

# ESTUDO SOBRE O BALANCEAMENTO E SUBSTITUIÇÃO DE NUCLEANTES NO COMPOSTO CONSTITUÍDO DE POLIPROPILENO

Amanda Ventura Herculano<sup>1</sup>

Fernanda Alves Matsunaga<sup>1</sup>

Roberta Martins da Costa Bianchi<sup>2</sup>

[amanda.ventura888@hotmail.com](mailto:amanda.ventura888@hotmail.com) e [fer.amatsunaga@gmail.com](mailto:fer.amatsunaga@gmail.com)

<sup>1</sup> Alunas do Curso de Engenharia Química, Universidade São Francisco; Campus Itatiba

<sup>2</sup> Professora Orientadora Roberta, Curso de Engenharia Química, Universidade São Francisco; Campus Itatiba.

**Resumo.** Atualmente o composto de polipropileno (PP) vem demonstrando maior capacidade de substituir os plásticos de engenharia, demandando características similares e valores menores. Uma das características do PP é a capacidade de absorver os aditivos de maneira com que suas propriedades se aperfeiçoem e a partir dessa aditivação, é visível a melhora na cristalização do material. A substituição dos nucleantes referência por contratipos que possuem características semelhantes de interação com o PP sugere vantagens em aspectos econômicos e de eficácia. Este trabalho tem como objetivo estudar o balanceamento e a substituição de diferentes nucleantes no composto constituído de polipropileno. Os testes realizados indicam que a substituição e até mesmo a não utilização de nenhum nucleante podem gerar resultados positivos tanto nas suas propriedades físicas finais quanto financeiramente.

**Palavras-chave:** polímero, cristalização, benzoato de sódio.

**Abstract.** Currently, the polypropylene (PP) compound has shown greater capacity to replace engineering plastics, demanding similar characteristics and lower values. One of the characteristics of PP is the ability to absorb additives so that their properties improve and from this additive, an improvement in the material's crystallization is visible. The replacement of reference nucleants by countertypes that have similar characteristics of interaction with PP suggests advantages in terms of economics and efficacy. This work aims to study the balance and replacement of different nucleants in the compound constituted by polypropylene. The tests carried out indicate that the replacement and even the non-use of any nucleant can generate positive results both in its final physical properties and financially.

**Key words:** polymer, crystallization, sodium benzoate.

## Introdução

Descoberto em 1954, por Giulio Natta, o polipropileno (PP) foi obtido pela primeira vez através da reação de polimerização com catalisadores estereoespecíficos, descoberto por Ziegler (MOORE, 1996). Desde 1957, quando deu início a comercialização do material, a produção e uso do PP apresenta uma demanda crescente, mesmo com o aparecimento de materiais semelhantes ao polipropileno.

Nos anos subsequentes à descoberta, o PP atingiu um grande desenvolvimento industrial dinâmico e atualmente é um dos materiais poliméricos mais amplamente utilizados e continua a caminhar para um futuro muito promissor face à incrível combinação de propriedades e custos, podendo substituir com excelência outras matérias-primas de

engenharia (metais, madeira e até mesmo outros polímeros, como a poliamida), adequando-se aos mais variados processos de transformação e tecnologias limpas para a produção do mesmo (MOORE, 1996).

O polipropileno é um termoplástico semicristalino, obtido através da polimerização do propeno ou do propileno, devido a sua forma estrutural apresenta propriedades excepcionais como a boa resistência química e à umidade, facilidade de processamento e moldagem, baixa densidade, boas propriedades físicas e mecânicas, o que inclui razoável ductilidade e boa rigidez, além de ser um material de baixo custo. Sua natureza semicristalina permite que as suas características sejam manipuladas a partir de uma série de variáveis, tais como: massa, estrutura molecular, grau de cristalinidade, morfologia, entre outros.

A adequação das propriedades pode ser realizada através da copolimerização, formando copolímeros aleatórios que é uma mistura de duas cadeias moleculares diferentes usadas em plásticos para criar diferentes propriedades do que com um único tipo molecular, ou também através da utilização de aditivos, como os agentes nucleantes.

Os agentes nucleantes são substâncias dispersas no material polimérico com o intuito de modificar o comportamento e propriedades finais. Esses aditivos podem ser classificados em dois grupos, o primeiro grupo modifica as propriedades físicas do polímero e o segundo grupo tem efeito de proteção contra a degradação (MOORE, 1996).

As partículas são adicionadas ao PP agem como semente no processo de nucleação, o que acelera a taxa de cristalização (AZEREDO, 2010) e sua eficiência irá depender do seu tamanho, forma, morfologia e interação com o material incorporado (MOORE, 1996). Com o objetivo de maximizar a eficiência dos nucleantes e obter melhores custos/benefícios, os nucleantes têm evoluído e já existem diversos tipos disponíveis no mercado, de diferentes famílias químicas. O primeiro agente de nucleante foi um sal de um ácido carboxílico aromático e no início da década de 1980, surgiram novos agentes de nucleação mais avançados, formados por sais de fosfato, que conferem ao material uma melhor nucleação e desenvolvimento das propriedades (AZEREDO, 2010).

A cristalinidade dos polímeros depende, principalmente, de dois fatores que são a taxa de resfriamento durante o processo de solidificação e a configuração da cadeia, ou seja, durante uma cristalização com resfriamento através da temperatura de fusão, as cadeias, que estão desorganizadas no líquido viscoso, precisam assumir uma configuração organizada. Para que isso seja possível, é necessário um tempo para que as cadeias se movam e se alinhem umas às outras (CALLISTER, 2008).

Este trabalho tem como objetivo estudar o balanceamento e a substituição de diferentes nucleantes no composto constituído de polipropileno.

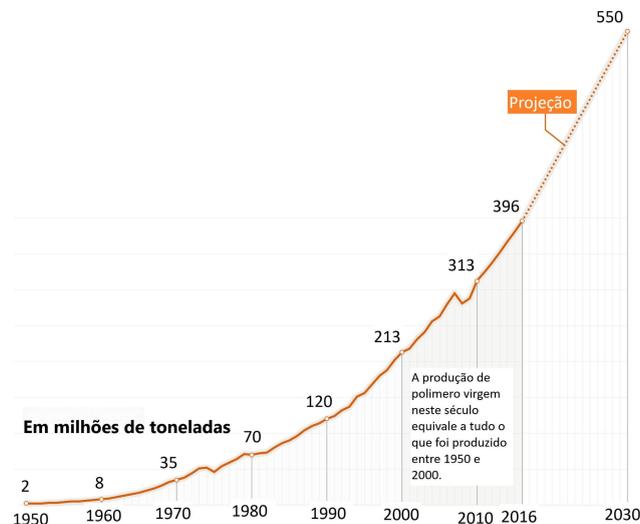
## **Referencial teórico**

### **Polímero**

A partir do princípio de sua existência, o homem executa trabalhos de engenharia com o intuito de criar alternativas para melhorar seu estilo de vida, então surgiu a substituição dos materiais tradicionais (madeira, ferro, entre outros) por polímeros. Esse material começou a ser inserido no mercado em 1912, quando o primeiro polímero sintético foi produzido por Baekeland, desenvolvido através da reação de fenol e formaldeído, e desde então veio ganhando forças de maneira gradativa (SANTOS, 2012).

A partir da segunda guerra mundial, com a intensificação da industrialização, os polímeros sintéticos ganharam mais espaços na área dos materiais, proveniente do seu baixo custo de produção e suas propriedades serem na grande maioria, superiores aos naturais (CALLISTER, 2008).

Devido a essa substituição de materiais tradicionais, houve um crescimento elevado na produção de polímeros nos últimos anos. Este tornou-se uma forte tendência mundial entre as décadas de 70 e 80 (HAGE, 1998). A Figura 1 mostra a produção global de plásticos nos últimos anos e a sua projeção até 2030.



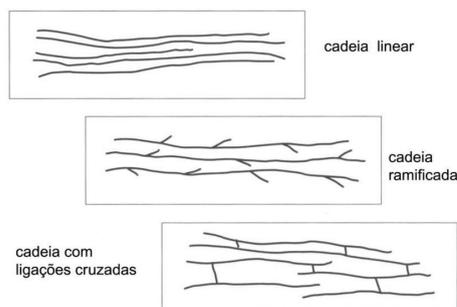
**Figura 1.** Produção global de plásticos até 2030 (Fonte: GEYER et al., 2017).

