasticidade dos resultados**.

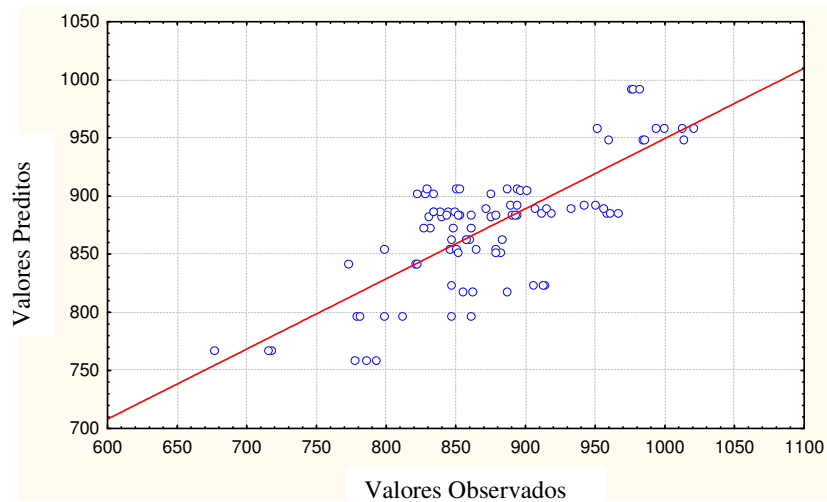


Figura 4.13 – Gráfico: Valores observados *versus* preditos do módulo de flexão.

A Figura 4.13 mostra que os valores observados se distribuem de forma homogênea ao longo da curva, valores observados *versus* valores preditos, confirmando a possibilidade de aceitação de  $H_0$ .

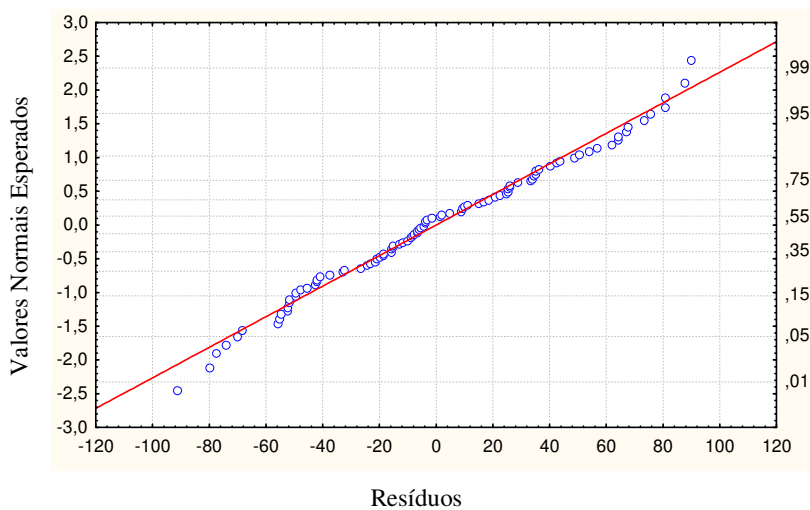


Figura 4.14 – Gráfico: Valores esperados (normal) *versus* resíduos do módulo de flexão.

Por fim, a Figura 4.14 mostra que os valores dos resíduos acompanham a curva prevista pela distribuição normal, denotando a normalidade dos resultados sob análise.

Conclui-se, portanto, que os resultados apresentam distribuição normal de probabilidade.

### 4.3.2 APLICAÇÃO DA FERRAMENTA ESTATÍSTICA ÀS DETERMINAÇÕES DA RESISTÊNCIA AO IMPACTO

As Tabelas 4.17 e 4.18 apresentam os valores das resistências ao impacto obtidos para os compósitos de polipropileno e carbonato de cálcio, processados na extrusora com o tipo de parafuso 1.

Tabela 4.17: Resistência ao impacto (J/m) para os compósitos PP/CaCO<sub>3</sub> – Parafuso Tipo 1 – 350 rpm

	PP (99,75%)	PP/CaCO <sub>3</sub> (97,33/2,67%)	PP/CaCO <sub>3</sub> (96,26/3,74%)	PP/CaCO <sub>3</sub> (92,66/7,34%)	PP/CaCO <sub>3</sub> (91,66/8,34%)	PP/CaCO <sub>3</sub> (79,36/20,64%)
<i>Resistência ao Impacto (J/m)</i>	15,09	16,67	18,03	17,90	15,49	18,49
<i>Desvio-padrão</i>	1,29	1,30	1,26	0,76	0,93	1,34
<i>%Desvio em relação à média</i>	8,53	7,82	7,01	4,26	6,01	7,25
<i>Aumento em relação ao PP puro%</i>		10,40	19,47	18,56	2,64	22,52

Tabela 4.18: Resistência ao impacto (J/m) para os compósitos PP/CaCO<sub>3</sub> – 450 rpm

	PP (99,84%)	PP/CaCO <sub>3</sub> (97,62/2,38%)	PP/CaCO <sub>3</sub> (94,33/5,67%)	PP/CaCO <sub>3</sub> (93,16/6,84%)	PP/CaCO <sub>3</sub> (91,29/8,71%)	PP/CaCO <sub>3</sub> (88,76/11,24%)
<i>Resistência ao Impacto (J/m)</i>	16,10	17,81	17,56	16,63	18,28	18,12
<i>Desvio-padrão</i>	0,58	1,02	0,67	0,63	0,92	0,46
<i>% Desvio em relação à média</i>	3,62	5,70	3,84	3,81	5,05	2,54
<i>Aumento em relação ao PP puro%</i>		10,67	9,12	3,29	13,55	12,57

Pode ser verificado através das Tabelas 4.17 e 4.18 que neste caso a adição da carga provoca um aumento da resistência ao impacto do polipropileno. O aumento da resistência ao impacto obtido situa-se, neste caso, na faixa de 10 a 22 %. A otimização das propriedades de impacto é, no entanto, consideravelmente menor que a obtida por Chan e colaboradores (2002) que obtiveram um aumento de aproximadamente de 300% da resistência ao impacto do polipropileno com a adição da carga nanométrica. Deve ser ressaltado que a preparação dos nanocompósitos foi efetuada em misturador Haake. Há outros estudos na Literatura, entretanto, em que o aumento da resistência ao impacto não foi tão expressivo (DUBNIKOVA, 2008; MAI et al., 2004; WAN et al., 2006 & YANG et al., 2006).

As Tabelas 4.19 e 4.20 apresentam as resistências ao impacto para os compósitos de PP/CaCO<sub>3</sub>, processados na extrusora com a configuração do parafuso, tipo 2.

Tabela 4.19: Resistência ao impacto para os compósitos PP/CaCO<sub>3</sub> – 150 rpm (J/m)

	PP (100%)	PP/CaCO <sub>3</sub> (97/3%)	PP/CaCO <sub>3</sub> (95/5%)	PP/CaCO <sub>3</sub> (93/7%)	PP/CaCO <sub>3</sub> (90/10%)	PP/CaCO <sub>3</sub> (85/15%)
<i>Resistência ao Impacto (J/m)</i>	16,78	21,01	20,73	20,66	21,61	21,78
<i>Desvio-padrão</i>	0,90	4,10	1,89	0,99	2,18	2,21
<i>% Desvio em relação à média</i>	5,37	19,49	9,12	4,79	10,08	10,16
<i>Aumento em relação ao PP puro%</i>		25,22	23,52	23,12	28,76	29,82

Analisando a Tabela 4.19, se observa que houve um aumento de aproximadamente 30% em relação ao PP puro na resistência ao impacto com a adição de 10% de carga.

Tabela 4.20: Resistência ao impacto (J/m) dos compósitos PP/CaCO<sub>3</sub> – Parafuso Tipo 2 – 350rpm

	PP (100%)	PP/CaCO <sub>3</sub> (97/3%)	PP/CaCO <sub>3</sub> (95/5%)	PP/CaCO <sub>3</sub> (93/7%)	PP/CaCO <sub>3</sub> (90/10%)	PP/CaCO <sub>3</sub> (85/15%)
<i>Resistência ao Impacto (J/m)</i>	15,90	17,55	18,14	17,68	17,62	18,86
<i>Desvio-padrão</i>	0,67	1,35	0,77	1,16	2,52	0,88
<i>% Desvio em relação à média</i>	4,23	7,70	4,23	6,57	14,31	4,67
<i>Aumento em relação ao PP puro %</i>		10,37	14,08	11,20	10,83	18,63

Os resultados da Tabela 4.20 demonstram um acréscimo no valor de resistência ao impacto de aproximadamente 18% com uma porcentagem de carga de 15% p/p, em relação ao PP puro quando os experimentos foram efetuados a 350 rpm. A análise dos dados obtidos sugere que a configuração do parafuso não exerce influência nas propriedades de impacto.

A Tabela 4.21 apresenta os valores da resistência ao impacto dos compósitos processados a 350 rpm com as duas diferentes configurações de parafuso (tipo 1 e tipo 2).

Tabela 4.21: Comparação das resistências ao impacto para os nanocompósitos PP/CaCO<sub>3</sub> obtidos a 350 rpm com diferentes tipos de parafusos da extrusora

	PP (100%)	PP/CaCO <sub>3</sub> (97/3%)	PP/CaCO <sub>3</sub> (95/5%)	PP/CaCO <sub>3</sub> (93/7%)	PP/CaCO <sub>3</sub> (90/10%)	PP/CaCO <sub>3</sub> (85/15%)
<i>Resistência ao Impacto com tipo de parafuso 1 (MPa)</i>	15,09	16,67	18,03	17,90	15,49	18,49
<i>Resistência ao Impacto com tipo de parafuso 2 (MPa)</i>	15,90	17,55	18,14	17,68	17,62	18,86
<i>Aumento em relação ao parafuso 1(%)</i>		5,09	0,61	-1,24	12,09	1,96

Comparando os resultados obtidos das amostras processadas a 350rpm (Tabela 4.21) com os dois diferentes perfis de parafusos, observa-se que aparentemente a configuração do

parafuso não exerce influência sobre as propriedades de impacto. Estes resultados podem ser melhor visualizados na Figura 4.15, que mostra também que os melhores resultados foram obtidos a 150 rpm.

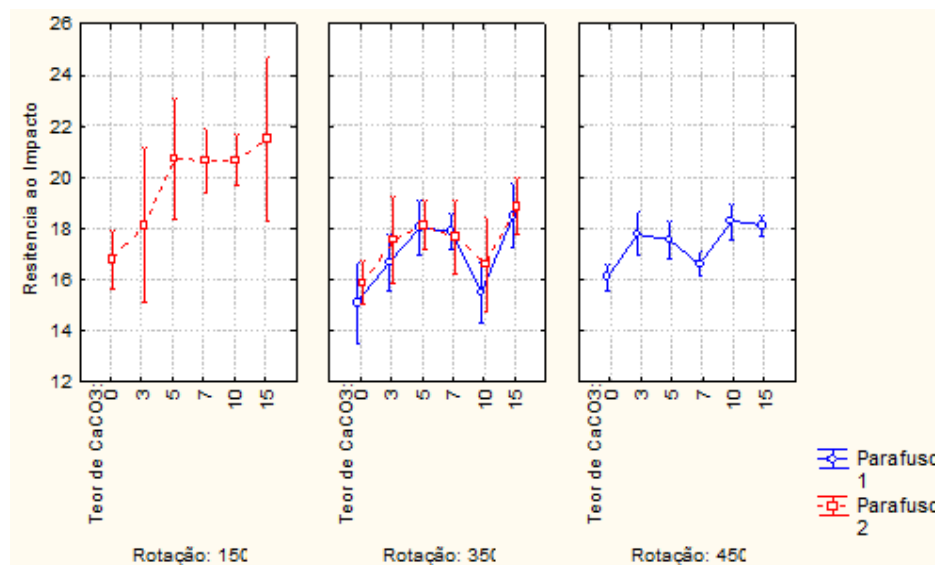


Figura 4.15 – Análise do teor de carga x rotação x parafuso da resistência ao impacto.

É fato reconhecido que a dispersão de uma carga na matriz polimérica pode ter um efeito significativo nas propriedades mecânicas dos materiais. A obtenção de uma dispersão satisfatória de uma carga inorgânica em uma matriz termoplástica é, em geral, um processo que envolve certo grau de dificuldade, que se agrava quando cargas nanométricas são utilizadas, devido à forte tendência que estas partículas apresentam de se aglomerarem. Talvez a obtenção de melhores resultados de impacto a 150 rpm possa ser atribuída à melhor dispersão da carga promovida pelo maior tempo de residência dos materiais na extrusora. Não se pode descartar a hipótese de que nesta velocidade de rotação tenha havido menor degradação dos materiais. Há necessidade de outros testes, como mencionado anteriormente, para verificar se houve degradação dos materiais em condições de maior cisalhamento.

A forma da partícula, assim como a aplicação de um revestimento superficial que cause uma melhor interação entre o polímero e a carga, pode influenciar de forma significativa as propriedades dos compósitos. Sabe-se que as nanopartículas de carbonato de cálcio produzidas pela *Nanomaterials Technology* apresentam forma cúbica, o que segundo alguns autores não propiciam a obtenção de propriedades mecânicas superiores as obtidas com a carga micrométrica, em virtude de dificultar o processo da dispersão da carga.

Lam e colaboradores, 2005, em um estudo cujo objetivo era avaliar os efeitos da adição de carbonato de cálcio, em ambas as escalas de tamanho, micrométrica e nanométrica, nas propriedades mecânicas de compósitos de ABS e carbonato de cálcio, obtiveram propriedades superiores quando a carga mineral micrométrica foi utilizada. Esse resultado foi atribuído à forma cúbica das partículas NPCC que, diferentemente dos silicatos em camada, não propiciam uma forte adesão interfacial. Não foram encontradas na Literatura informações referentes à forma das nanopartículas produzidas pela *Guang Ping Nano Technology*, fabricante da carga mineral usada por Chan e colaboradores, 2002, que segundo eles provocaram um aumento de cerca de 300% nas propriedades de impacto. Quanto ao revestimento, a carga produzida por ambos os fabricantes são revestidas com ácido esteárico.