A produção de plásticos virgem neste século já ultrapassou tudo o que foi produzido entre 1950 e 2000 e a expectativa é que até 2030 a produção desse material atinja 550 milhões de toneladas. Atualmente os polímeros mais utilizados pela indústria são: polipropileno (PP), polietileno (PE), poli (cloreto de vinila) (PVC), Poli (tereftalato de etileno) (PET), poliamida (PA), policarbonato (PU), Politetrafluoretileno (PTFE), poli (sulfeto de fenileno) (PPS) (RODRIGUES, 2018).

### *Classificação dos polímeros*

A palavra polímero tem origem grega, onde *poli* quer dizer muitos e *mero* significa unidade de repetição. Portanto, um polímero é uma macromolécula, de alta massa molecular, que se compõe por muitas unidades de meros, ligadas através de ligações covalentes. Dependendo da estrutura química de um monômero, que é uma pequena molécula composta por um único mero, com o número médio de meros por cadeia e o tipo de ligação covalente, os polímeros são classificados em três categorias: (i) Plástico que são materiais poliméricos sintéticos dotados da sua grande maleabilidade, (ii) Borracha que pode ser obtido de maneira natural (látex) ou artificialmente e se transforma em uma goma elástica e (iii) Fibra que são elementos filiformes, apresentam um elevado comprimento em relação à dimensão transversal máxima, sendo caracterizadas pelas suas flexibilidade e finura. (CANEVAROLO, 2006).

A maioria dos polímeros são variações ou aprimoramento de moléculas já existentes e podem ser classificados quanto a sua estrutura química e a forma da cadeia polimérica (CANEVAROLO, 2006).



**Figura 2.** Representação das cadeias linear, ramificada e de ligações cruzadas (reticuladas) (Fonte: MANO; MENDES, 1985).

De acordo com a Figura 2, as cadeias lineares são formadas apenas por uma cadeia principal contínua, através de moléculas adjacentes que são unidas por forças secundárias. Já as cadeias ramificadas possuem um prolongamento podendo ser curto ou longo, partindo da cadeia principal e é formada pelos mesmos meros da cadeia principal. E, as cadeias com ligações cruzadas, ficam ligadas entre si através de segmentos de cadeias unidas por uma força primária covalente forte, esse tipo de ligação “amarra” uma cadeia a outra impedindo o livre deslizamento (CANEVAROLO, 2006).

De acordo com as características de fundição, os polímeros podem ser classificados como termoplástico e termofixos. Os polímeros termoplásticos são caracterizados por possuírem ligações químicas fracas (Van der Waals) entre as cadeias e, dessa maneira, podem facilmente serem rompidas com a aplicação de energia (adição de calor). Assim, quando aquecidos, suas ligações são quebradas permitindo uma maior maleabilidade das cadeias poliméricas e essa característica possibilita que o material seja reciclável (SANTOS, 2012). São exemplos de termoplásticos os polipropilenos, poliuretanos e poliestirenos. Já os termofixos podem ser amolecidos sob ação do calor e se deformam sob ação da tensão, assumindo uma estrutura tridimensional, reticulada, com ligações cruzadas e após o resfriamento o material retorna ao estado sólido. Diferente dos termoplásticos, o processo não pode ser repetido (CANEVAROLO, 2006), assim, os termofixos são moldados quando ainda na forma de pré-polímero (antes da cura, sem ligações cruzadas), são exemplos de polímeros termofixos, resina de fenol-formaldeído (baquelite), epóxi (araldite) e poliacetato de etileno vinil (EVA) (CANEVAROLO, 2006).

## Polipropileno

O polipropileno (PP) é um dos polímeros termoplástico mais atuais, classificado como *commodity*<sup>1</sup>, e um dos mais utilizados na indústria, aplicados na produção de cadeiras plásticas, brinquedos, seringas de injeção, autopeças (coletor de admissão de ar, espelho retrovisor, calotas etc.), embalagens rígidas, maleáveis, descartáveis, tubos e os mais diversificados materiais injetados (BATALIOTTI, 2016).

As propriedades dominantes no PP são resistência ao desgaste ocasionado por produtos químicos e à degradação em altas temperaturas, capacidade de cristalização que confere elevada resistência à tração, rigidez, dureza, possui baixo custo e tem boa estabilidade térmica (CANEVAROLO, 2006). Dentre todas as propriedades mencionadas, a de maior relevância é a capacidade de cristalização, pois é ela quem define a maior parte das características finais do material. A cristalinidade do PP pode ser alterada com a adição de aditivos, ou seja, os agentes nucleantes que têm a capacidade de influenciar na morfologia,

<sup>1</sup> São produtos produzidos em larga escala industrial e que atuam como matéria-prima.

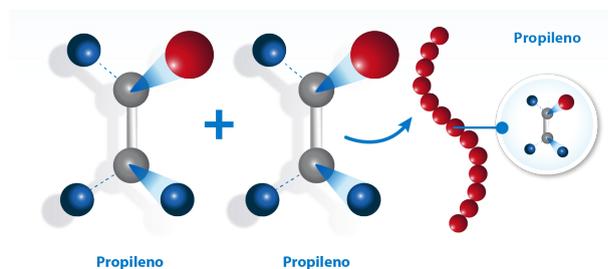
acelerar a velocidade de cristalização e alterar a estrutura cristalina, além de ter efeito de proteção contra a degradação, prolongando a vida útil.

### *Classificação de polipropileno quanto a composição*

Devido a composição química, o PP pode ser classificado em homopolímeros, copolímeros randômicos e em heterofásicos (ou de impacto), apresentando características físicas distintas (MOORE, 1996).

#### *Homopolímero*

O polipropileno que apresenta apenas um monômero na sua cadeia é chamado de homopolímero. A Figura 3 mostra a formação do PP a partir de monômeros de propileno. O propileno é um hidrocarboneto insaturado de fórmula  $C_3H_6$ , produzido durante o craqueamento do petróleo e na gaseificação do carvão. São muito utilizados devido às suas características, como alta rigidez e resistência mecânica. Entretanto, em baixas temperaturas, suas propriedades ópticas (transparência do material) não são boas, além de deixar a peça pouco resistente a impactos (CANEVAROLO, 2006).

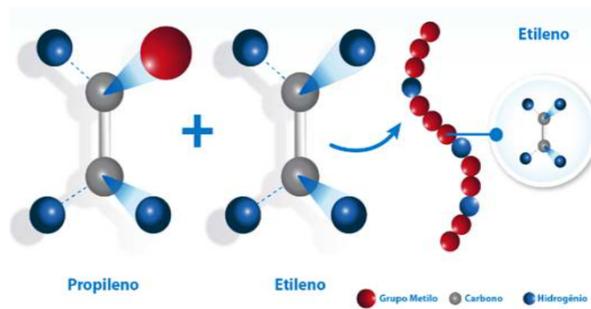


**Figura 3.** Estrutura do homopolímero (Fonte: PETROCUYO, 2018).

#### *Copolímero randômico*

O polipropileno copolímero randômico (Figura 4), é produzido pela adição do comonômero, geralmente eteno, durante a reação de polimerização, dessa maneira, o eteno substitui parcialmente o propileno na cadeia polimérica. A presença do comonômero diminui a tendência à cristalização o que garante um incremento a resistência ao impacto, maior resistência ao dobramento e melhora na propriedade óptica, ou seja, o material tende a ser mais transparente. Por consequência, ele também apresenta menor densidade e temperatura de fusão mais baixa (MAIER; CALAFUT, 1998).

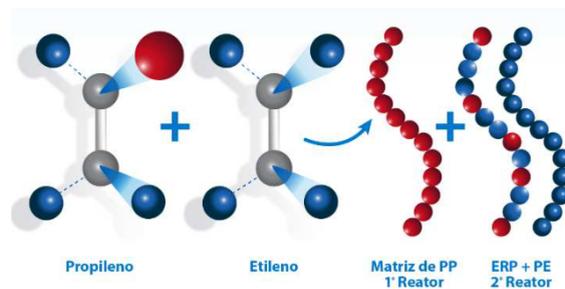
Sua estrutura garante rigidez e resistência relativamente alta mesmo acima da temperatura de transição de segunda ordem, mas, devido a presença do comonômero, a regularidade da cadeia é afetada, ou seja, quanto maior for a cadeia menor será a cristalinidade do polímero (MAIER; CALAFUT, 1998).



**Figura 4.** Estrutura do copolímero Randômico (Fonte: PETROCUYO, 2018).

### *Copolímeros heterofásico ou de impacto*

Essa classificação de polímero é um dos mais importantes termoplásticos que existe, tem uma vasta aplicação no mercado, principalmente em indústrias automotivas, pois apresenta alta resistência ao impacto, inclusive em baixas temperaturas (CORRÊA, 2007). O polipropileno copolímero heterofásico é polimerizado com eteno e por uma matriz de PP homopolímero ou copolímero randômico, no qual se encontra disperso borrachas de etileno-propileno, do inglês *Ethylene Propylene Rubber* (EPR) (Figura 5), apresentam propriedades elastoméricas, o que os diferenciam do copolímero randômico (MAIER e CALAFUT, 1998).



**Figura 5.** Estrutura do copolímero de impacto (Fonte: Petro Cuyo, 2018).

O copolímero heterofásico de maior importância no mercado contém de 5 a 15% de etileno, a partir desse percentual impacta na redução de formação de cristais no PP, prejudicando as características do material final, ou seja, um material com pouca rigidez, diminuindo a sua propriedade mecânica (FERRER-BALAS et al., 2001).

A fase EPR não se mistura com a fase homopolimérica do PP e, conseqüentemente, é formado uma fase amorfa elastomérica, ou seja, uma borracha. Por fim, essa fase é distribuída na matriz semicristalina, justificando a ocorrência de separação de fases que sucedem em domínios de copolímeros distribuídos ao longo da matriz homopolimérica. Esses domínios garantem mais resistência contra impacto, atuando na absorção e redistribuição de energia, implicando em deformação local e evitando a formação de trincas (CORRÊA, 2007).

### **Cristalização**

A cristalinidade de polímeros envolve o empacotamento organizado de cadeias moleculares e o grau de cristalinidade depende da taxa de resfriamento durante o processo de solidificação (RETHWISCH; CALLISTER JR, 2016). A cristalização em polímeros está diretamente ligada às suas características estruturais, disposição na molécula, ligações intermoleculares secundárias fortes, copolimerização e de efeitos externos durante a

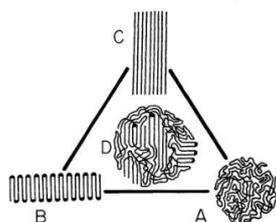
cristalização, como resfriamento, presença ou não de aditivos (agentes plastificantes ou nucleantes) e taxa de deformação (CANEVAROLO, 2006).

A nucleação é esporádica em temperaturas próximas à fusão e somente algumas estruturas cristalinas maiores vão se desenvolver. A baixas temperaturas, a nucleação ocorre de maneira rápida e há um grande número de estruturas cristalinas pequenas que se formam. No geral, a fusão pode ocorrer dentro de uma faixa de temperatura e é ela que indica o tamanho e perfeição dos cristalitos (HOFFMAN et al., 1976) e (MARK et al., 1987).

O processo da cristalização pode ser dividido em três etapas, sendo (i) nucleação primária, (ii) nucleação secundária (crescimento dos cristais) e (iii) cristalização secundária. A nucleação primária é a etapa pelo qual os núcleos cristalinos são formados, na sequência, uma nova camada cresce na face do núcleo existente, denominado de nucleação secundária e a última etapa, chamada de cristalização secundária ocorre a partir do aumento da cristalinidade e da espessura dos cristais já formados (SILVESTRE et al., 2000).

A estrutura dos polímeros em estado sólido é exibida de acordo com o agrupamento das cadeias macromoleculares e o seu grau de ordenamento (Figura 6). Quando a cadeia está alinhada, forma-se um arranjo tridimensional cristalino, mas, quando existe um grau de desordem, compreende-se os estados amorfos.

A Figura 6 (A), representa um polímero amorfo que na temperatura ambiente (acima da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ )) se comporta como borracha ou elastômero. Em 6 (B), tem-se o polímero semicristalino de cadeia dobrada com espessura de lamela. A Figura 6 (C) representa a conformação do polímero no cristal com cadeia estendida. E por fim a D, que é a conformação intermediária, representa o cristal do tipo de micela franjada (WUNDERLICH, 1973).

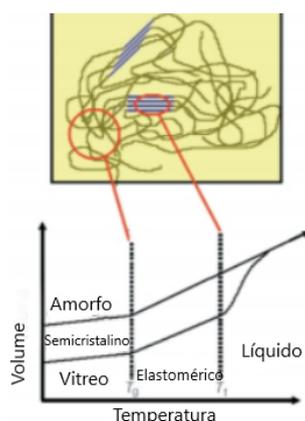


**Figura 6.** Representação Esquemática da Conformação das Cadeias Poliméricas no cristal: (A) polímero amorfo, (B) polímero semicristalino de cadeia dobrada, (C) polímero de cristal com cadeia estendida e (D) cristal tipo micela franjada (Fonte: WUNDERLICH, 1973).

### Temperatura de transição vítrea

A temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) é a propriedade do material que relaciona a temperatura da passagem do estado vítreo para um estado mais “maleável”, sem ocorrência de uma mudança estrutural. A parte amorfa do material é responsável por definir a temperatura da transição vítrea, ou seja, abaixo da  $T_g$ , o material não tem energia interna suficiente para permitir o deslocamento de uma cadeia polimérica em relação a outra. Portanto quanto mais cristalino o material, menor será a representatividade do  $T_g$ . Na Figura 7, é possível visualizar o que ocorre com o aumento da temperatura.

Quando a temperatura aumenta, a energia conseqüentemente aumenta, alcançando um nível satisfatório para a mobilidade das cadeias de fase amorfa. Quando o polímero está acima da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), o comportamento é de flexibilidade e ductilidade devido a sua fase amorfa se encontrar mais emborrachada. Nos polímeros semicristalinos pode-se distinguir os materiais amorfos rígidos e móveis, sendo que apenas as partes amorfas móveis que são capazes de contribuir para a obtenção da  $T_g$ . Assim, o comportamento de  $T_g$  do material está relacionado ao percentual de cristalinidade, afetando o desempenho mecânico e a capacidade calorífica (CCDM/UFSCAR, 2020).



**Figura 7.** Volume em função da temperatura para materiais amorfos e semicristalinos (Fonte: Adaptado de SOUZA, 2004).

## Nucleantes

O agente de nucleação facilita o início da formação de núcleos e, por consequência, estende a região para resfriar a área de cristal e garantir uniformidade distribuída por toda a matriz polimérica. Cristais formados com o auxílio desse aditivo apresentam como características maior regularidade em sua distribuição, ocorrendo a cristalização em todos os pontos quase que simultaneamente. Os nucleantes são geralmente utilizados com o intuito de acelerar o processo de cristalização e como consequência, são capazes também de alterar as propriedades mecânicas do polímero.

A adição dos agentes nucleantes no PP é indispensável, devido a alteração nas propriedades finais do composto, ou seja, a nucleação que ocorre na superfície do material, resulta em menores resfriamento para ciclo de processamento, melhora no balanço entre a rigidez e a resistência ao impacto, na precisão dimensional, nos valores de temperaturas de deflexão e no aumento de transparência (PAPAZOGLU et al, 2003). Portanto, a não adição de nucleante na receita pode retardar o desenvolvimento dos cristais e na diminuição de propriedades que o aditivo necessariamente impacta, além de diminuir o ciclo de produção do material (ABREU, 2018). A Figura 8 transpõe o processo de cristalização de uma matriz polimérica na ausência e na presença de agente nucleante.



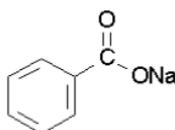
**Figura 8.** Representação do processo de cristalização de uma matriz polimérica na ausência e na presença de agente nucleante (Fonte: Adaptado de AZEREDO, 2010).

Todos os tipos de nucleantes tem suas vantagens e desvantagens, propriedades ópticas mais pobres são as desvantagens de alguns dos nucleantes, enquanto o uso de clarificantes é limitado por sua baixa estabilidade térmica e altos preços (MENYHÁRD et al., 2009). O tamanho da partícula e a dispersão dos agentes nucleantes são fatores determinantes para a sua eficiência, a boa dispersão do material nas partículas menores tendem a fornecer um

resultado melhor. Basicamente, todo aditivo apresenta um tipo de efeito nucleante, mas a eficiência varia em uma larga escala (SUBA, 2010).