A seguir são apresentados os resultados referentes à aplicação de metodologia estatística para análise da influência dos fatores: velocidade de rotação do parafuso da extrusora, do teor da carga mineral e da configuração dos parafusos de extrusora nas propriedades de impacto dos materiais produzidos. A análise de variância é apresentada na Tabela 4.22.

Tabela 4.22: Tabela ANOVA – Resistência ao Impacto

Fatores	ANOVA Variável: Resistência ao Impacto R-sqr=0,51288; Adj:0,48725				
	SS	df	MS	F	p
(1)Teor de CaCO3(L)	93,6761	1	93,67606	88,78254	0,000000
Teor de CaCO3(Q)	11,0933	1	11,09326	10,51376	0,001544
(2)Rotação (L)	38,3735	1	38,37348	36,36890	0,000000
Rotação (Q)	32,2024	1	32,20241	30,52020	0,000000
(3)Parafuso(L)	2,3686	1	2,36865	2,24491	0,136748
1L by 2L	8,6062	1	8,60620	8,15662	0,005078
1L by 3L	0,1602	1	0,16021	0,15184	0,697489
Lack of Fit	86,1691	16	5,38557	5,10423	0,000000
Pure Error	123,4488	117	1,05512		
Total SS	430,3248	140			

A Tabela 4.23 ilustra os valores dos efeitos dos fatores analisados e suas interações.



Tabela 4.23: Tabela de efeitos – Resistência ao Impacto

Fatores	Efeitos Estimados Variável: Resistência ao Impacto R-sqr=0,51288; Adj:0,48725									
	Effect	Std.Err. Pure Err	t(117)	p	-95.% Cnf.Limt	+95.% Cnf.Limt	Coeff.	Std.Err. Coeff.	-95.% Cnf.Limt	+95.% Cnf.Limt
Mean/Interc.	17,98295	0,173993	103,3542	0,000000	17,63836	18,32753	17,98295	0,173993	17,63836	18,32753
(1)Teor de CaCO3(L)	2,91156	0,309002	9,4224	0,000000	2,29960	3,52352	1,45578	0,154501	1,14980	1,76176
Teor de CaCO3(Q)	-1,36415	0,420712	-3,2425	0,001544	-2,19735	-0,53096	-0,68208	0,210356	-1,09868	-0,26548
(2)Rotação (L)	-2,20307	0,365311	-6,0307	0,000000	-2,92655	-1,47959	-1,10154	0,182656	-1,46328	-0,73980
Rotação (Q)	2,17207	0,393169	5,5245	0,000000	1,39341	2,95072	1,08603	0,196584	0,69671	1,47536
(3)Parafuso(L)	0,38169	0,254749	1,4983	0,136748	-0,12283	0,88621	0,19085	0,127374	-0,06141	0,44310
1L by 2L	-1,60857	0,563228	-2,8560	0,005078	-2,72401	-0,49312	-0,80428	0,281614	-1,36201	-0,24656
1L by 3L	-0,15021	0,385489	-0,3897	0,697489	-0,91365	0,61323	-0,07511	0,192744	-0,45683	0,30661

A partir da análise das Tabelas 4.22 e 4.23 podem ser tecidas as seguintes considerações:

- A partir dos resultados anteriores é possível perceber que os efeitos do teor de carga e da rotação dos parafusos da extrusora podem ser considerados significativos para um grau de confiabilidade de 95%. A configuração do parafuso não influencia de forma significativa as propriedades de impacto. Por outro lado, apenas o efeito de interação entre o teor de carga e a rotação foi considerado significativo a 95%.
- Dentre os efeitos principais, o teor de carga e a rotação exercem um grau de influência similar na resistência ao impacto dos sistemas avaliados. De uma forma geral, o aumento do teor de carga adicionado à matriz polimérica conduz ao aumento da resistência ao impacto, como foi observado, e em contrapartida, o aumento da velocidade de rotação conduz à redução dos valores de resistência ao impacto (efeito principal com sinal negativo).
- Em todos os casos, os erros associados ao efeito apresentam-se, em geral, com uma ordem de grandeza inferior, o que demonstra a qualidade dos resultados experimentais obtidos, evitando-se que um efeito seja considerado não significativo quando na verdade ele o é;
- O valor de  $R^2$ -ajustado, neste caso, é igual a 0,4872. Este resultado indica que as equações obtidas através deste modelo (Tabela 4.24) só devem ser utilizadas como um ponto de partida. A utilização de modelos não lineares ou que envolvam transformações de variáveis pode levar a obtenção de equações mais ajustadas ao modelo.

Tabela 4.24: Tabela de coeficientes da regressão (não-escalonada) - Impacto

Fatores	Coeficientes de Regressão					
	Regressn Coef.	Std.Err. Pure Err	t(117)	p	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt
Mean/Interc.	19,98587	1,323643	15,09913	0,000000	17,36446	22,60727
(1)Teor de CaCO3(L)	0,62051	0,157769	3,93303	0,000143	0,30806	0,93296
Teor de CaCO3(Q)	-0,01213	0,003740	-3,24249	0,001544	-0,01953	-0,00472
(2)Rotação (L)	-0,03094	0,005429	-5,69941	0,000000	-0,04169	-0,02019
Rotação (Q)	0,00005	0,000009	5,52451	0,000000	0,00003	0,00007
(3)Parafuso(L)	0,53190	0,422327	1,25946	0,210371	-0,30449	1,36830
1L by 2L	-0,00071	0,000250	-2,85598	0,005078	-0,00121	-0,00022
1L by 3L	-0,02003	0,051398	-0,38967	0,697489	-0,12182	0,08176

Neste caso, a equação NÃO-ESCALONADA toma a forma:

$$Resistência\ ao\ Impacto(J/m) = 20 - 0,62x_1 - 0,012x_1^2 - 0,031x_2 + 0,00005x_2^2 + 0,532x_3 - 0,0007x_1x_2 - 0,02x_1x_3 \quad Eq. 4.2$$

onde

X1 = teor de carga adicionado à matriz polimérica (%);

X2 = rotação do parafuso de extrusão (rpm);

X3 = parafuso utilizado (1 ou 2);

A utilização da função *desirability*, neste caso, nos permite obter a combinação dos níveis dos fatores analisados capaz de promover na prática os maiores valores da resistência ao impacto. Para tanto, ajusta-se a função *desirability* para maximização para a variável de resposta sob análise, obtendo-se os resultados apresentados na Figura 4.16.

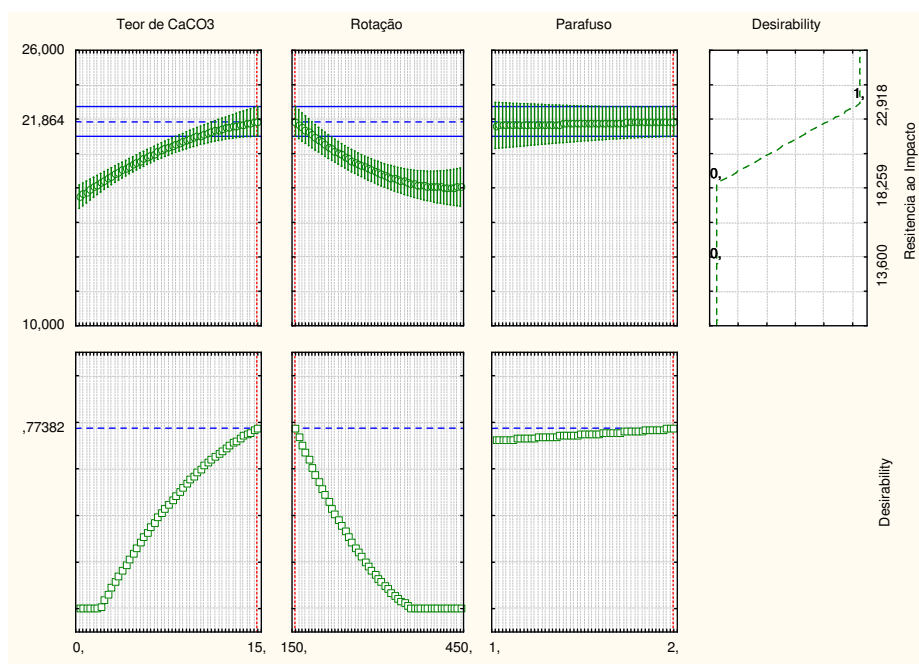


Figura 4.16 – Análise de valores desejáveis para a resistência ao impacto – *Desirability*.

A Figura 4.16 mostra que os maiores valores da resistência ao impacto são obtidos para os seguintes valores dos fatores analisados:

- Teor de carga = em torno de 15%;
- Velocidade de rotação = 150 rpm;

Em termos de resistência ao impacto, a configuração dos parafusos da extrusora não influencia os resultados a 95% de confiabilidade, conforme demonstrado na tabela de efeitos (Tabela 4.23). Assim, o processamento efetuado com ambas as configurações de parafuso propiciará a obtenção de materiais com resistências ao impacto semelhantes.

Conforme demonstrado na Tabela 4.19, o valor mais altos da resistência ao impacto, neste trabalho, foi obtido utilizando-se a configuração de parafuso tipo 2, um teor de 15% de carga mineral e rotação de 150 rpm. Neste caso, um aumento percentual da resistência de aproximadamente de 30% em relação ao do PP puro foi obtido.

As superfícies de resposta bidimensionais, velocidade de rosca (rpm) *versus* teor de carga (%) é apresentada na Figura 4.17, considerando-se o perfil de parafuso tipo 1 e na Figura 4.18, o perfil tipo 2.

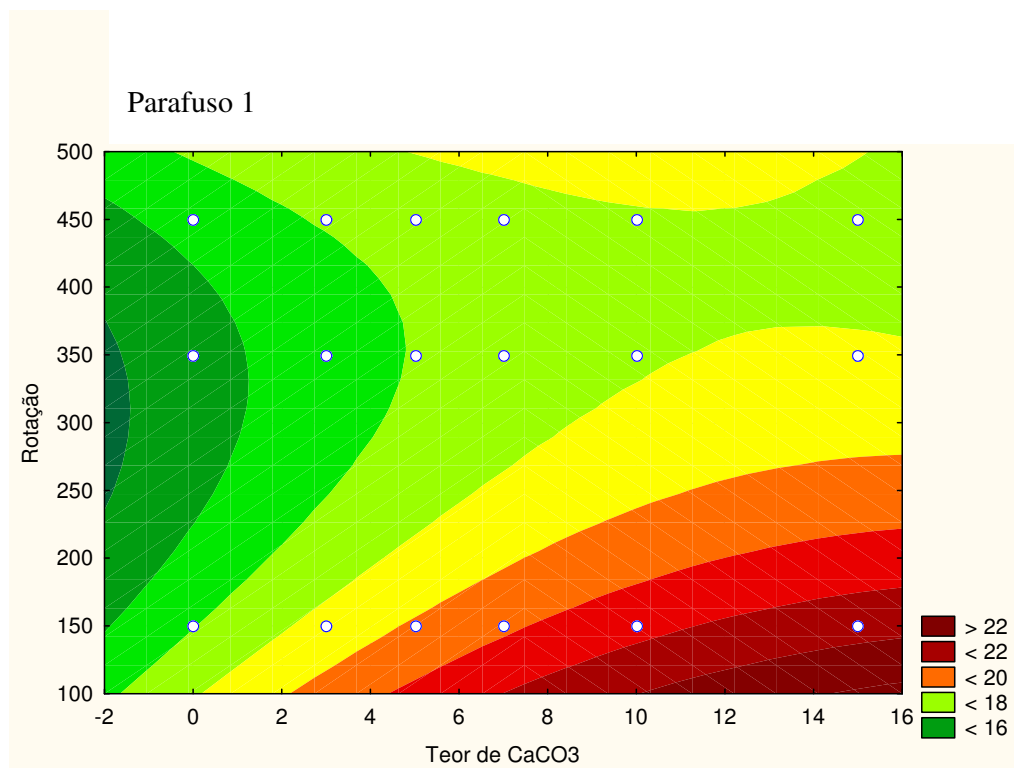


Figura 4.17 – Espelho da resistência ao impacto em função dos valores de rotação e teor de carga para o parafuso tipo 1.

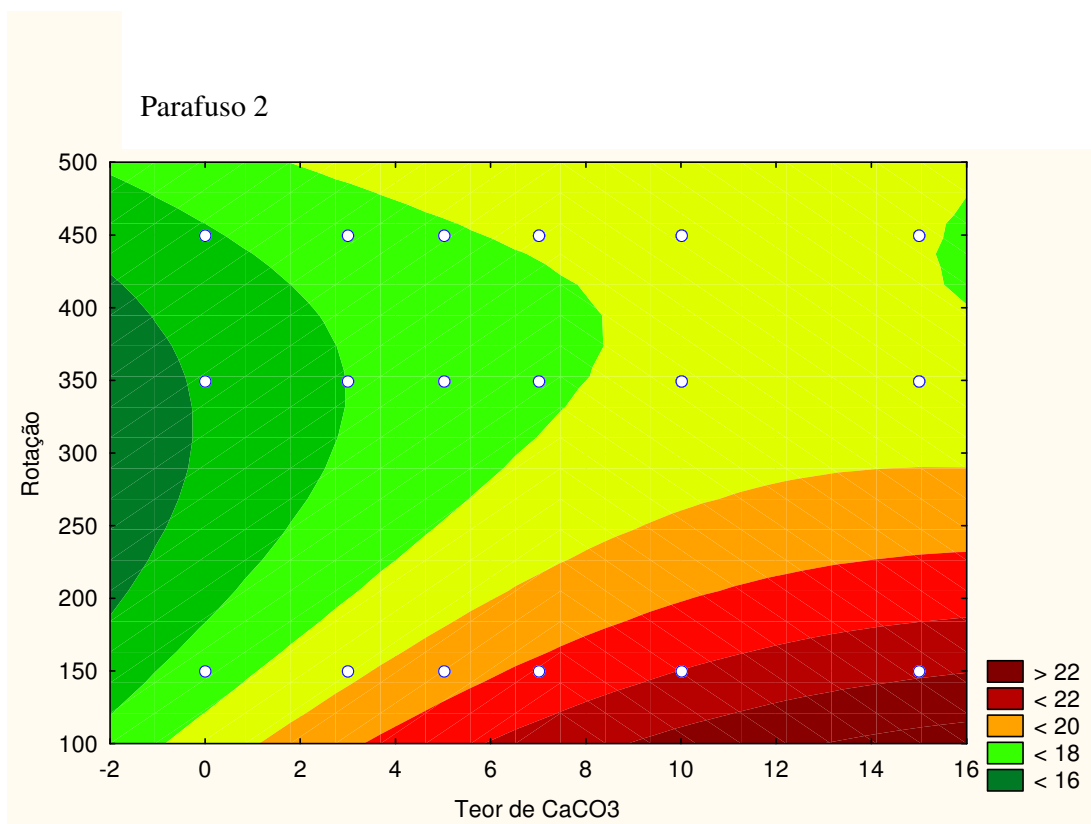


Figura 4.18 – Espelho da resistência ao impacto em função dos valores de rotação e teor de carga para o parafuso tipo 2.