### **Benzoato de sódio**

O benzoato de sódio (NaBz), (Figura 9), é um dos agentes nucleantes que pode ser aplicado no polipropileno para melhorar a cristalinidade do material e, conseqüentemente, aumentar a resistência do material. Trata-se de um pó sintético, com coloração branca e opaca, é o nucleante mais utilizado, devido ao seu baixo custo e a alta capacidade de nucleação. Existem também algumas restrições quanto ao seu uso, pois esse material pode interferir em colorações vermelhas, alterando para laranjas e também podem diminuir a claridade do copolímero (JACOBY, 2014).



**Figura 9.** Estrutura molecular do benzoato de sódio (NaBz) (Fonte: Azeredo, 2010).

O benzoato de sódio (NaBz) pertence a família de agentes de nucleação que se espalham no polímero e se mantêm sólidos na temperatura de fusão do PP. Para obter a maior eficiência, o NaBz deve ser disperso na matriz polimérica de forma que fique o mais fino possível, assim os números de formação de núcleos aumentam (AZEREDO, 2010).

### **Irgastab NA 287**

O Irgastab NA 287 é um aditivo da BASF de alto desempenho, apresenta propriedades mecânicas e ópticas aprimoradas, temperatura de deflexão térmica, bem como alta resistência ao empenamento de polímeros semicristalinos. Como um bom nucleante, aumenta a temperatura de cristalização e fornece maior produtividade de moldagem, permitindo tempos de ciclo mais curtos. Adequado para polipropileno, PET, PBT e poliamidas, utilizado para uma variedade de aplicações, como utensílios domésticos e embalagens. Ele também é usado em aplicações automotivas e de móveis, bem como eletrodomésticos, engradados, caixas, termoformação de bandejas, copos e cubas e produtos de moldagem por sopro em geral. (BASF, 2021).

## **Material e Métodos**

Para verificar a influência dos agentes nucleantes nas propriedades do composto de polipropileno produzidos na empresa Borealis, foram analisados o comportamento do material na ausência e na presença de diferentes nucleantes, denominados nucleantes tipo 1, tipo 2, além do benzoato de sódio (NaBz) e o Irgastab NA 287. Por questões de confidencialidade, os nomes dos dois primeiros nucleantes comerciais não podem ser divulgados. Todas as amostras de polímeros e as caracterizações foram realizadas na empresa.

### **Preparo das Amostras**

Inicialmente, foram produzidas na extrusora piloto do laboratório da empresa, doze amostras, constituídas de polipropileno na ausência e na presença de agentes nucleantes. Em todas as amostras contém o composto de PP e somente foi variado o nucleante e a sua

proporção (a proporção do agente nucleante estava relacionado à proporção utilizada no material referência que possui um total de 0,16% de nucleante no composto de PP). Foram realizadas três *loopings* de amostras (nome dado para cada novo grupo de amostras testadas). A primeira amostra refere-se ao material de referência comercializado atualmente na empresa, ela contém PP e 0,12% do nucleante tipo 1 e 0,04% do nucleante tipo 2. A segunda amostra contém somente PP, a terceira amostra contém PP e 0,16% do nucleante tipo 1 e a quarta amostra contém PP e 0,16% do nucleante do tipo 2.

Para um segundo *looping* de amostras foram produzidos o material referência novamente, na segunda amostra somente PP, na terceira amostra contém PP e 0,16% de Benzoato de Sódio, na quarta amostra PP e 0,16% de Irgastab NA 287.

No terceiro *looping*, foram produzidas a amostra referência, a amostra somente com PP, uma terceira amostra de PP com 0,12% de Benzoato de Sódio e 0,04 % do nucleante do tipo 2 e a quarta amostra foi preparada com PP na presença de 0,12% do nucleante tipo 1 e 0,04% de Benzoato de Sódio.

A extrusora produz o material no formato de *pellet* e, após a produção, foi necessário realizar a injeção dos *pellets*, para obter os corpos de prova e então, realizar as caracterizações.

### **Preparo do corpo de prova**

Os corpos de prova foram injetados conforme a norma ISO 294-1 utilizando os seguintes parâmetros, a temperatura de injeção foi de 40°C, com um tempo de injeção de 20 mm/min a uma pressão de 700 kg/cm<sup>2</sup>.

### **Processo de Injeção**

O processo de injeção foi realizado por um técnico da empresa Borealis, o composto de PP com ou sem nucleante foi introduzida na máquina injetora Krauss Maffei *MX Series*. O corpo de prova foi obtido conforme as especificações requeridas para cada tipo de ensaio, por isso foi realizada a troca do molde para cada tipo de corpo de prova.

### **Caracterização quanto às propriedades Mecânicas**

Para analisar as propriedades mecânicas, os corpos de prova foram submetidos aos ensaios de tração, flexão, impacto e contração.

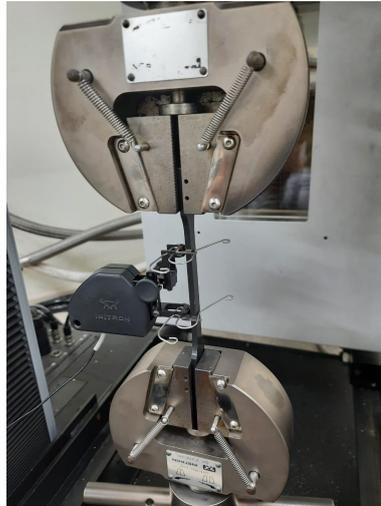
#### *Ensaio de Tração*

O ensaio de tração foi realizado no equipamento de ensaio Instron 5900R (Figura 10), de acordo com a metodologia descrita na ISO 527-2. Para esse ensaio foi utilizado o corpo de prova do Tipo 1A com 10mm de largura por 4mm de espessura.

O teste foi executado utilizando o *Software Bluehill Universal*, com o programa aberto, selecionou-se o módulo “ensaio” e posteriormente “módulo tração ISO 527 com extensômetro”. Com o auxílio de um paquímetro digital, foi verificada a largura e espessura do material. Em seguida foram inseridos os dados, como nome, lote, data, espessura e largura da amostra. A amostra foi inserida na máquina e presa pelas garras do equipamento, ao fechar as garras, o corpo de prova foi pressurizado pela máquina, para aliviar a pressão, apertou-se o botão “proteção de amostra”, a força [N] foi reduzida até atingir, aproximadamente, 1 N. Em seguida, foi fixado o extensômetro no corpo de prova e selecionou-se “iniciar teste”.

O extensômetro determina deformação em até 0,5%, quando este valor foi atingido, o extensômetro foi retirado. Valores acima deste parâmetro são determinados pela travessa

(0,75%). Diante disto, a velocidade foi aumentada para 50 mm/min, o teste foi realizado até o rompimento do corpo de prova. Posteriormente, foi gerado o gráfico “Tensão à tração (Mpa) x deformação à tração” pelo Software.



**Figura 10.** Máquina Universal realizando ensaio de tração (Fonte: Própria).

### *Ensaio de Flexão*

O ensaio de flexão (Figura 11) também foi realizado na mesma máquina do ensaio de tração (Instron 5900R). Para o novo teste, utilizou-se a metodologia apresentada na ISO 178. Para esse ensaio o corpo de prova em formato de uma barra de seção cruzada retangular, com dimensões de 4 mm de espessura e 10 mm de largura, foi ajustada em dois apoios fixos ao suporte da máquina (travessa fixa) e o carregamento foi realizado através de um terceiro apoio (travessa móvel) posicionado a uma distância média dos apoios fixos. Utilizando o *Software Bluehill Universal*, com a interface do programa aberta, selecionou-se a opção “ensaio” e depois “módulo flexão geral”, com o auxílio do paquímetro digital foram conferidas as medidas do corpo de prova (largura e espessura). Posteriormente foram inseridos os dados nome, lote, data, espessura e largura da amostra e selecionou-se “Iniciar teste”, a uma velocidade de 2 mm/min.

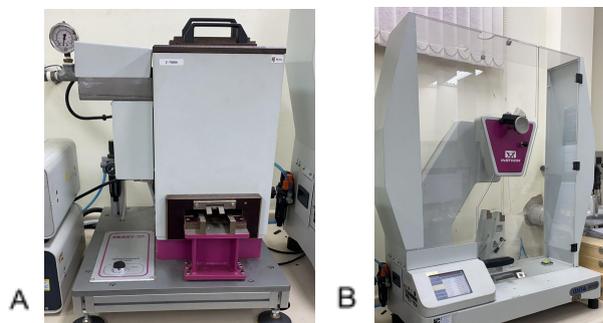
A força exercida no centro do corpo de prova ocasionou a sua flexão, provocando tensões de deformação na parte superior do corpo de prova e o rompimento devido a carga máxima suportada. O teste foi realizado até o rompimento do corpo de prova, um gráfico “Tensão à flexão (Mpa) x Deformação à flexão” foi gerado pelo Software.



**Figura 11.** Máquina Universal realizando ensaio de flexão (Fonte: Própria).

## Impacto Charpy

Para realização do teste de impacto *Charpy* foi utilizado o equipamento de impacto CEAST 9050 (INSTRON), (Figura 12), e a metodologia descrita na ISO 179. Para ambos os ensaios, o corpo de prova possuía dimensões de 80 mm de comprimento por 4 mm de espessura.



**Figura 12.** Equipamento de impacto CEAST 9050 (INSTRON): (A) Câmara criogênica para ensaio a  $-20^{\circ}\text{C}$  e (B) Equipamento de ensaio na temperatura ambiente (Fonte: Própria).

Para preparação da amostra, utilizou-se a máquina fresa CEAST RAY-RAN a fim de entalhar o corpo de prova. Após o entalhamento, selecionou-se “Parameters” na interface do equipamento CEAST 9050 (Figura 12 (B)) e foi selecionada a opção “Charpy ISO 179 com entalhe”. Em seguida, foi conferido as dimensões do corpo de prova e inserido na máquina na opção “size”. Fechou-se a porta de acrílico do equipamento e o martelo atingiu o corpo de prova. O Software fornece automaticamente o resultado do impacto.

Para o ensaio  $-20^{\circ}\text{C}$  a metodologia foi a mesma, porém, os corpos de provas ficam condicionados na câmara criogênica (Figura 12 (A)) por 2 horas antes da realização do teste.

## Contração

O ensaio de contração foi realizado conforme a norma ISO 294-4, uma placa de 60 mm de largura, 60 mm de comprimento e 2 mm de espessura, foi medida na direção do fluxo de injeção e na direção contrária com o auxílio de um micrômetro digital. Uma placa padrão é mensurada inicialmente (Figura 13) como calibração. Em seguida foram testadas as placas de PP produzidas e a diferença entre a placa de calibração para as placas de PP representa o valor (mm) de contração.



**Figura 13.** Representação do ensaio de contração (Fonte: Própria).

## Caracterização quanto às Propriedades Térmicas

### Temperatura deflexão térmica (HDT A)

O ensaio de Temperatura de deflexão térmica, do inglês *Heat Deflection Temperature* (HDT), ocorreu no equipamento de análise termomecânica (CEAST), (Figura 14), através da metodologia descrita na ISO 75-2. O corpo de prova possuía dimensões de 10mm de largura por 4mm de espessura em formato de uma barra.

Na base do equipamento, foi fixado um corpo de prova com o auxílio de duas garras e adicionados os pesos no total de 1 Kg. Os parâmetros necessários foram inserido no *software* do equipamento e as informações foram posição “EDGEWISE”, *Test End* (mm) “0,32”, largura (mm), espessura (mm), *Stress 264 Psi* (KPa) “1800” e *Span* “100”. Após esta etapa, a amostra foi submersa em uma “banheira” de óleo de silicone, numa rampa de temperatura de 120°C/hora até a posição de 0,32 atingindo o fim do ensaio.

A deflexão do corpo de prova foi constantemente medida pelo equipamento e quando o valor de deflexão padrão foi atingido, o ensaio foi finalizado.



**Figura 14.** Equipamento de análise de deflexão térmica (CEAST) (Fonte: Própria).

### *Calorimetria Diferencial de Varredura*

Para realização do teste de determinação da calorimetria diferencial, foi utilizado o equipamento DSC 3500 Sirius, (Figura 15). Com auxílio de um alicate, foi cortado 10 mg do corpo de prova e o fragmento colocado dentro de um cadinho. Na área denominada como “R” foi inserido um cadinho vazio como referência, e na área denominada como “A” a amostra foi inserida. Com a interface do *Software SmartMode 8.0*, foi selecionada a opção “*Multiple Run*” e inseriu-se os dados de lote, material, peso da amostra e o gás inerte, que neste caso correspondeu ao nitrogênio. No tópico “*Temperature Ranges*” foi inserida a temperatura ambiente de 25 °C e selecionada a temperatura de aquecimento de 200 °C., a uma taxa de aquecimento a 10°C/min. Para os parâmetros de resfriamento, o intervalo de temperatura utilizado foi de 200 °C a 25 °C. Após o resfriamento, o teste foi submetido novamente ao aquecimento.



**Figura 15.** Equipamento DSC 3500 Sirius (Fonte: Própria).

## **Resultados e Discussão**

Nesta seção são apresentados os resultados obtidos para os ensaios de flexão, tração impacto charpy, contração, HDT A e DSC, que foram realizados para comprovar a eficiência na substituição de diferentes nucleantes no composto constituído de polipropileno.

Inicialmente foi realizado a caracterização do primeiro *looping* de amostras (material referência, PP sem nucleante, PP e 0,16% nucleante tipo 1 e PP e 0,16% nucleante tipo 2), em seguida foi necessário a caracterização do composto de polipropileno com os nucleantes contratipo em um segundo *looping* (material referência, PP sem nucleante, PP e 0,16% de benzoato de sódio e PP e 0,16% de Irgastab NA 287) para poder realizar a comparação dos resultados dos nucleantes referência com os nucleantes contratipo e assim verificar as características que cada um possui e como age no composto de PP.

Com a caracterização do primeiro e segundo *looping*, foi possível observar que entre os nucleantes contratipo o benzoato de sódio (NaBz) apresentou melhores resultados, características mais semelhantes aos nucleantes tipo 1 e tipo 2, além de possuir um melhor custo benefício, mediante essa comparação foi realizado um terceiro *looping* de amostras balanceando o benzoato de sódio com os nucleantes referência (material referência, PP sem nucleante, PP e 0,12% tipo 1 e 0,04% do benzoato de sódio e PP + 0,12% de benzoato de sódio + 0,04% tipo 2).

Os resultados obtidos nos ensaios conforme mencionado acima, foram agrupados e discutidos mediante suas características, sendo testes de propriedades mecânicas e testes de caracterização térmica.

### *Propriedades mecânicas*

Esses testes foram realizados para caracterizar as propriedades mecânicas dos materiais envolvidos no estudo (composto de PP com ou sem a presença de nucleantes.). Garantir um bom resultado dentro da especificação necessária é extremamente importante pois a empresa é responsável por produzir material, principalmente, para fins automotivos.

O teste de flexão é um importante parâmetro para avaliar a resistência à deformação de um material, ou seja, indica quanta força será necessária para a deformação em uma amostra de teste com dimensões definidas. Quanto maior o valor, mais força o material irá suportar (COSTA, 1999). A tensão do corpo de prova é determinada à medida que sofre uma tensão controlada.

A Tabela 1 apresenta os resultados obtidos no teste para o primeiro *looping* de amostras. Esses resultados podem variar com a temperatura, velocidade de aplicação de carga e os componentes que fazem parte da aplicação da amostra (nucleantes, pigmentos, fibras etc.).

**Tabela 1.** Resultados obtidos no ensaio de flexão a 23°C no primeiro *looping*.

Ensaio	Parâmetro	Método	Unidade	Especificação	Amostra			
					Referência (0,12% tipo 1+ 0,04% tipo2)	Sem nucleante	0,16% tipo 1	0,16% tipo 2
Módulo de Flexão a 23°C	2 mm/min /SPAN 64mm	ISO 178	MPa	Mín 1530	1568	1511	1514	1497
Resistência à Flexão a 23°C	2 mm/min /SPAN 64mm	ISO 178	MPa	-	25,95	25,38	24,88	25,21

No primeiro *looping* de análises (Tabela 1), a amostra denominada de referência é o material comercializado atualmente na empresa Borealis e apresentou o valor de 1568 MPa, superior quando comparado ao valor da especificação (1530 MPa) e à amostra sem nucleante (1511 MPa). Esta diferença pode estar relacionada à presença e a associação de dois nucleantes, denominados tipo 1 e tipo 2, em proporções diferentes, responsáveis por aumentar

a cristalinidade do material e, conseqüentemente, influenciar nas suas propriedades. As amostras contendo 0,16% do nucleante tipo 1 e 2, apresentaram valor de flexão de 1514 MPa e 1497 MPa, respectivamente, sendo menores do que o exigido na especificação. A utilização de um único nucleante no composto de PP comprova que eles não são tão eficientes quanto quando estão juntos de maneira balanceada.