A análise dos gráficos bidimensionais demonstra que há existência de um efeito de interação entre as variáveis, como verificado nas tabelas anteriores, uma vez que as curvas de nível apresentadas não são paralelas ao eixo de rotação.

De forma a verificar se há validade na aplicação da metodologia estatística usada para análise dos efeitos dos fatores sobre a resistência ao impacto, o histograma de resíduos para essa análise foi obtido e é apresentado na Figura 4.19. De forma a se obter maior confiabilidade, os testes de Shapiro-Wilk e Lilliefors para  $\alpha=0,05$  (95%) também foram realizados. Os resultados obtidos são discutidos a seguir.

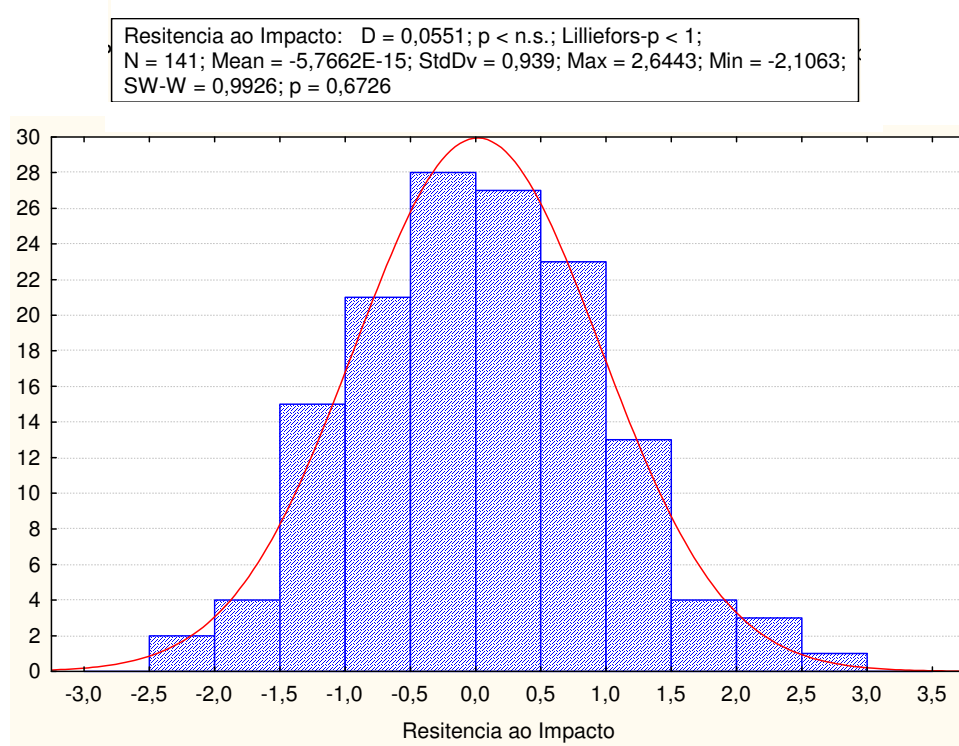


Figura 4.19 – Análise de normalidade dos resíduos da resistência ao impacto.

A análise do histograma de resíduos mostra que a princípio, a distribuição de resíduos apresenta normalidade. O valor de p resultante da aplicação do teste de Shapiro-Wilk resultou em um valor de p igual a 0,6726. A condição para que seja aceita a condição de hipótese nula ( $H_0$ ) de normalidade dos resíduos é que p seja maior que 0,05. Sendo assim, o teste efetuado corrobora a condição de normalidade da distribuição de resíduos apresentada na Figura 4.19. A análise dos dados através do teste Lilliefors também mostra que o valor de p obtido é maior que 0,05.

Os testes de Cochran Bartlet e de Levene`s foram aplicados para verificar se havia uma diferença significativa entre as variâncias analisadas. A homogeneidade de variâncias (homoscedasticidade) foi confirmada através desses testes, que geraram, respectivamente, os valores p igual a 0,408004 e p igual a 0,056355, ambos superiores a 0,05. Portanto, a hipótese nula de homogeneidade de variâncias ( $H_0$ ) é confirmada, demonstrando que não há diferença estatística entre as variâncias analisadas para um grau de confiabilidade de 95%.

### 4.3.3 APLICAÇÃO DA FERRAMENTA ESTATÍSTICA ÀS DETERMINAÇÕES DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS EM TRAÇÃO

A Figura 4.20 apresenta uma curva típica de tensão *versus* deformação obtida através dos ensaios de tração para o polipropileno puro processado a 350rpm com o perfil de parafuso tipo 1. O perfil obtido para o polímero puro assim como para os compósitos é condizente com aquele previsto na literatura. Pode ser observado que o material apresenta significativa deformação plástica anterior à ruptura, mostrando-se tenaz diante da tensão aplicada, como esperado para o polímero em questão.

Os efeitos do teor de carga e da velocidade de rotação dos parafusos na tensão máxima no ponto de escoamento foram avaliados através de metodologia estatística.

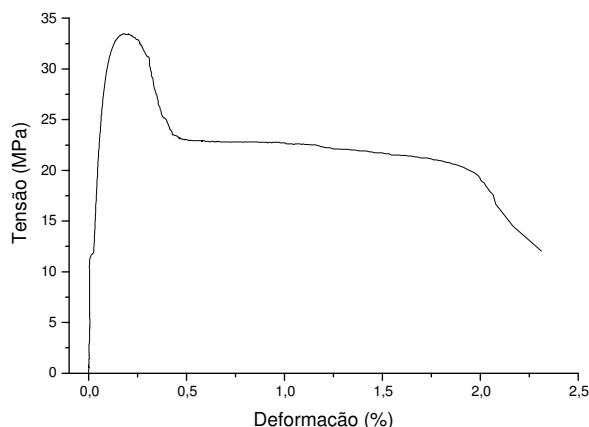


Figura 4.20 – Curva típica de tensão versus deformação sob tração.

A Tabela 4.25 apresenta os valores da resistência à tração (tensão no ponto de escoamento) e alongamento na ruptura dos materiais processados na extrusora com o perfil de parafuso tipo 1 e velocidade de rotação igual a 350 rpm.

Tabela 4.25: Resistência à tração e alongamento na ruptura dos compósitos PP/CaCO<sub>3</sub> - 350rpm (Parafuso 1)

Teor de carga (%p/p)	Tensão (MPa)	Alongamento (%)
<b>0</b>	$32,23 \pm 1,35$	$10,33 \pm 0,80$
<b>2,67</b>	$33,74 \pm 0,29$	$11,40 \pm 0,97$
<b>3,74</b>	$35,30 \pm 0,67$	$13,63 \pm 1,07$
<b>7,34</b>	$35,59 \pm 0,72$	$13,61 \pm 1,28$
<b>8,34</b>	$32,62 \pm 0,71$	$10,27 \pm 1,03$
<b>20,64</b>	$31,39 \pm 0,28$	$9,31 \pm 0,58$

A análise da Tabela 4.25 mostra que a resistência mecânica e o alongamento do polímero aumentam até um percentual de 7,34% de carga adicionada. Após este valor, a resistência do material não é otimizada. Este fato talvez possa ser atribuído à formação de uma concentração maior de aglomerados ou de aglomerados de dimensões maiores que dificultam a dispersão da carga.

A Tabelas 4.26 apresenta os valores da resistência à tração e alongamento na ruptura dos materiais processados na extrusora com o perfil de parafuso do tipo1 e velocidade de rotação igual a 450 rpm.

Tabela 4.26: Resistência à tração e alongamento na ruptura dos compósitos PP/CaCO<sub>3</sub> - 450rpm (Parafuso 1)

<b>Teor de carga (% p/p)</b>	<b>Tensão (MPa)</b>	<b>Alongamento (%)</b>
<b>0</b>	<i>34,72 ± 0,75</i>	<i>11,85 ± 1,24</i>
<b>2,38</b>	<i>36,02 ± 1,03</i>	<i>11,87 ± 0,98</i>
<b>5,67</b>	<i>36,28 ± 1,04</i>	<i>10,81 ± 1,23</i>
<b>6,84</b>	<i>36,19 ± 1,03</i>	<i>11,86 ± 0,99</i>
<b>8,71</b>	<i>35,34 ± 0,64</i>	<i>11,37 ± 1,26</i>
<b>11,24</b>	<i>35,02 ± 1,60</i>	<i>8,98 ± 0,77</i>

A análise da Tabela 4.26 mostra que a resistência à tração dos materiais processados a 450 rpm - parafuso 1 - aumenta com a adição de 2,38% de carga e fica constante até um teor de carbonato de cálcio igual a 6,84% diminuindo com a adição posterior da carga. Estes resultados talvez possam ser atribuídos à dispersão eficiente da carga mineral em baixas concentrações, e a formação de aglomerados em teores mais elevados, reduzindo a resistência mecânica dos materiais. O alongamento na ruptura praticamente não variou, apresentando uma queda somente quando um teor de 11,24% de carga mineral foi adicionado ao polímero.

A Tabela 4.27 apresenta os valores da resistência à tração e alongamento na ruptura dos materiais processados na extrusora com o perfil de parafuso do tipo 2 e velocidade de rotação igual a 150 rpm.

Tabela 4.27: Resistência à tração e alongamento na ruptura dos compósitos PP/CaCO<sub>3</sub> - 150 rpm (Parafuso 2)

<b>Teor de carga (% p/p)</b>	<b>Tensão (MPa)</b>	<b>Alongamento (%)</b>
<b>0</b>	<i>32,53 ± 0,61</i>	<i>16,53 ± 0,41</i>
<b>3</b>	<i>31,94 ± 0,68</i>	<i>15,68 ± 0,32</i>
<b>5</b>	<i>31,35 ± 0,25</i>	<i>15,56 ± 0,17</i>
<b>7</b>	<i>31,62 ± 0,42</i>	<i>14,98 ± 0,23</i>
<b>10</b>	<i>30,70 ± 0,20</i>	<i>14,51 ± 0,45</i>
<b>15</b>	<i>30,12 ± 0,46</i>	<i>13,66 ± 0,03</i>

Os dados apresentados na Tabela 4.27 mostram que a resistência à tração do polipropileno praticamente não foi alterado até a adição de 7% de carga. A adição de teores mais elevados da nanocarga provocou a redução da resistência mecânica do material. O alongamento na ruptura, de uma forma geral, diminuiu com a adição da carga mineral.

A Tabela 4.28 apresenta os valores da resistência à tração e alongamento na ruptura dos materiais processados na extrusora com o perfil de parafuso do tipo 2 e velocidade de rotação igual a 350 rpm.

Tabela 4.28: Resistência à tração e alongamento na ruptura dos compósitos PP/CaCO<sub>3</sub> - 350 rpm (Parafuso 2)

<b>Teor de carga (% p/p)</b>	<b>Tensão (MPa)</b>	<b>Alongamento (%)</b>
<b>0</b>	<i>31,48 ± 0,60</i>	<i>16,62 ± 0,16</i>
<b>3</b>	<i>30,64 ± 0,47</i>	<i>16,09 ± 0,26</i>
<b>5</b>	<i>30,69 ± 0,96</i>	<i>15,60 ± 0,26</i>
<b>7</b>	<i>29,84 ± 0,44</i>	<i>15,11 ± 0,16</i>
<b>10</b>	<i>29,87 ± 0,35</i>	<i>14,71 ± 0,22</i>
<b>15</b>	<i>29,42 ± 0,35</i>	<i>13,02 ± 0,23</i>

Pode ser inferido a partir da análise da Tabela 4.28, que a resistência à tração dos materiais processados a 350 rpm praticamente ficou constante e igual a do polímero puro até um teor de carga igual a 5%. Adição de teores maiores de carbonato de cálcio diminui a resistência mecânica do polipropileno. Os valores de alongamento na ruptura diminuíram com o aumento da concentração da nanocarga.

A Figura 4.21 mostra que quando a configuração de parafusos tipo 1 foi utilizada, o aumento da velocidade de rotação do parafuso conduziu à obtenção de valores mais elevadas da resistência à tração das misturas processadas. Já quando a configuração tipo 2 de parafuso foi utilizada, valores mais altos de resistência à tração foram obtidos em velocidade de rotação



mais baixa.