O segundo *looping* de amostras (Tabela 2) foi realizado para a caracterização e comparação dos resultados com o *looping* anterior.

**Tabela 2.** Resultados obtidos no ensaio de flexão a 23°C no segundo *looping*.

Ensaio	Parâmetro	Método	Unidade	Especificação	Amostra			
					Referência (0,12% tipo 1+ 0,04% tipo2)	Sem nucleante	0,16% de Benzoato de Sódio	0,16% de Irgastab NA 287 (BASF)
Módulo de Flexão a 23°C	2 mm/min /SPAN 64mm	ISO 178	MPa	Mín 1530	1546	1439	1386	1429
Resistência à Flexão a 23°C	2 mm/min /SPAN 64mm	ISO 178	MPa	-	24,39	23,38	22,71	22,91

Conforme os dados apresentados na Tabela 2, o resultado da amostra referência apresentou 1546 MPa (dentro da especificação) e a amostra sem nucleante 1439 MPa, dessa vez a amostra sem nucleante apresentou um resultado inferior (abaixo dos 1530 MPa) em comparação com o resultado anterior, porém, está dentro da variação de 5% (considerado como margem de erro) nos resultados (saindo de 1511 MPa para 1439 MPa), a variação apresentada pode ser a influência de medição, temperatura e umidade da sala. E, para os lotes analisados com Benzoato de Sódio e com Irgastab NA 287, pode-se concluir parcialmente que a utilização de um único nucleante no composto de PP não foi capaz de garantir a eficiência desejada do material.

O terceiro *looping* foi realizado (Tabela 3), para a caracterização do benzoato de sódio balanceado com os nucleantes referência (tipo 1 e tipo 2).

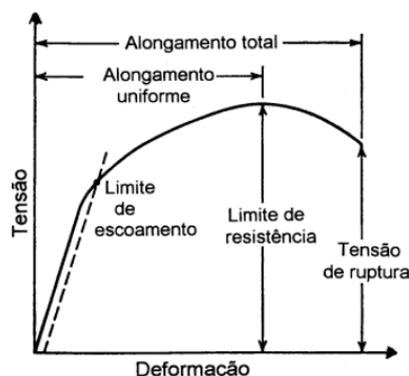
**Tabela 3.** Resultados obtidos no ensaio de flexão a 23°C no terceiro *looping*.

Ensaio	Parâmetros	Métodos	Unidade	Especificação	Amostra			
					Ref - 0,12% tipo 1+ 0,04% tipo 2	Sem nucleante	0,12% de Benzoato de Sódio + 0,04% tipo 2	0,12% tipo 1+ 0,04% Benzoato de Sódio
Módulo de Flexão a 23°C	2 mm/min /SPAN 64mm	ISO 178	MPa	Mín 1530	1530	1421	1465	1285
Resistência à Flexão a 23°C	2 mm/min /SPAN 64mm	ISO 178	MPa	-	25,19	24,09	24,55	22,07

Os dados da Tabela 3 indicam que o material referência apresentou valor dentro do esperado (1530 MPa), o composto de PP sem nucleante teve novamente um resultado pouco menor (1421 MPa) em comparação com os *loopings* anteriores. Já nas amostras contendo o balanceamento do benzoato de sódio, verifica-se que houve variação nos resultados. Assim, a amostra com 0,12% de NaBz e 0,04% de nucleante tipo 2 apresentou um módulo de flexão de 1465 MPa e a amostra com 0,12% do nucleante tipo 1 e 0,04% de NaBz o valor de 1285 MPa. A utilização do benzoato de sódio em uma proporção menor no balanceamento, comprova que ele tem grande influência na cristalização do material, superando a influência do nucleante tipo 1.

Para ampliar a caracterização das propriedades mecânicas a partir do ensaio de tração foi possível determinar a resistência dos materiais quando aplicado uma força uniaxial nos

corpos de prova para alongá-los até a fratura (BARBOSA, 2014). Após a ruptura um gráfico é traçado, apresentando no eixo X a deformação do corpo de prova e no eixo Y a função crescente de tensão (Figura 16), a equação 1 mostra que a tensão ( $\sigma$ ) é obtida a partir da razão entre a força aplicada (F) sobre uma determinada área (A).



**Figura 16.** Alguns parâmetros importantes definidos com o auxílio da curva tensão versus deformação de engenharia (Fonte: CALLISTER, 2019).

$$\sigma = F/A \quad (\text{Equação 1})$$

De acordo com a Figura 16, é possível apresentar de maneira representativa o gráfico do ensaio de tração. Antes de atingir o limite de escoamento tem-se a fase elástica, que representa a fase onde o material é capaz de recuperar suas dimensões iniciais com a retirada dos esforços externos (CALLISTER, 2019). Essa fase obedece a Lei de Hook (Equação 2), onde a tensão ( $\sigma$ ) e a deformação ( $\epsilon$ ), são relacionadas juntamente com o módulo de elasticidade (E). O módulo de elasticidade pode ser obtido através da inclinação da reta na fase elástica e indica que quanto maior o E, mais rígido é o material, portanto, menor será a sua deformação (GOMES, 2014).

$$\text{tensão} = \epsilon \cdot E \quad (\text{Equação 2})$$

É possível determinar também o limite de resistência, ou seja, é o ponto máximo que o corpo de prova suporta de tensão. A tensão de ruptura corresponde ao momento exato que ocorre a fratura. Para o experimento realizado neste estudo, o ensaio de tração foi apenas informativo, portanto, não há especificação para atender.

**Tabela 4.** Resultados obtidos no ensaio de tração a 23°C no primeiro *looping*.

Ensaio	Parâmetros	Método	Unidade	Especificação	Amostra			
					Referência (0,12% tipo 1+ 0,04% tipo2)	Sem nucleante	0,16% tipo 1	0,16% tipo 2
Módulo de Tração a 23°C	1 mm/min	ISO 527-2	MPa	-	1443	1487	1571	1529
Tensão de ruptura 23°C	50 mm/min	ISO 527-2	MPa	-	17,4	17,4	17,6	17,5
Alongamento na Ruptura a 23°C	50 mm/min	ISO 527-2	%	-	21,94	23,24	25,55	14,48

De acordo com os dados apresentados na Tabela 4, verifica-se que no composto de referência o resultado foi de 1443 MPa, 17,4 MPa e 21,94% para o módulo de tração, tensão de ruptura e alongamento na ruptura, respectivamente. Em comparação, o composto de PP sem nucleante apresentou 1487 MPa, 17,4 MPa e 23,24% apontando resultados melhores que o material referência. Já o PP com 0,16% do nucleante tipo 1 demonstrou o melhor resultado

de todas as amostras do *looping* (1571 MPa, 17,6 MPa e 25,55%) e o PP com 0,16% do nucleante tipo 2 apesar de ter resultados menores que a amostra anterior, também foram satisfatória (1529 MPa, 17,5 MPa e 14,48%), ou seja, todos os resultados superaram ou manteve-se igual ao material referência o que comprova que tanto a não utilização de nucleante como a utilização de um único nucleante para o teste de tração podem garantir a boa qualidade do material final.

Para o segundo *looping* foram obtidos os resultados apresentados na Tabela 5.

**Tabela 5.** Resultados obtidos no ensaio de tração a 23°C no segundo *looping*.

Ensaio	Parâmetros	Método	Unidade	Especificação	Amostra			
					Referência (0,12% tipo 1+ 0,04% tipo2)	Sem nucleante	0,16% de Benzoato de Sódio	0,16% de Irgastab NA 287 (BASF)
Módulo de Tração a 23°C	1 mm/min	ISO 527-2	MPa	-	1695	1602	1730	1768
Tensão de ruptura a 23°C	50 mm/min	ISO 527-2	MPa	-	18,3	17,7	18,8	18,8
Alongamento na Ruptura a 23°C	50 mm/min	ISO 527-2	%	-	22,92	29,08	24,08	27,01

Na Tabela 5, foi possível observar uma melhora nos resultados de todas as amostras, principalmente, quando comparados os resultados dos nucleantes contratipo com os resultados obtidos dos nucleantes tipo 1 e tipo 2, no primeiro *looping*, concluindo que tanto o benzoato de sódio quanto o Irgastab NA 287 podem ser tão eficientes no composto de PP quanto os nucleantes tipo 1 e tipo 2.