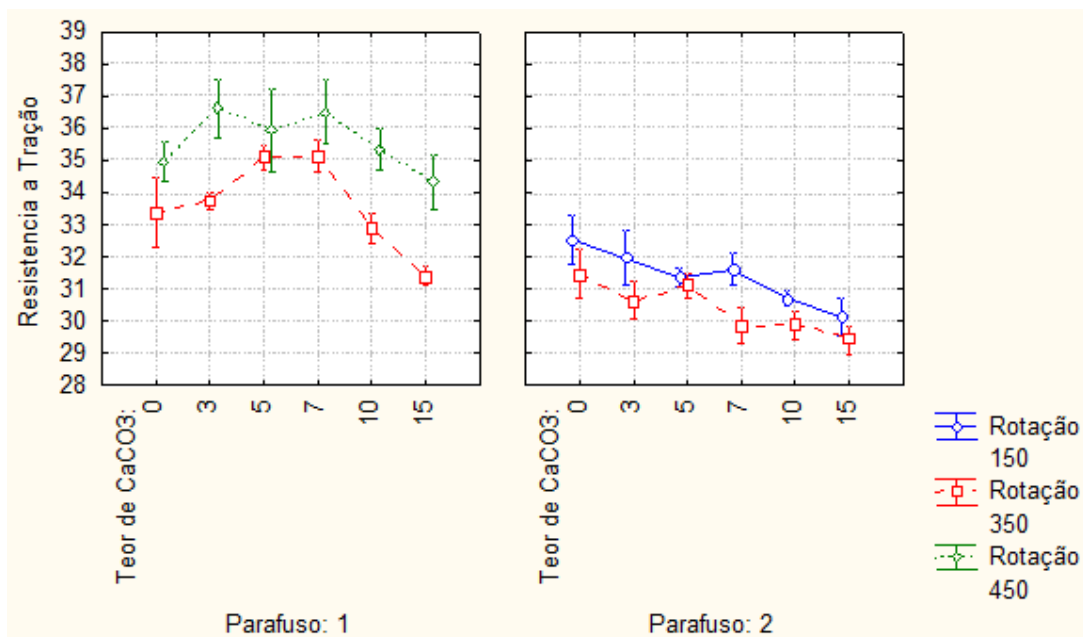


Figura 4.21 – Análise do teor de carga x parafuso x rotação.

A Figura 4.22 mostra uma comparação dos valores de resistência à tração dos compósitos PP/CaCO<sub>3</sub> obtidos a 350 rpm com diferentes tipos de parafusos da extrusora. Pode ser visualizado que os melhores resultados foram obtidos nas amostras processados com o perfil de parafuso 1, onde a utilização de 5% e 7% de carbonato de cálcio nanométrico promoveu um aumento pronunciado (maior dos efeitos principais obtidos) da resistência à tração.

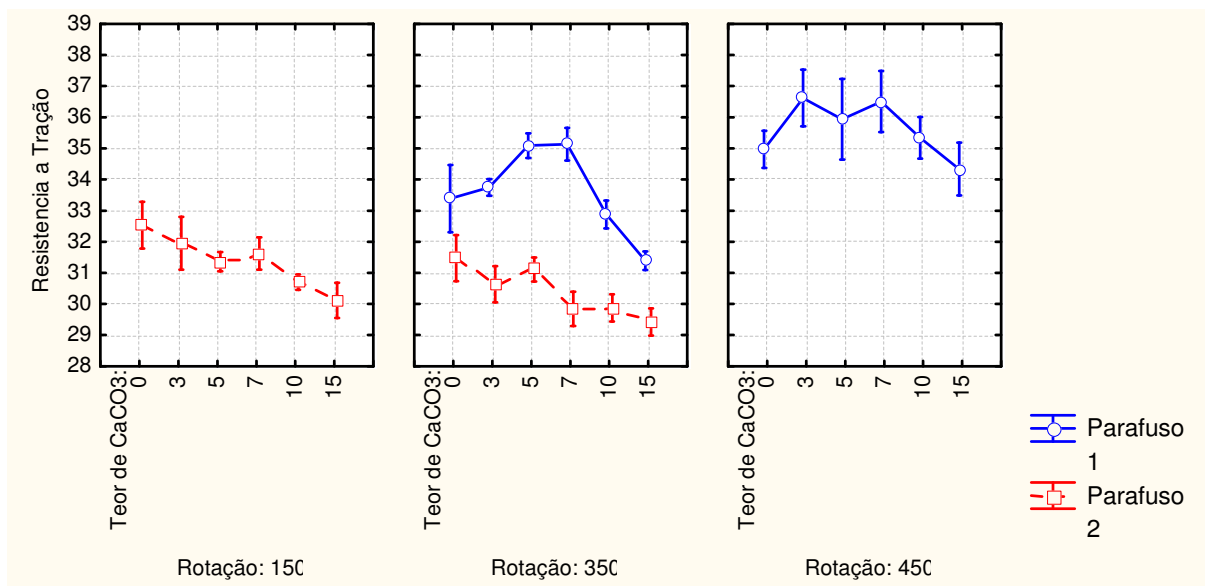


Figura 4.22 – Análise do teor de carga x rotação x parafuso.

A Tabela 4.29 apresenta uma comparação dos valores de alongamento na ruptura dos compósitos PP/CaCO<sub>3</sub> processados a 350 rpm com os dois diferentes tipos de parafusos da extrusora.

Tabela 4.29: Comparação do alongamento na ruptura dos compósitos PP/CaCO<sub>3</sub> obtidos a 350 rpm com os dois diferentes tipos de parafusos da extrusora

	PP (100%)	PP/CaCO <sub>3</sub> (97/3%)	PP/CaCO <sub>3</sub> (95/5%)	PP/CaCO <sub>3</sub> (93/7%)	PP/CaCO <sub>3</sub> (90/10%)	PP/CaCO <sub>3</sub> (85/15%)
<i>Deformação com tipo de parafuso 1 (%)</i>	10,33	11,40	13,63	13,61	10,27	9,31
<i>Deformação com tipo de parafuso 2 (%)</i>	16,62	16,09	15,60	15,11	14,71	13,02
<i>Aumento em relação ao parafuso 1 (%)</i>	37,85	29,15	12,63	9,93	30,18	28,49

Os resultados obtidos mostram que valores mais altos do alongamento na ruptura foram obtidos quando a configuração dos parafusos menos cisalhante foi utilizada

A seguir, os resultados referentes à aplicação de metodologia estatística para análise da influência dos fatores: velocidade de rotação do parafuso da extrusora, do teor da carga mineral e da configuração dos parafusos de extrusora na resistência mecânica dos materiais é apresentada. A Tabela 4.30 ilustra os valores dos efeitos para os fatores analisados e suas interações.

Tabela 4.30: Tabela de efeitos dos fatores sobre a resistência mecânica dos materiais

Effect Estimates; Var.:Resistencia a Tração; R-sqr=,89675; Adj:,.89012 (tabelas[1].statistic (B2:ED134)) 3 factors, 1 Blocks, 117 Runs; MS Pure Error=,2263626 DV: Resistencia a Tração Exclude cases: 3:4;18;24:26;32;44;46;47;51;57;68:70;116										
Factor	Effect	Std.Err. Pure Err	t(93)	p	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt	Coeff.	Std.Err. Coeff.	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt
Mean/Interc.	31,87408	0,088525	360,0592	0,000000	31,69829	32,04988	31,87408	0,088525	31,69829	32,04988
(1)Teor de CaCO3(L)	-2,15377	0,145618	-14,7905	0,000000	-2,44294	-1,86460	-1,07689	0,072809	-1,22147	-0,93230
Teor de CaCO3(Q)	-1,52672	0,217708	-7,0127	0,000000	-1,95904	-1,09440	-0,76336	0,108854	-0,97952	-0,54720
(2)Rotação (L)	1,00517	0,178619	5,6275	0,000000	0,65047	1,35987	0,50259	0,089310	0,32523	0,67994
Rotação (Q)	3,63830	0,210455	17,2877	0,000000	3,22037	4,05622	1,81915	0,105228	1,61019	2,02811
(3)Parafuso(L)	-3,25468	0,123895	-26,2697	0,000000	-3,50071	-3,00865	-1,62734	0,061947	-1,75035	-1,50432
1L by 2L	0,65940	0,259487	2,5412	0,012704	0,14411	1,17469	0,32970	0,129743	0,07205	0,58734
1L by 3L	0,20530	0,188581	1,0886	0,279125	-0,16919	0,57978	0,10265	0,094290	-0,08459	0,28989

A partir da análise da Tabela 4.30 é possível perceber que:

- Todos os efeitos principais foram considerados significativos para um grau de confiabilidade de 95%. Por outro lado, apenas o efeito de interação entre o teor de carga e a rotação foi considerado significativo a 95%.

- Verifica-se que, dentre os efeitos principais, o perfil do parafuso é a variável mais significativa. De uma forma geral, a adoção do parafuso de extrusão 2, menos cisalhante, conduziu à redução dos valores de resistência à tração. Este resultado talvez possa ser atribuído à dispersão ineficiente da carga na matriz. A combinação de condições de cisalhamento mais alto (maior rpm) com a configuração de parafuso do tipo 2, entretanto, piorou a resistência mecânica do material. Este fato pode ser atribuído à maior degradação dos materiais em tempos de residência maiores. Pode ser também que as morfologias obtidas nas duas configurações de parafusos sejam diferentes e exerçam influência diferente na adesão interfacial.
- Em todos os casos, os erros associados aos efeitos, em geral, estão em uma ordem de grandeza inferior, o que demonstra a qualidade dos resultados experimentais obtidos.
- O valor de  $R^2$ -ajustado, neste caso, é igual a 0,89012. A proximidade da unidade indica que os modelos estatísticos utilizados representam satisfatoriamente o conjunto de dados analisados. Sendo assim, a resistência à tração pode ser determinada pela Equação 4.13:

$$Resistência\ à\ Tração(MPa) = 44,31 - 0,07x_1 - 0,01x_1^2 - 0,04x_2 + 0,00008x_2^2 - 3,46x_3 + 0,0003x_1x_2 + 0,03x_1x_3 \quad \text{Eq. 4.3}$$

onde

X1 = teor de carga adicionado à matriz polimérica (%);

X2 = rotação do parafuso de extrusão (rpm);

X3 = parafuso utilizado (1 ou 2).

Os resultados derivados da aplicação da função “*desirability*” são apresentados na Figura 4.23.

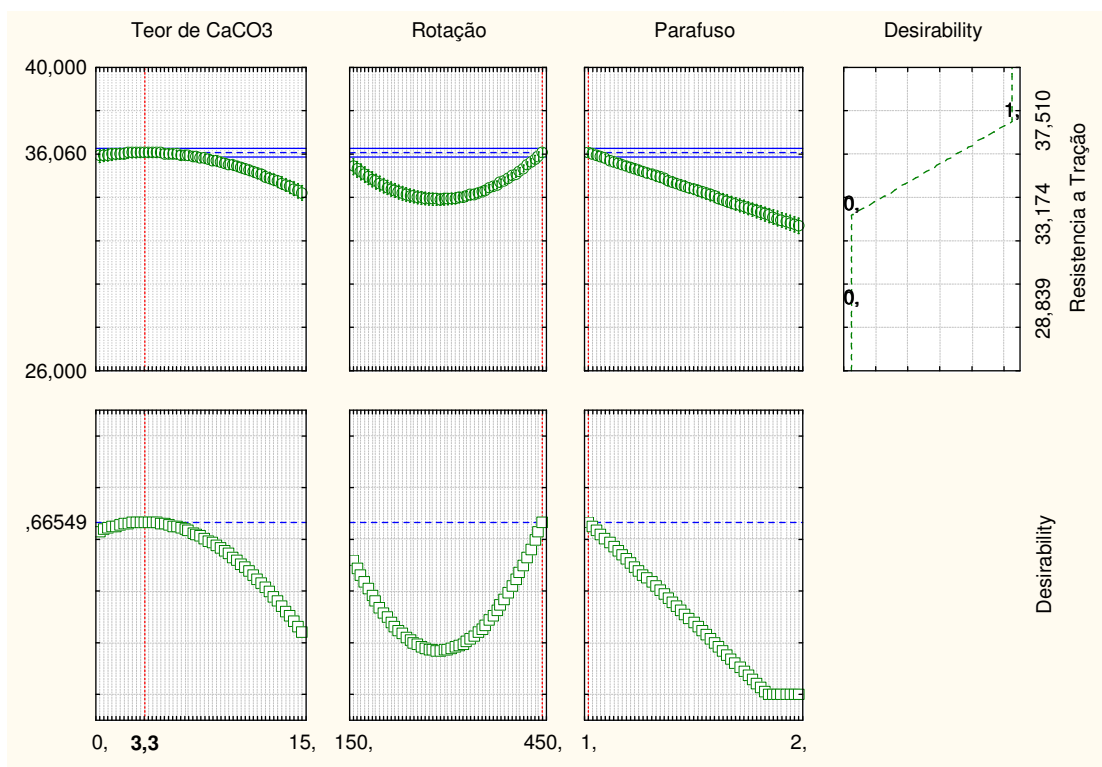


Figura 4.23 – Análise de valores desejáveis para a resistência à tração - *Desirability*

Pode ser verificado que os valores mais altos da resistência à tração são obtidos nas seguintes condições:

- Teor de carga = em torno de 3,3%;
- Velocidade de rotação = 450 rpm;
- Tipo de parafuso da extrusora = 1

Na verdade, o valor mais alto da resistência à tração (36,28 MPa) foi obtido quando o processamento foi efetuado com o parafuso 1 a 450 rpm, utilizando-se, entre 3 e 7% de carga mineral.

A superfície de resposta: teor de carga versus rotação versus resistência à tração é apresentada na Figura 4.24, considerando-se o perfil de parafuso tipo 1 e na Figura 4.25, o perfil tipo 2.