Para o terceiro *looping* com o balanceamento do benzoato de sódio e os nucleantes tipo 1 e tipo 2 temos os seguintes resultados apresentados na Tabela 6.

**Tabela 6.** Resultados obtidos no ensaio de tração a 23°C no terceiro *looping*.

Ensaio	Parâmetros	Método	Unidade	Especificação	Amostra			
					Ref - 0,12% tipo 1+ 0,04% tipo 2	Sem nucleante	0,12% de Benzoato de Sódio + 0,04% tipo 2	0,12% tipo 1+ 0,04% Benzoato de Sódio
Módulo de Tração a 23°C	1 mm/min	ISO 527-2	MPa	-	1580	1446	1485	1374
Tensão de ruptura a 23°C	50 mm/min	ISO 527-2	MPa	-	18,5	17,9	18,2	17,3
Alongamento na Ruptura a 23°C	50 mm/min	ISO 527-2	%	-	29,86	50,88	46,10	54,21

Os resultados indicados na Tabela 6, apontam que apesar do módulo de tração para as amostras sem nucleante (1446 MPa), a amostra com 0,12% de NaBz e 0,04% do nucleante tipo 2 (1485 MPa) e a amostra com 0,12% do nucleante tipo 1 e 0,04% de NaBz (1374 MPa) terem sido mais baixos em relação o material referência e a tensão à tração ter se mantido, quando comparado com os resultados do primeiro e do segundo *looping*, o resultado referente ao alongamento na ruptura foi muito maior.

Para a terceira caracterização das propriedades mecânicas, foi realizado o ensaio de impacto, que permite determinar a energia absorvida na deformação e ruptura do corpo de prova e, quanto menor a energia absorvida, mais frágil o material. Os resultados obtidos por ensaios de impacto devem ser entendidos de maneira qualitativa e, de preferência através da comparação entre diferentes materiais, assim como feito para poliamida e polipropileno (CCDM/UFSCAR, 2020).

Verifica-se a partir da Tabela 7 que no primeiro *looping* todos os lotes a 23°C ficaram bem próximos da especificação, porém, abaixo do esperado, mas ainda sim, essa variação está dentro do permitido devido a margem de erro. No ensaio a -20°C, onde as amostras foram resfriadas com nitrogênio, apenas o lote sem nucleante atendeu o mínimo de 5,5 kJ/m<sup>2</sup>.

**Tabela 7.** Resultados obtidos no ensaio de tração a 23°C no terceiro *looping*.

Ensaio	Parâmetros	Método	Unidades	Especificação	Amostra			
					Referência (0,12% tipo 1+ 0,04% tipo2)	Sem nucleante	0,16% tipo 1	0,16% tipo 2
Impacto Charpy	23°C	ISO 179-1	kJ/m <sup>2</sup>	Mín 30	28,09± 0,71	28,87± 0,72	26,50± 1,69	24,51± 1,21
Impacto Charpy	-20°C	ISO 179-1	kJ/m <sup>2</sup>	Mín 5,5	5,04± 0,30	6,02± 0,27	5,39± 0,48	5,38± 0,30

Na tabela 8 estão apresentados os resultados obtidos no segundo *looping*.

**Tabela 8.** Resultados obtidos no ensaio de tração a 23°C no terceiro *looping*.

Ensaio	Parâmetros	Métodos	Unidade	Especificação	Amostra			
					Referência (0,12% tipo 1+ 0,04% tipo2)	Sem nucleante	0,16% de Benzoato de Sódio	0,16% de Irgastab NA 287 (BASF)
Impacto Charpy	23°C	ISO 179-1	kJ/m <sup>2</sup>	Mín 30	36,02± 1,15	37,02± 1,19	34,44± 1,19	38,03± 1,06
Impacto Charpy	-20°C	ISO 179-1	kJ/m <sup>2</sup>	Mín 5,5	5,66± 0,29	7,21± 0,29	7,33± 0,40	5,70± 0,39

Observa-se que tanto para os ensaios a 23°C quanto para os ensaios a -20°C, todas as amostras atingiram o valor mínimo específico de 30 kJ/m<sup>2</sup> e 5,5 kJ/m<sup>2</sup>, respectivamente. Para as amostras de referência e sem nucleante a variação com o *looping* anterior pode ter sido ocasionado por se tratar de lotes de fabricação diferentes ou devido às condições de temperatura e umidade do laboratório. Já as amostras de PP com benzoato de sódio e PP com o Irgastab demonstra ótimos resultados ao impacto devido a interação bem-sucedida entre o PP com esses nucleantes contratipos.

E para o terceiro *looping* (Tabela 9), assim como os resultados obtidos no *looping* anterior, todos os ensaios a 23°C e -20°C atenderam com excelência a caracterização mínima.

**Tabela 9.** Resultados obtidos no ensaio de tração a 23°C no terceiro *looping*.

Ensaio	Parâmetros	Métodos	Unidade	Especificação	Amostra			
					Ref - 0,12% tipo 1+ 0,04% tipo 2	Sem nucleante	0,12% de Benzoato de Sódio + 0,04% tipo 2	0,12% tipo 1+ 0,04% Benzoato de Sódio
Impacto Charpy	23°C	ISO 179-1	kJ/m <sup>2</sup>	Mín 30	30,85± 0,98	40,85± 1,80	30,64± 0,90	42,21± 0,96
Impacto Charpy	-20°C	ISO 179-1	kJ/m <sup>2</sup>	Mín 5,5	6,02± 0,75	6,59± 0,91	5,67± 0,69	7,03± 0,52

Pode-se observar na Tabela 9, que o polipropileno sem nenhum nucleante apresentou resultados ótimos, assim como nos *loopings* anteriores, de 40,85 kJ/m<sup>2</sup> para o teste em 23°C e um resultado de 6,59 kJ/m<sup>2</sup> para o teste a -20°C garantindo que somente o PP é capaz de proporcionar uma boa resistência ao impacto.

Ambas as amostras de NaBz balanceado com os nucleantes tipo 1 e tipo 2 também conseguiram de forma satisfatória atender a especificação requerida tanto para 23°C quanto para -20°C. Embora a amostra de 0,12% de NaBz e 0,04% do nucleante tipo 2 tenha apresentado menor resistência ao impacto que a amostra 0,12% tipo 1 e 0,04% do nucleante tipo 2, este supera o mínimo da especificação.

Para concluir a caracterização das propriedades mecânicas, foi realizado o ensaio de contração, que permite obter os parâmetros de processamento mais adequados para cada material, já que fatores como a temperatura do polímero durante o processamento e a taxa de resfriamento podem influenciar na intensidade da ocorrência deste fenômeno indesejado. Além disso, o ensaio contribui no desenvolvimento de moldes para a conformação de polímeros, pois é possível considerar o percentual de contração sofrida pelo material nos cálculos dimensionais do projeto do molde, permitindo obtenção de peças com uma fidelidade dimensional maior em relação aos projetos (ROCHA, 2017).

O ensaio é apenas representativo e depende dos diversos moldes de injeção para o ajuste necessário. A partir da realização do teste dos três *loopings* (Tabelas 10, 11 e 12, respectivamente), foi possível verificar que a contração do material em todas as amostras testadas é uma média de 0,666% longitudinalmente e de 0,701% transversalmente. Os resultados para cada amostra variam de acordo com o lote de produção, a capacidade térmica do PP com ou sem nucleante, temperatura do laboratório e umidade.