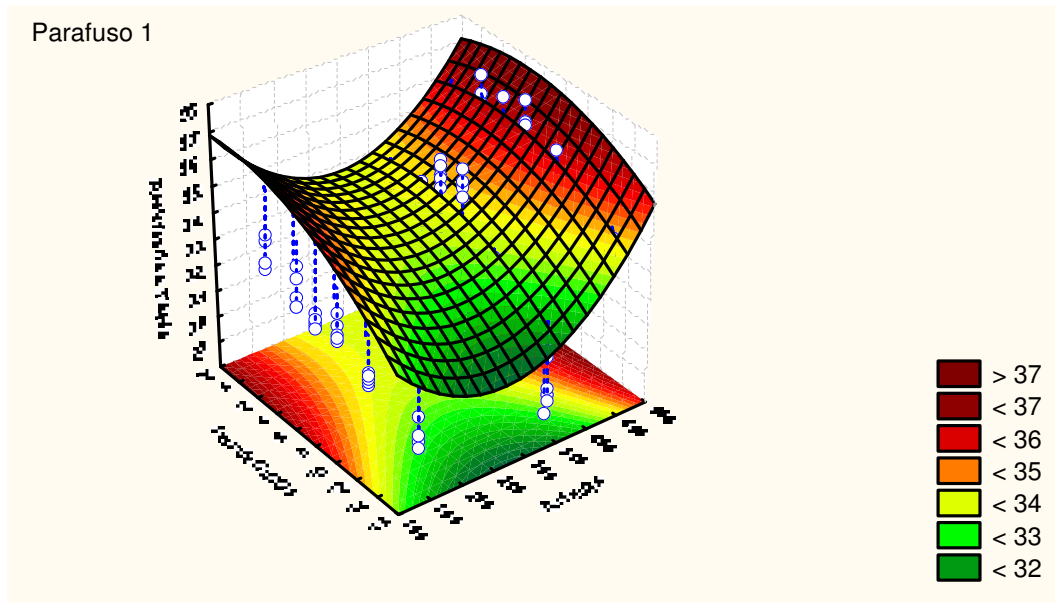


Figura 4.24 – Resistência à tração em função dos valores de rotação e teor de carga para o parafuso tipo 1.

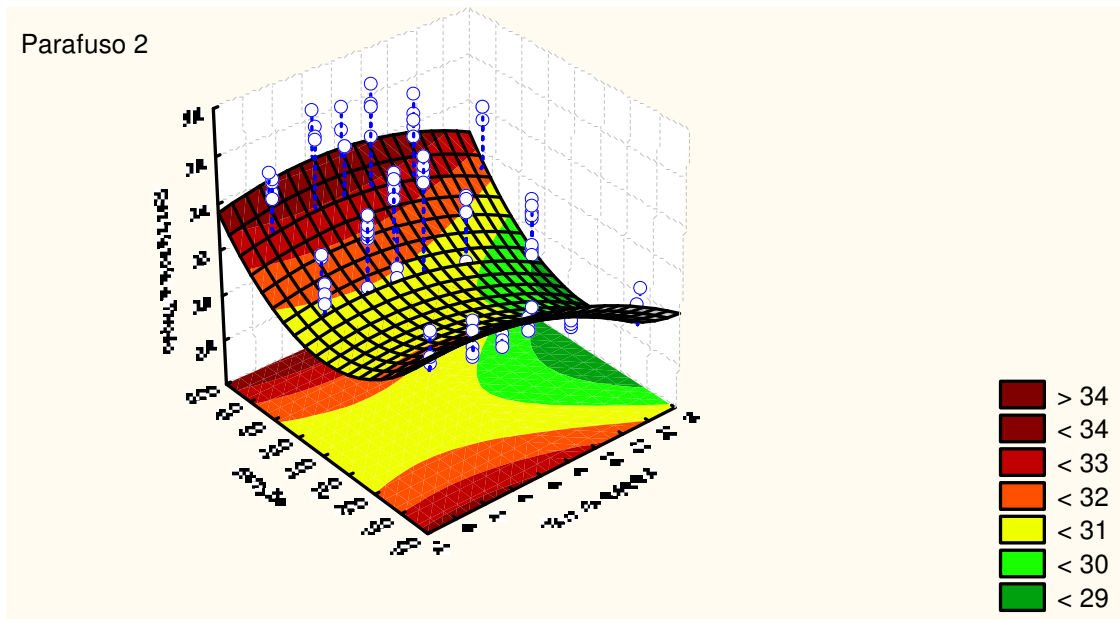


Figura 4.25 – Resistência à tração em função dos valores de rotação e teor de carga para o parafuso tipo 2.

O histograma de resíduos é apresentado na Figura 4.26:

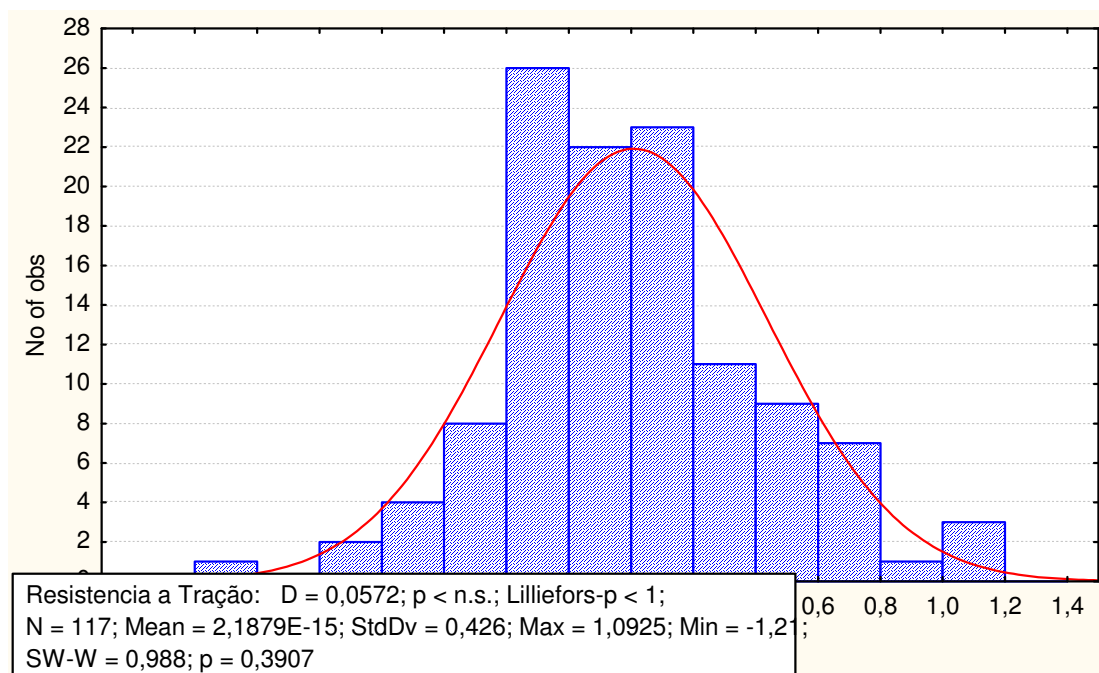


Figura 4.26 – Análise da normalidade da distribuição dos resíduos da resistência à tração.

Pode ser verificado que a distribuição dos resíduos é normal. O valor de p resultante da aplicação do teste de Shapiro-Wilk é igual a 0,3907, corroborando a condição de normalidade da distribuição de resíduos apresentada na Figura 4.26. A análise dos dados através do teste Lilliefors mostra que o valor de p obtido é maior que 0,05.

Os testes de Cochran-Bartlet e de Levene's geraram, respectivamente, valores de p iguais a 0,431882 e iguais a 0,262119, ambos superiores a 0,05, mostrando que não há diferença estatística entre as variâncias analisadas para um grau de confiabilidade de 95%.

#### 4.3.4 APLICAÇÃO DA FERRAMENTA ESTATÍSTICA ÀS DETERMINAÇÕES DO MÓDULO DE YOUNG

Os módulos de elasticidade em tração (módulo de Young) foram obtidos apenas durante o ensaio de tração dos compósitos PP/CaCO<sub>3</sub> processados na extrusora com a configuração do parafuso tipo 1. Durante a análise dos resultados obtidos para as amostras processadas na extrusora com o parafuso tipo 2, verificaram-se desvios que tornaram os resultados sem confiabilidade para serem apresentados nesta dissertação.

As Tabelas 4.31 e 4.32 apresentam os valores dos módulos de Young obtidos durante o ensaio de tração para os compósitos PP/CaCO<sub>3</sub> processados na extrusora com o parafuso tipo 1.

Tabela 4.31: Módulo de Young das amostras PP/CaCO<sub>3</sub> nanométrico - 350rpm

	PP (99,75%)	PP/CaCO <sub>3</sub> (97,33/2,67%)	PP/CaCO <sub>3</sub> (96,26/3,74%)	PP/CaCO <sub>3</sub> (92,66/7,34%)	PP/CaCO <sub>3</sub> (91,66/8,34%)	PP/CaCO <sub>3</sub> (79,36/20,64%)
<i>Módulo de Young (MPa)</i>	824,21	868,26	766,75	782,80	830,79	815,79
<i>Desvio-padrão</i>	74,28	64,00	51,64	51,10	58,14	28,51
<i>% Desvio em relação à média</i>	9,01	7,37	6,73	6,53	7,00	3,50
<i>Aumento em relação ao PP puro %</i>		5,34	-6,97	-5,02	0,80	-1,02

Os resultados apresentados na Tabela 4.31 demonstram que com o aumento do teor de carga há uma tendência à diminuição do módulo de Young. Este efeito não era esperado, e pode ser atribuído a diversos fatores tais como: dispersão insuficiente da carga, decréscimo do grau de cristalinidade do polímero devido à adição da nanopartícula, entre outros.

Tabela 4.32: Módulo de Young das amostras PP/CaCO<sub>3</sub> nanométrico - 450rpm

	PP (99,84%)	PP/CaCO <sub>3</sub> (97,62/2,38%)	PP/CaCO <sub>3</sub> (94,33/5,67%)	PP/CaCO <sub>3</sub> (93,16/6,84%)	PP/CaCO <sub>3</sub> (91,29/8,71%)	PP/CaCO <sub>3</sub> (88,76/11,24%)
<i>Módulo de Young (MPa)</i>	825,80	898,24	926,77	964,09	934,23	861,01
<i>Desvio-padrão</i>	61,16	73,87	59,87	126,83	57,87	43,48
<i>% Desvio em relação à média</i>	7,41	8,22	6,46	13,16	6,19	5,05
<i>Aumento em relação ao PP puro %</i>		8,77	12,23	16,75	13,13	4,26

O resultado das amostras processadas a 450 rpm (Tabela 14), entretanto, indicam que há uma tendência do módulo de Young do polipropileno aumentar até um teor de carga igual a 6,84% p/p, diminuindo com uma posterior adição de carga. Este resultado pode ser melhor observado através da análise da Figura 4.27. Como o módulo de polímeros semi-cristalinos

depende basicamente do grau de cristalinidade, torna-se necessário obter também informações sobre o comportamento térmico dos polímeros por meio de análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC).

Como o alongamento na ruptura praticamente não variou quando uma velocidade de rotação de 450 rpm foi utilizada, pode se supor que houve um efeito de tenacificação do polipropileno quando concentrações baixas de carga foram utilizadas. Em 350 rpm, aparentemente este efeito ocorreu apenas quando um teor de 2,67% de carga foi adicionado ao polímero.

A Figura 4.27 mostra que ao utilizar a configuração de parafuso tipo 1 durante o processamento dos materiais, o aumento da velocidade de rotação do parafuso conduziu à obtenção de valores mais elevados do módulo de Young das misturas processadas.

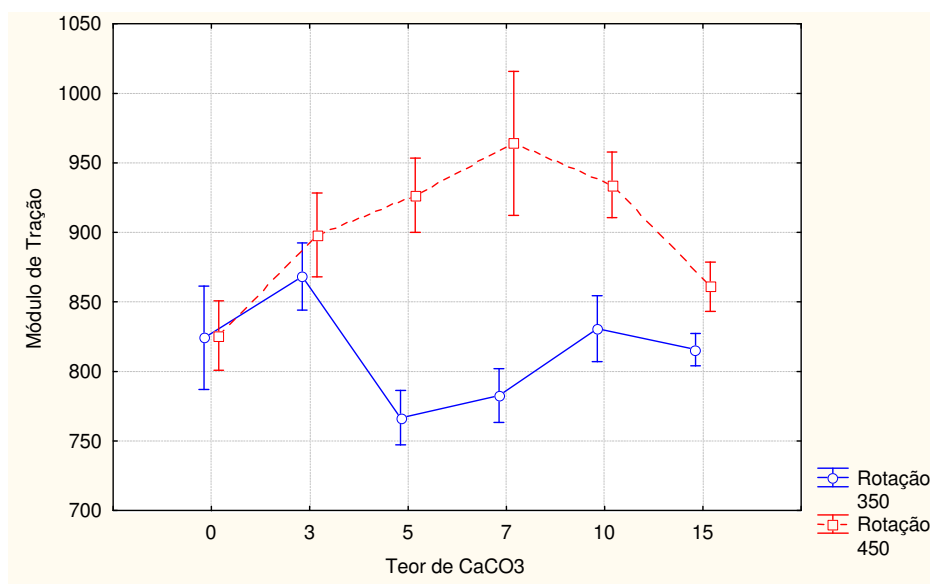


Figura 4.27 – Análise do teor de carga  $\times$  rotação dos módulos de tração das amostras processadas na configuração do parafuso tipo 1.

A inspeção da Figura 4.27 mostra que o aumento dos valores de módulo de Young com o aumento do teor da carga mineral adicionada à matriz polimérica é mais acentuado em taxas de rotação elevadas (450rpm). Na rotação mais baixa, esse aumento foi da ordem de 0,80%.

Resultados referentes à estudo de polipropileno aditivado com nanopartículas de carbonato de cálcio apresentado na Literatura (Chan e colaboradores, 2002, Li e colaboradores, 2004), demonstraram que, de uma forma geral, não há alteração do grau de



crystalinidade do polímero com a adição da carga mineral. Tem sido verificado, entretanto, que a carga nanométrica atua como um agente nucleante bastante eficiente, reduzindo consideravelmente o tamanho dos esferulitos, o que geralmente causa uma redução na tensão de escoamento e da ruptura. Algumas vezes esse efeito é contrabalançado por uma forte interação entre a carga e a matriz, devido à grande área interfacial que existe entre o polímero e matriz. Há também indícios da formação de uma pequena quantidade de fase  $\beta$  com a adição das nanopartículas ao polímero. Esta modificação da morfologia cristalina tem um efeito significativo nas propriedades mecânicas e de impacto dos nanocompósitos. Os cristais  $\alpha$ , de uma forma geral, são responsáveis por valores mais altos de tensão de escoamento, dureza, densidade e rigidez. Os cristais  $\beta$  apresentam, em comparação com os cristais  $\alpha$ , valores mais altos de impacto e maior resistência à tração. Para aprofundar a discussão sobre o efeito das variáveis de processamento sobre o Módulo de Young seria necessário como mencionado anteriormente informações sobre o grau de cristalinidade das amostras e se possível, obtenção de informações sobre a morfologia cristalina.

A seguir, os resultados referentes à aplicação de metodologia estatística para análise da influência dos fatores: velocidade de rotação do parafuso da extrusora e do teor da carga mineral de extrusora no módulo elástico em tração dos materiais é apresentada. A Tabela 4.33 ilustra os valores dos efeitos para os fatores analisados e suas interações.

Tabela 4.33: Tabela de efeitos dos fatores sobre o Módulo de Young dos materiais

Fatores	Efeitos Estimados - Variável: Módulo de Tração R-srq=0,30282; Adj: 0,28261									
	Effect	Std.Err. Pure Err	t(60)	p	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt	Coeff.	Std.Err. Coeff.	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt
Mean/Interc.	874,1160	11,02420	79,29067	0,000000	852,064	896,1677	874,1160	11,02420	852,0643	896,1677
Teor de CaCO <sub>3</sub> (Q)	-82,3893	38,21115	-2,15616	0,035090	-158,823	-5,9556	-41,1946	19,10558	-79,4115	-2,9778
(2)Rotação (L)	89,9882	15,58791	5,77294	0,000000	58,808	121,1686	44,9941	7,79396	29,4038	60,5843

A partir dos resultados anteriores é possível perceber que:

- Todos os efeitos principais foram considerados significativos para um grau de confiabilidade de 95%.
- Verifica-se que, dentre os efeitos principais, a rotação parece influenciar mais ao módulo de Young. De uma forma geral, o aumento do teor de carga adicionado à matriz polimérica conduziu à redução dos valores do módulo de elasticidade (efeito principal com sinal negativo). Por outro lado, a utilização de maiores rotações foi favorável e conduziu a um aumento do módulo de Young dos materiais processados com o perfil 1 do parafuso.

- O valor de  $R^2$ -ajustado, neste caso, é igual a 0,28261. Sendo assim a equação não escalonada obtida para definir o módulo de elasticidade, só deve ser utilizada como ponto de partida para a modelagem das propriedades:

$$\text{Módulo de Young (MPa)} = 509,7125 - 0,0335x_1^2 + 0,8746x_2 \quad \text{Eq. 4.4}$$

onde

X1 = teor de carga adicionado à matriz polimérica (%);

X2 = rotação do parafuso de extrusão (rpm).

Os resultados derivados da aplicação da função “desirability” são apresentados na Figura 4.28.

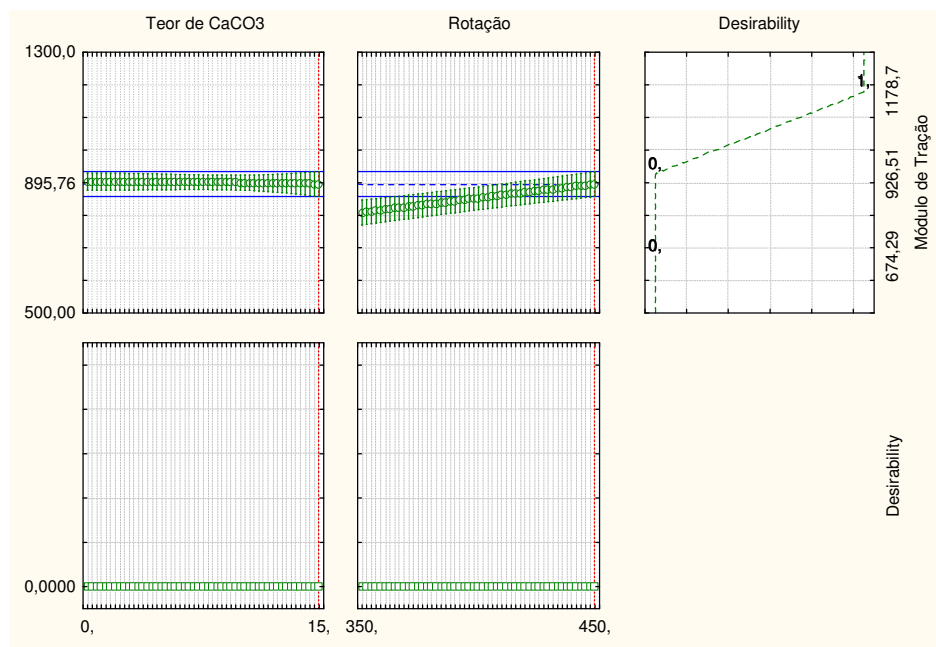


Figura 4.28 – Análise de valores desejáveis para a o módulo de tração – *Desirability*.

A figura anterior mostra que os maiores valores do módulo de tração serão obtidos para os seguintes valores dos fatores analisados do perfil de parafuso 1:

- Teor de carga = em torno de 15%;
- Velocidade de rotação = 450 rpm.

Em termos de módulo de tração, o teor de carga não influencia os resultados a 95% de confiabilidade. Assim, a adição de carga em torno de 7% e/ou 15% propiciará a obtenção de materiais com módulos de tração semelhantes.

Na verdade, o valor mais alto do módulo de tração (964,09 MPa) para o parafuso 1 foi obtido quando o processamento do material foi efetuado a 450 rpm utilizando-se em torno de 7% de carga mineral, com um aumento percentual de 17% em relação às amostras de PP puro. Deve ser ressaltado que o coeficiente de correlação obtido foi 0,28, o que demonstra que o modelo utilizado não está adequado.

A superfície de resposta: teor de carga versus rotação versus módulo de elasticidade é apresentada na Figura 4.29, considerando-se o perfil de parafuso tipo 1.

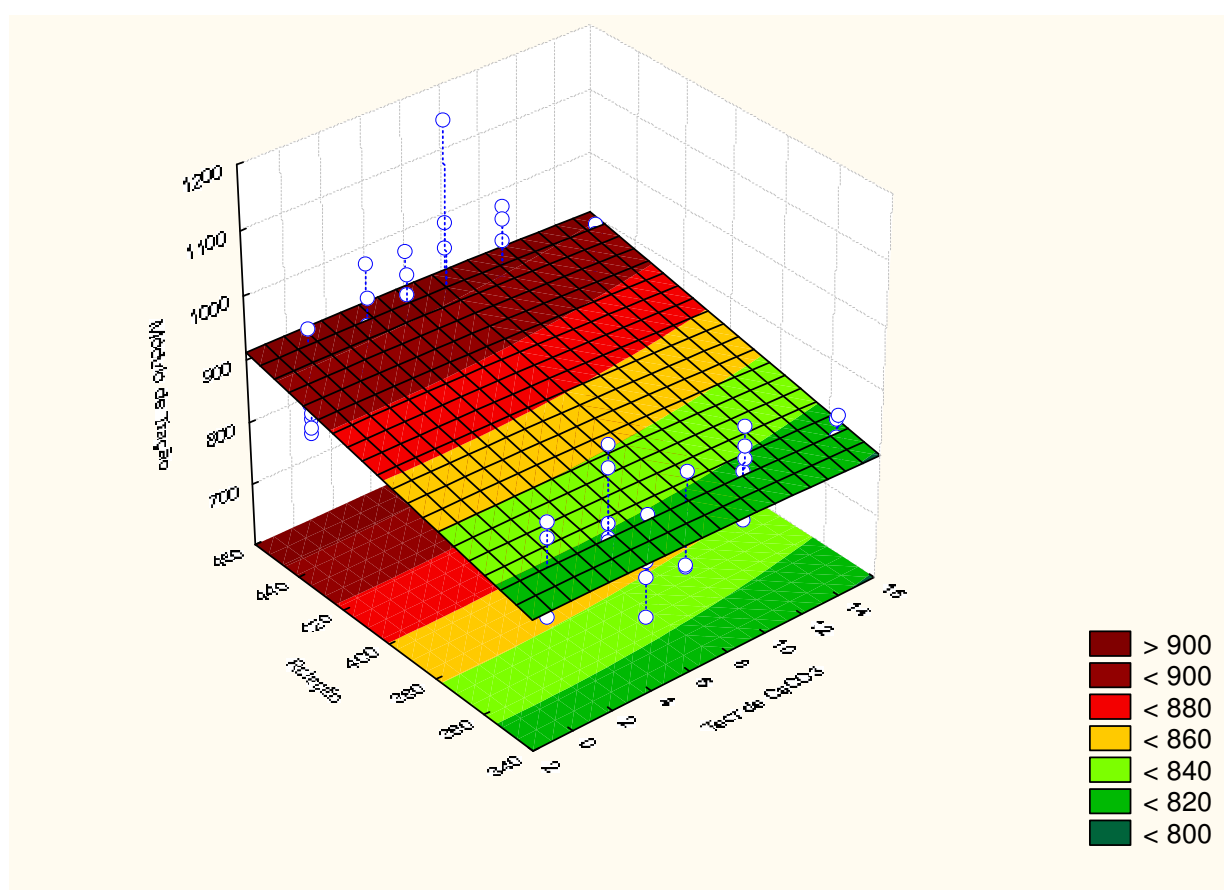


Figura 4.29 – Módulo de Young em função dos valores de rotação e teor de carga para o parafuso tipo 1.

Observando a superfície de resposta, verifica-se que as curvas de nível para rotação *versus* teor de carga são paralelas ao eixo de rotação, denotando que não há existência de um efeito de interação entre as variáveis, como verificado na Tabela 4.33. A Figura 4.29 mostra que os valores mais altos do módulo de tração são obtidos para velocidade de rotação mais alta e porcentagens intermediárias de carga (entre 5% e 10% p/p) adicionada à matriz

polimérica. Os menores valores são obtidos para os maiores teores de carga, com rotação de 350 rpm.

O histograma de resíduos é apresentado na Figura 4.30:

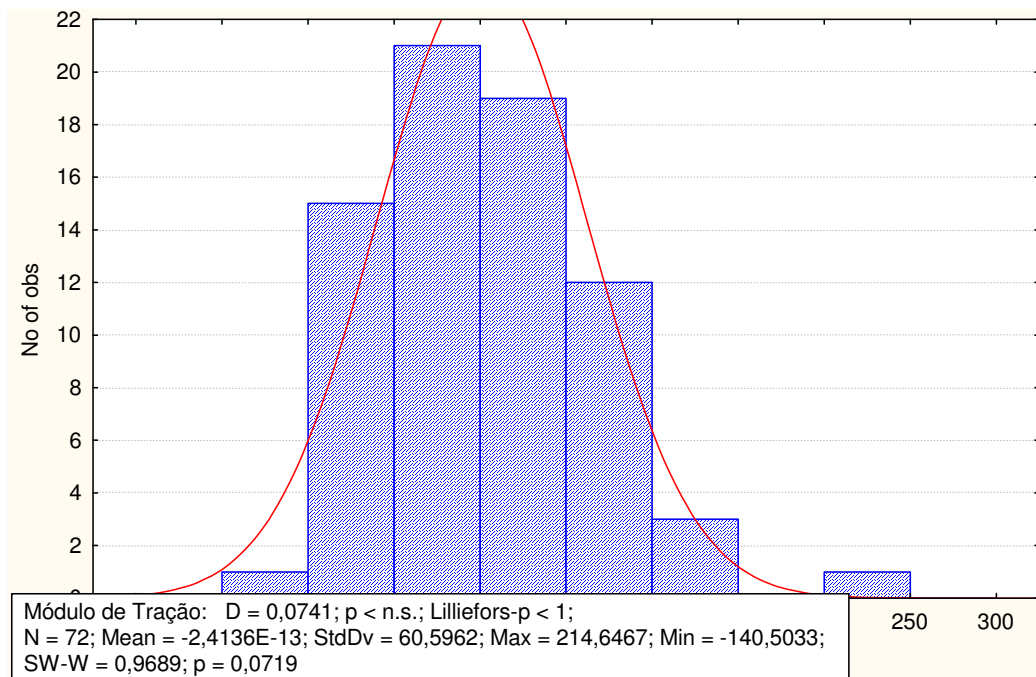


Figura 4.30 – Análise da normalidade da distribuição dos resíduos do módulo de Young.

Pode ser verificado que a distribuição dos resíduos é normal. O valor de p resultante da aplicação do teste de Shapiro-Wilk é igual a 0,0719, corroborando a condição de normalidade da distribuição de resíduos apresentada na Figura 4.30. A análise dos dados através do teste Lilliefors mostra que o valor de p obtido é menor que 1.

Os testes de Cochran-Bartlet e de Levene's geraram, respectivamente, valores de p iguais a 0,259142 e iguais a 0,080188, ambos superiores a 0,05, mostrando que não há diferença estatística entre as variâncias analisadas para um grau de confiabilidade de 95%.

Conclui-se, portanto, que os resultados apresentam distribuição normal de probabilidade e homogeneidade de variâncias.

#### 4.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (SEM)

Na técnica de microscopia eletrônica de varredura (SEM) as correlações obtidas entre estrutura e propriedade são mais importantes do que somente as informações estruturais. O detalhamento da morfologia na técnica SEM é muito superior à obtida por outras técnicas. A microscopia pode fornecer informações úteis sobre o arranjo das moléculas, a presença de fases de misturas poliméricas ou a dispersão de cargas e aditivos.

A Figura 4.31 ilustra a microscopia (SEM) dos corpos de prova da superfície de fratura obtida das amostras processadas na configuração de parafuso tipo 1 a 350 rpm (Figura 4.31a) e 450 rpm (Figura 4.31b) com 3% de  $\text{CaCO}_3$  adicionado à matriz. As amostras com velocidade de rotação de 350 rpm foram obtidas durante os ensaios de tração e as de 450 rpm durante o ensaio de impacto. A Figura 4.32a apresenta a microscopia relativa à superfície faturada da amostra processada com 20 % de carga a 450 rpm, com o perfil de parafuso tipo 1. Pode ser observado que tanto em baixas concentrações (3%) quanto em altas concentrações (20%) de carga, apesar de haver uma dispersão homogênea das partículas na matriz, houve formação de aglomerados (Figura 4.32b) das nanopartículas na matriz polimérica. Em altas concentrações, entretanto, há maior tendência à formação de aglomerados. A presença de partículas “descoladas” mais evidentes em altas concentrações de carga sugere que apesar do revestimento com estearato de cálcio, há necessidade de se obter interações mais fortes entre a matriz polimérica e a carga inorgânica.

É importante mencionar que muitas microscopias foram obtidas, porém, as apresentadas, a seguir, foram melhores elucidadas.

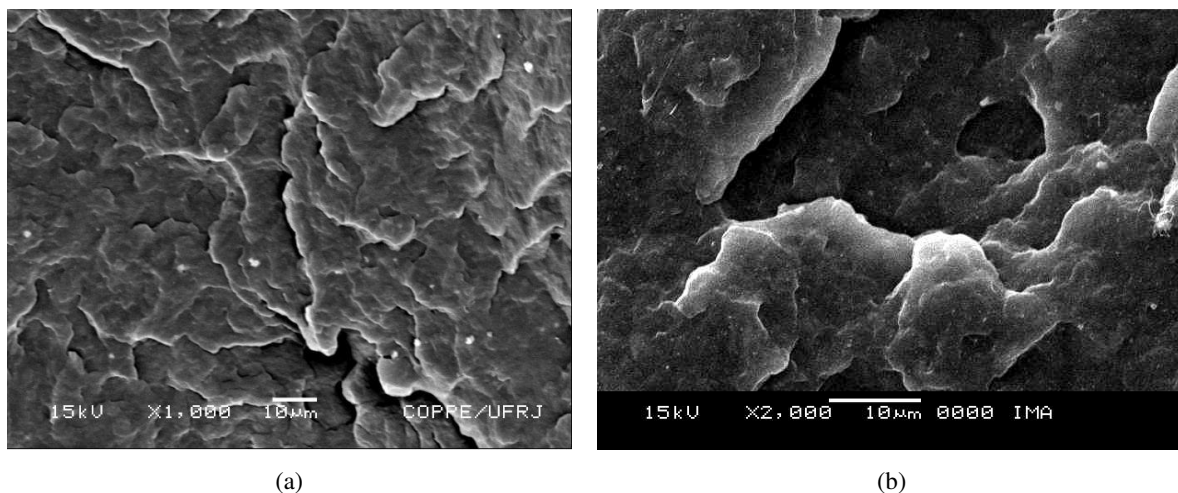


Figura 4.31 – Microscopia dos corpos de prova da superfície de fratura obtida das amostras processadas na configuração de parafuso tipo 1, com 3% de  $\text{CaCO}_3$  adicionado à matriz: (a) 350 rpm e (b) 450 rpm.

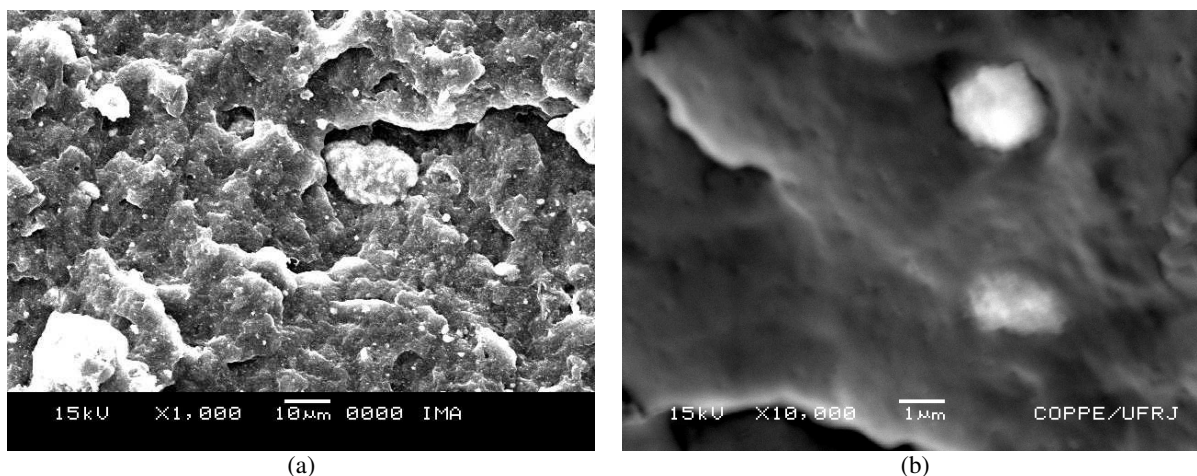


Figura 4.32 – Microscopia dos corpos de prova da superfície de fratura obtida das amostras processadas na configuração de parafuso tipo 1: (a) 450 rpm com 20% e (b) 350 rpm com 3% de  $\text{CaCO}_3$  adicionado à matriz.

É válido ressaltar que a adição de altos teores de carga ao polipropileno, de uma forma geral, provoca um aumento no módulo de flexão do polímero, enquanto causa uma redução considerável das propriedades em tração. Esse resultado pode ser explicado considerando que no ensaio em flexão, em baixos ângulos, as forças de compressão envolvidas levam a uma reorganização do material especialmente nos “poros” vazios possibilitando que as moléculas se reacomodem, o que não ocorre em tração, onde as tensões facilitam a propagação de trincas dos materiais.

As análises de SEM/EDS dos nanocompósitos de PP/ $\text{CaCO}_3$  indicaram que as nanopartículas de  $\text{CaCO}_3$  apresentam pequenas impurezas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  em forma cúbica, conforme mostrado na Figura 4.33.

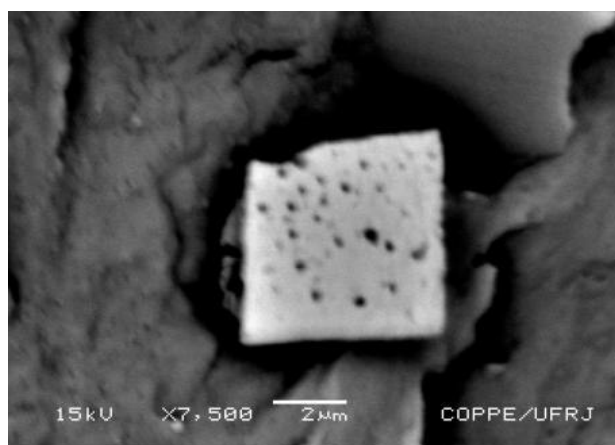


Figure 4.33 – Impurezas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

## 5. CONCLUSÕES

1 – Não se obteve a formação de nanocompósitos de polipropileno e carbonato de cálcio em larga escala, devido à formação de aglomerados. Outras condições de processamento e procedimentos de revestimento das cargas devem ser testadas, de forma a promover melhor dispersão da carga e promover melhor interação entre carga e matriz.

2 – As misturas processadas com a configuração de parafuso da extrusora mais cisalhante (tipo 1) nas duas velocidades de rotação (350 e 450 rpm) são termicamente estáveis até uma temperatura de aproximadamente 350°C. Isto indica que, independente da velocidade de rotação adotada, a estabilidade térmica dos compósitos foi mantida.

3 – A presença da carga provoca um aumento da estabilidade térmica do polipropileno.

4 – O índice de fluidez aumenta com a concentração de carga até um valor de aproximadamente 3,74% p/p, quando o processamento dos materiais é efetuado a 350 rpm com o perfil de parafuso tipo 1. Quando uma concentração de carga igual a 7,34% é adicionada ao polímero observa-se, entretanto, uma considerável redução no MFI. A partir desta concentração, o MFI aumenta com o teor de carga na faixa de concentrações estudadas. Quando o processamento dos materiais foi efetuado a 450 rpm, entretanto, não se observou uma variação significativa do índice de fluidez do polipropileno com a adição de cargas.

5 – Não se observou uma variação significativa do índice de fluidez do polipropileno com a adição de cargas quando o perfil menos cisalhante dos parafusos é utilizado.

6 – Há uma redução do índice de fluidez de até 92% quando o parafuso tipo 2 é usado, o que sugere a possibilidade de estar havendo degradação do polímero, quando o perfil mais cisalhante (tipo 1) dos parafusos é utilizado.

7 – A adição da carga mineral nanométrica provoca um aumento no módulo de flexão do polipropileno. O valor mais alto do módulo de flexão foi obtido quando o processamento do material foi efetuado a 350 rpm, utilizando 20% de carga mineral, com o parafuso tipo 1.

8 – A alteração da configuração de parafuso promove um aumento superior do módulo de flexão do polipropileno quando baixos teores de carga (até 10%p/p) são adicionados à matriz. O aumento máximo observado foi de 8,7%. Em concentrações mais elevadas de carga (15%p/p) há um decréscimo do módulo utilizando a configuração do parafuso menos cisalhante (tipo 2).

9 – A variável que afeta de forma mais significativa o módulo de flexão é o teor de carga.

10 – A adição da carga nanométrica, em geral, provoca um aumento da resistência ao impacto do polipropileno. O maior aumento registrado situa-se, na faixa de 30 % p/p a uma velocidade de rotação de 150 rpm, com a adição de 10% de carga e com a configuração de parafuso menos cisalhante (tipo 2).

11 – O teor de carga e a rotação são as variáveis mais significativas nas propriedades de impacto. O aumento da velocidade de rotação, no entanto, conduz à redução dos valores de resistência ao impacto.

12 – A resistência mecânica e o alongamento dos materiais processados a 350 rpm com o parafuso com perfil tipo 1, aumentam até um percentual de 7,34% de carga adicionada. Após este valor, a resistência do material não é otimizada.

13 – A resistência à tração dos materiais processados a 450 rpm com o parafuso do tipo 1 aumenta com a adição de 2,38 % de carga e fica constante até um teor de carbonato de cálcio igual a 6,84 % diminuindo com a adição posterior da carga. Estes resultados talvez possam ser atribuídos à dispersão eficiente da carga mineral em baixas concentrações, e a formação de aglomerados em teores mais elevados, reduzindo a resistência mecânica dos materiais. O alongamento na ruptura praticamente não variou, apresentando uma queda somente quando um teor de 11,24% de carga mineral foi adicionado ao polímero.

14 – A resistência à tração do polipropileno praticamente não foi alterado até a adição de 5% de carga (350rpm) 7% (150rpm), das amostras processadas com o perfil de parafuso tipo 2. A adição de teores mais elevados da nanocarga provocou a redução da resistência mecânica do material. O alongamento na ruptura, de uma forma geral, diminuiu com a adição da carga mineral.

15 – O valor mais alto da resistência à tração (36,28 MPa) foi obtido quando o processamento foi efetuado com o parafuso tipo 1 a 450 rpm, utilizando-se, entre 3 e 7% de carga mineral.

16 – O perfil do parafuso é a variável que mais influencia a resistência mecânica. A introdução de elementos de transporte no lugar de elementos de mistura causou uma redução significativa da resistência mecânica dos materiais. Este resultado talvez possa ser atribuído à dispersão ineficiente da carga na matriz, provocada pelo menor cisalhamento.

17 – Os resultados das amostras processadas a 350 rpm (perfil de parafuso tipo 1) demonstram que o módulo de Young do polipropileno diminuiu com o aumento do teor de carga.



18 – Os resultados das amostras processadas a 450 rpm (perfil de parafuso tipo 1) indicam que há uma tendência do módulo de Young do polipropileno aumentar até um teor de carga igual a 6,84% p/p, diminuindo com a posterior adição de carga.

19 – O valor mais alto do módulo de tração (964,09 MPa) para o parafuso 1 foi obtido quando o processamento do material foi efetuado a 450 rpm utilizando-se em torno de 7% de carga mineral, com um aumento percentual de 17% em relação às amostras de PP puro.

20 – A rotação foi a variável mais significativa na determinação do módulo de Young.

21 – Como o alongamento na ruptura praticamente não variou quando uma velocidade de rotação de 450 rpm foi utilizada, pode se supor que houve um efeito de tenacificação do polipropileno quando concentrações baixas de carga foram utilizadas. Em 350 rpm, aparentemente este efeito ocorreu apenas quando um teor de 2,67% de carga foi adicionado ao polímero.

22 – Microscopia eletrônica de varredura mostrou que tanto em baixas concentrações quanto em altas concentrações de carga, apesar de haver uma dispersão homogênea das partículas na matriz, houve formação de aglomerados das nanopartículas na matriz polimérica. Sendo mais acentuada em altas concentrações.

23 – A presença de partículas “descoladas”, mais evidentes em altas concentrações de carga, sugere que apesar do revestimento com estearato de cálcio, há necessidade de se obter interações mais fortes entre a matriz polimérica e a carga inorgânica.

24 – É válido ressaltar que a adição de altos teores de carga ao polipropileno, de uma forma geral, provoca um aumento no módulo de flexão do polímero, enquanto causa uma redução considerável das propriedades em tração. Esse resultado pode ser explicado considerando que no ensaio em flexão, em baixos ângulos, as forças de compressão envolvidas levam a uma reorganização do material especialmente nos “poros” vazios possibilitando que as moléculas se reacomodem, o que não ocorre em tração, onde as tensões facilitam a propagação de trincas dos materiais.

## 6. PERSPECTIVAS FUTURAS

1 – Efetuar o processamento dos compósitos com polipropileno em pó ou no estado fundido, ao invés de utilizá-lo na forma de grânulos, como realizado nesta dissertação, de forma a aumentar a homogeneização dos produtos obtidos.

2 – Obter informações sobre o comportamento térmico dos polímeros a partir de dados da calorimetria diferencial de varredura (DSC), de modo a verificar a influência do grau de cristalinidade sobre o módulo em tração dos compósitos obtidos.

3 – Verificar através de microscopia ótica se está havendo formação da fase  $\beta$  do polipropileno de modo a interpretar com maior profundidade os resultados das determinações das propriedades mecânicas.

4 – Obter as curvas de viscosidade (reometria capilar) ou análises de cromatografia de exclusão de tamanho (SEC) para possibilitar análise mais profunda sobre a possibilidade de estar havendo degradação do polímero, quando o perfil mais cisalhante dos parafusos é utilizado ou quando o tempo de residência é maior, como nas misturas processadas a 150 rpm.

5 – Realizar análise termogravimétrica (TG) dos compósitos processados pela extrusora com a configuração de parafuso menos cisalhante (tipo 2), a fim de obter o teor de carga efetivamente incorporado ao polipropileno.

Parte deste trabalho foi publicada, aceita para publicação e apresentada nos seguintes congressos:

- **MACRO 2006** – World Polymer Congress – Rio de Janeiro-RJ – *Analysis of the processability (or MFI values) of composites based on mixtures of polypropylene and nanometric-scale calcium carbonate using experimental design* – G.F. Moreira, A.C.R. Coelho, A.H.M.F. T. Silva, M.C.G. Rocha, A.L.N. Silva, F.M.B. Coutinho.
- **CONEM 2006** – IV Congresso Nacional de Engenharia Mecânica - Recife-PE - *Analysis of the effect of extrusion variables on MFI values of composites based on polypropylene and nanometric-scale calcium carbonate: An experimental design approach* – G.F. Moreira, A.C.R. Coelho, A.L.N. Silva, A.H.M.F. T. Silva, M.C.G. Rocha.
- **CBECIMAT 2006** – 17º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais - Foz do Iguaçu-PR – *Propriedades mecânicas de nanocompósitos de polipropileno e carbonato de cálcio* – G.F. Moreira, A.C.R. Coelho, A.H.M.F. T. Silva, M.C.G. Rocha, M.G. Oliveira, F.M.B. Coutinho.
- **PPS 2007** – The Polymer Processing Society 23rd Annual Meeting – Salvador-BA – *Nanocomposites of polypropylene and calcium carbonate* – M. C. G. Rocha, G. F. Moreira, A. H. M. T. Silva, F. M. B. Coutinho, A. C. R. Coelho.
- **CBECIMAT 2008** – 18º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – Porto de Galinhas-PE – *Análise do comportamento mecânico de nanocompósitos de polipropileno e carbonato de cálcio* – G.F. Moreira, A.H.M.F.T. Silva, M.C.G. Rocha, D. C. Pinto.
- **CBECIMAT 2008** – 18º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – Porto de Galinhas-PE - *Planejamento e otimização de formulação de nanocompósitos* - G. F. Moreira, G. Carvalho, A. C. V. Azevedo.

## REFERÊNCIAS

ABREU, F. O. M.; FORTE, M. M. C. Propriedades mecânicas e morfologia de blendas de polipropileno com TPE's. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.16, n° 1, p. 71-78, 2006.

ALBUQUERQUE, Renata Jorge. **Desenvolvimento de material compósito para reforço de dutos de aço**. 2005. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2005.

AHMADI, Seyed Javad et al. Thermal stability, mechanical properties and solvent resistance of PP/clay nanocomposites prepared by melt blending. **Journal of Applied Sciences**, v. 7, n° 17, p. 2480-2482, 2007.

ASTM – D 1238: Melt flow rates of termoplastics by extrusion platomer. **Annual Book of ASTM Standards**. Philadelphia, 2000.

ASTM – D 256: Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics. **Annual Book of ASTM Standards**. Philadelphia, 2000.

ASTM – D 790: Flexural properties of unreinforced and reinforced plastic and electrical insulating materials. **Annual Book of ASTM Standards**. Philadelphia, 1992.

ASTM – D 638: Tensile properties of plastics. **Annual Book of ASTM Standards**, Part 35. Philadelphia, 2003.

AVELLA, M. et al. Nucleation activity of nanosized CaCO<sub>3</sub> on crystallization of isotactic polypropylene, in dependence on crystal modification, particle shape, and coating. **European Polymer Journal**, v. 42, p. 1548-1557, 2006.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, L. S.; BRUNS, R. E. **Planejamento e otimização de experimentos**. Volume Único, 2<sup>a</sup> edição, Campinas: Editora da UNICAMP, Brasil, 1996.

BÄR, Marcia. **Estudo da fotooxidação de nanocompósito PP/bentonita**. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Paraná, 2008.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, L. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. Campinas: Editora da UNICAMP, 2001.

BRACHET, P. et al. Modification of mechanical properties of recycled polypropylene from post-consumer containers. **Waste Management**, v. 28, p. 2456-2464, 2008.

CALADO, V.; **Treinamento em Estatística Básica**, StatSoft South America, 4ª. edição, 2009.

CANEVAROLO, Sebastião V. Jr. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo: Artliber, 2004.

CANEVAROLO, Sebastião V. Jr.; AGNELLI, José Augusto Marcondes; PESSAN, Luiz Antonio. **Tecnologia de Polímeros**. Conceitos Fundamentais. Associação Brasileira de Polímeros – ABPol. São Paulo: 1998.

CASSU, Silvana Navarro; FELISBERTI, Maria Isabel. Comportamento dinâmico-mecânico e relaxações em polímeros e blendas poliméricas. **Quim. Nova**, v. 28, nº. 2, p. 255-263, 2005.

CHAN, Chi-Ming, et al. Polypropylene/Calcium Carbonate Nanocomposites. **Polymer**, v. 43, 10ª. edição, p. 2981-2992; 2002.

COELHO, Ana Carolina R. et al. Análise do efeito da adição de Copolímeros Metalocênicos (Engage 8100) a Compósitos de Polipropileno e Carbonato de Cálcio Micrométrico - Estudo do Comportamento Mecânico e Reológico. **IV Congresso Nacional de Engenharia Mecânica (CONEM)**, Recife-PE, 2006.

COHEN, R. E. et al. Toughening of isotactic polypropylene with calcium carbonate particles. **Polymer**, v. 43, p. 3661–3674, 2002.

Compósitos. Disponível em:

<http://www.dema.puc-rio.br/cursos/mateng/Aula12.pdf>, acesso em 20 de novembro de 2009.

Compósitos. Disponível em:

[http://www.estg.ipleiria.pt/files/288121\\_trab\\_composito\\_4592563b2f002.pdf](http://www.estg.ipleiria.pt/files/288121_trab_composito_4592563b2f002.pdf), acesso em 20 de novembro de 2009.

DI LORENZO, M. L.; ERRICO, M. E.; AVELLA, M. Thermal and morphological characterization of poly(ethylene terephthalate)/calcium carbonate nanocomposites. **Journal of Materials Science**, v. 37, p. 2351-2358, 2002.

DURÁN, N.; MATTOSO, L., H.; C., MORAIS, P. C. **Nanotecnologia: introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação**. São Paulo: Artliber, 2006.

DUBNIKOVA, I. L. et al. Preparation and characteristics of composites based on polypropylene and ultradispersed calcium carbonate. **Polymer Science**, v. 50, p. 1214-1225, 2008.

GIANNELIS, E.P; VAIA, R.A.; ISHII, H. Synthesis and properties of two-dimensional nanostructures by direct intercalation of polymer melts in layered silicates. **Chemistry of Materials**, v. 5, p. 1694-1696, 1993.

GOLDMAN, Anatoliy Ya; COPSEY, Clive J. Polypropylene toughened with calcium carbonate mineral filler. **Material Research Innovation**, v. 3, p. 302-307, 2000.

GRAY, DAVID H. et al. Highly ordered polymer-inorganic nanocomposites via monomer self-assembly: in situ condensation approach. **Advanced Materials**, v. 9, n° 9, p. 731-736, 1997.

HUANG, JIANN-WEN et al. Nonisothermal crystallization of high density polyethylene and nanoscale calcium carbonate composites. **Polymer Engineering and Science**, v. 48, p. 1268-1278, 2008.

KHOSH, R. Lesan; BAGHERI, R.; ZOKAEI, S. Sequences of fracture toughness micromechanics en PP/CaCO<sub>3</sub> nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 110, p. 4040-4048, 2008.

LAM, Y. C. et al. Strengthening acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) with nano-sized and micron-sized calcium carbonate. **Polymer**, v. 46; p.243-252, 2005.

LEE, DONG CHOO; JANG, LEE WOOK. Preparation and characterization of PMMA-clay hybrid composite by emulsion polymerization. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 61, p. 1117-1122, 1996.

LI, Y.; FANG, Z.G. YI; ZHENG, K. A study of internal friction in polypropylene (PP) filled with nanometer-scale CaCO<sub>3</sub> particles. **Materials Science and Engineering**, A 370; p. 268-272, 2004.

LIANG, J. Z. et al. Mechanical and Thermal Properties of ABS–CaCO<sub>3</sub> Composites. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 21, n°. 15, p. 1337-1345, 2002.

MAI, K. ET al. Physical and mechanical properties of nano-CaCO<sub>3</sub>/PP composites modified with acrylic acid. **Plastics, Rubber and Composites**, v. 33, p. 343-351, 2004.

MITTAL, Vikas. Polymer Layered Silicate Nanocomposites: A Review. **Materials**, v. 2, p. 992-1057, 2009.

MODESTI, M. et al. Thermal behavior of compatibilised polypropylene nanocomposite: Effect of processing conditions. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, p.672-680, 2006.

MOREIRA, Gisele F. et al. Propriedades mecânicas de nanocompósitos de polipropileno e carbonato de cálcio. 17° **Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBECIMat**, 2006.

MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C.; **Applied Statistics and Probability**, Volume UNICO, 1<sup>a</sup>. edictal, John Wiley & Sons Editor, USA, 1994.

MOREIRA, Gisele F. et al. Analysis of the processability (or MFI values) of composites based on mixtures of polypropylene and nanometric-scale calcium carbonate using experimental design. Proceedings of the World Polymer Congress - 41<sup>st</sup> **International Symposium on Macromolecules** (Macro); A 845, 2006.

MOREIRA, Gisele F. et al. Analysis of the effect of extrusion variables on MFI values of composites based polypropylene and nanometric-scale – An experimental design approach. **IV Congresso Nacional de Engenharia Mecânica** (CONEM); A 02-592, 2006.

MURAKAMI, Fabio Seigi et al. Physicochemical study of CaCO<sub>3</sub> from egg shells. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, n° 3, p. 658-662, 2007.

NANOPARTICLE MODIFYING ACTION ON POLYMER. Springer Series in Materials Science. **Metallopolymer Nanocomposite**, v. 81, c. 10, p. 427-458, 2005.

NEJAD, S. J. et al. Thermal Stability, Mechanical Properties and Solvent Resistance of PP/clay Nanocomposites Prepared by Melt Blending. **Journal of Applied Sciences**, v. 7, n°17, p. 2480-2484, 2007.

NIELSEN, L. E.; LANDEL, R. F. **Mechanical properties of polymers and composites**. 2<sup>a</sup>. edição, New York: Marcel Dekker, 1994.

PESSANHA, Alexandre Bezerra. **Modificação do LLDPE através de silanos viabilizando a aplicação em camadas plásticas de linhas flexíveis**. 2009. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, Rio de Janeiro, 2009.

Polipropileno. Disponível em: <http://pt.wikipedia.org/wiki/Polipropileno>, acesso em 13 de dezembro de 2009.

Polipropileno. Disponível em:

<http://www.vick.com.br/vick/produtos/polipropileno/polipropileno.htm>, acesso em 10 de outubro de 2009.



ROCHA, Marisa Cristina G. et al. Analysis of the rheological properties of composites based on the addition of metallocene ethylene-co-1-octene copolymer (eoc - engage 8100) to mixtures of polypropylene and calcium carbonate. Proceedings of the World Polymer Congress (Macro), 41<sup>st</sup> **International Symposium on Macromolecules**; A 911, 2006.

RONG, Min Zhi et al. Irradiation-induced surface graft polymerization onto calcium carbonate nanoparticles and its toughening effects on polypropylene composites. **Polymer Engineering Science**, v. 45, p. 529-538, 2005.

RONG, Min Zhi et al. Phase structure and mechanical properties of ternary polypropylene / elastomer / nano-CaCO<sub>3</sub> composites. **Composites Science and Technology**, v. 67, p. 2997-3005, 2007.

SILVA, Antonio Henrique Monteiro da Fonseca Thomé. **Critério de falha para juntas coladas submetidas a carregamentos complexos**. 2009. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal Fluminense, Niterói, Rio de Janeiro, 2009.

TJONG, S. C. et al. Fabrication and properties of poly(propylene carbonate)/ calcium carbonate composites. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v. 41, p. 1806-1813, 2003.

WAN, Weitao et al. Effects of nanoparticle treatment on the crystallization behavior and mechanical properties of polypropylene/ calcium carbonate nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 102, p. 3480-3488, 2006.

WANG, Y. et al. Melt processing of polypropylene/clay nanocomposites modified with maleated polypropylene compatibilizers. **Composites Part B: engineering**, v. 35, p. 111-124, 2004.

YANG, Qi et al. Morphology and mechanical properties of polypropylene/calcium carbonate nanocomposites. **Materials Letters**, v. 80, p. 805-809, 2006.

ZHANG, Ming Qiu et al. Improvement of notch toughness of low nano-SiO<sub>2</sub> filled polypropylene composites. **Journal of Material Science Letters**, v. 22, p. 1027-1030, 2003.

ZEBARJAD, S. M.; SAJJADI, S.A.; TAHANI, M. Modification of fracture toughness of isotactic polypropylene with a combination of EPR and CaCO<sub>3</sub> particles. **Journals of Materials Processing Technology**, v. 175, p. 446–451, 2006.

ZEBARJAD, S. M. et al. A study on thermal behavior of HDPE/CaCO<sub>3</sub> nanocomposites. **Journals of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering**, v. 17, 2006.

ZHANG, Ming Qiu et al. Silica nanoparticles filled polypropylene: effects of particle surface treatment, matrix ductility and particle species on mechanical performance of the composites. **Composites Science and Technology**, v. 65, p. 635-645, 2005.

ZUIDERDUIN, W.C.J. et al. Toughening of polypropylene with calcium carbonate particles. **Polymer**, v. 44, p. 261-275, 2003.