**Tabela 10.** Resultados obtidos no ensaio de contração no primeiro *looping*.

Ensaio	Parâmetro	Método	Unidade	Especificação	Amostra			
					Referência (0,12% tipo 1+ 0,04% tipo2)	Sem nucleante	0,16% tipo 1	0,16% tipo 2
Contração - Eixo Longitudinal	23°C / 48h	ISO 294-4	%	-	0,701	0,632	0,659	0,800
Contração - Eixo Transversal	23°C / 48h	ISO 294-4	%	-	0,753	0,658	0,701	0,863

**Tabela 11.** Resultados obtidos no ensaio de contração no segundo *looping*.

Ensaio	Parâmetros	Métodos	Unidade	Especificação	Amostra			
					Referência (0,12% tipo 1+ 0,04% tipo2)	Sem nucleante	0,16% de Benzoato de Sódio	0,16% de Irgastab NA 287 (BASF)
Contração - Eixo Longitudinal	23°C / 48h	ISO 294-4	%	-	0,646	0,614	0,600	0,647
Contração - Eixo Transversal	23°C / 48h	ISO 294-4	%	-	0,697	0,66	0,645	0,683

**Tabela 12.** Resultados obtidos no ensaio de contração no terceiro *looping*.

Ensaio	Parâmetros	Métodos	Unidade	Especificação	Amostra			
					Ref - 0,12% tipo 1+ 0,04% tipo 2	Sem nucleante	0,12% de Benzoato de Sódio + 0,04% tipo 2	0,12% tipo 1+ 0,04% Benzoato de Sódio
Contração - Eixo Longitudinal	23°C / 48h	ISO 294-4	%	-	0,771	0,628	0,621	0,681
Contração - Eixo Transversal	23°C / 48h	ISO 294-4	%	-	0,744	0,642	0,630	0,740

### *Ensaio de Propriedades térmicas*

As propriedades térmicas apresentadas para a caracterização foram a determinação da deflexão térmica (*Heat distortion temperature*, HDT) e calorimetria exploratória diferencial (*Differential Scanning Calorimetry*, DSC). Estes testes foram realizados para caracterização das propriedades térmicas dos materiais envolvidos no estudo (polipropileno com ou sem a presença de nucleantes). A temperatura de deflexão térmica é aquela na qual um material

apresenta um decréscimo de suas propriedades mecânicas. Os ensaios que possibilitam a determinação desses parâmetros permitem que seja estabelecido um intervalo de aplicação no qual o polímero pode ser utilizado como material rígido (AKAY, 2012).

O teste de HDT A tem como objetivo medir a que temperatura o material irá defletir em 0,32 mm, podendo ser realizado ou não na presença de carga. Este ensaio é de suma importância para mensurar o comportamento do material mediante ao aumento de temperatura, pois simula atividades reais dos diferentes ambientes que o material pode ser empregado. De acordo com os dados apresentados na Tabela 13, todas as amostras atendem a especificação, principalmente o composto de PP sem nucleante que apresentou o resultado de 104,3°C.

**Tabela 13.** Resultados obtidos no ensaio de HDT A no primeiro *looping*.

Ensaio	Parâmetros	Métodos	Unidades	Especificação	Amostra			
					Referência (0,12% tipo 1+ 0,04% tipo2)	Sem nucleante	0,16% tipo 1	0,16% tipo 2
HDT A	264 Psi / Flatwise	ISO 75-2	°C	Mín 90	103,3	104,3	102,6	102,6

Para o segundo *looping* (Tabela 14), todos os resultados também atingiram o valor mínimo necessário e novamente o material sem nucleante foi o que apresentou o melhor resultado com 102° C, demonstrando que um único nucleante no composto de PP pode gerar resultados inferiores em comparação com o PP sem nucleante.

**Tabela 14.** Resultados obtidos no ensaio de HDT A no segundo *looping*.

Ensaio	Parâmetros	Métodos	Unidade	Especificação	Amostra			
					Referência (0,12% tipo 1+ 0,04% tipo2)	Sem nucleante	0,16% de Benzoato de Sódio	0,16% de Irgastab NA 287 (BASF)
HDT A	264 Psi / Flatwise	ISO 75-2	°C	Mín 90	101,4	102,0	100,7	101,8

E o terceiro *looping* de resultados (Tabela 15), apesar de todos os resultados atenderem a especificação mínima exigida a amostra de PP com 0,12% de benzoato de sódio e 0,04% de tipo 2 que apresentou uma melhor eficiência com 102,5°C, comprovando que a mistura e balanceamento dos nucleantes são capazes de aumentar a sua capacidade térmica.

**Tabela 15.** Resultados obtidos no ensaio de HDT A no terceiro *looping*.

Ensaio	Parâmetros	Métodos	Unidade	Especificação	Amostra			
					Ref - 0,12% tipo 1+ 0,04% tipo 2	Sem nucleante	0,12% de Benzoato de Sódio + 0,04% tipo 2	0,12% tipo 1+ 0,04% Benzoato de Sódio
HDT A	264 Psi / Flatwise	ISO 75-2	°C	Mín 90	101,4	101,7	102,5	96,7

Ambas as amostras nos três *loopings* de testes atenderam a especificação de mínimo 90°C. Desta forma, os materiais podem ser considerados adequados para aplicações de até 90°C, onde não apresentaram decréscimos significativos de suas propriedades mecânicas.

Complementando as caracterizações térmicas foi realizado o teste do DSC. Com o aquecimento da atmosfera através do gás nitrogênio essa técnica mede o fluxo de calor e a temperatura e tempo de transição. Tais medidas fornecem informações qualitativas e quantitativas sobre mudanças químicas e físicas que envolvem processos endotérmicos (absorção de calor), exotérmicos (liberação de calor) (AKAY, 2012).

A sensibilidade do ensaio de DSC é muito alta, devido a isso, poucos graus de variação são considerados normais. A temperatura de cristalização é constituída dos cristais do polímero, portanto, é natural o pico sem nucleante estar mais baixo. O ponto “A” representa as áreas dos picos endotérmicos que são proporcionais à variação negativa de entalpia localizado durante os aquecimentos e demonstram a fusão do polipropileno. O ponto “B” ilustra as áreas dos picos exotérmicos que são proporcionais à variação positiva de entalpia envolvida e indicam a cristalização polimérica, ou seja, o empacotamento das moléculas onde há um arranjo tridimensional ordenado.

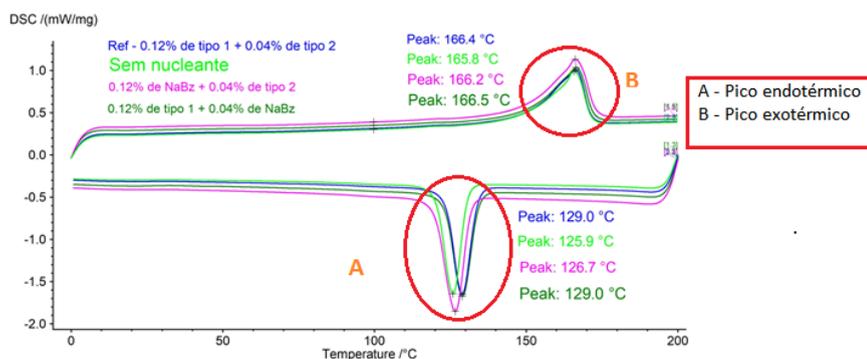


Figura 17. Gráfico de resultado de DSC (mW/mg) (Fonte: Própria).

A partir das informações obtidas com o gráfico e a Tabela 16, verifica-se que o polipropileno sem nucleante apresenta uma temperatura de cristalização (126,2°C) menor que os compostos de PP com nucleantes. Já a temperatura de fusão se manteve praticamente igual em todas as 4 amostras.

Tabela 16. Resultados obtidos no ensaio de DSC no primeiro *looping*.

Ensaio	Parâmetros	Métodos	Unidades	Especificação	Amostra			
					Referência (0,12% tipo 1+ 0,04% tipo2)	Sem nucleante	0,16% tipo 1	0,16% tipo 2
Temperatura de Cristalização	10°C/min	ISO 11357-3	°C	-	129,2	126,2	128,5	130,7
Temperatura de Fusão	10°C/min	ISO 11357-3	°C	-	166,2	166,3	166,3	166,7

Já no segundo *looping* (Tabela 17), foi possível observar que a temperatura de cristalização no composto de PP e 0,16% de Irgastab NA 287 foi menor (125,9°C). E novamente a temperatura de fusão se manteve quase igual em todas as amostras. Além disso, na comparação do segundo com o primeiro *looping* é possível verificar que os nucleantes contratipos são capazes de proporcionar temperatura de fusão e cristalização tão eficientes quanto os nucleantes tipo 1 e tipo 2.

Tabela 17. Resultados obtidos no ensaio de DSC no segundo *looping*.

Ensaio	Parâmetros	Métodos	Unidade	Especificação	Amostra			
					Referência (0,12% tipo 1+ 0,04% tipo2)	Sem nucleante	0,16% de Benzoato de Sódio	0,16% de Irgastab NA 287 (BASF)
Temperatura de Cristalização	10°C/min	ISO 11357-3	°C	-	129,3	127,5	126,3	125,9
Temperatura de Fusão	10°C/min	ISO 11357-3	°C	-	168,5	168,5	167,8	168,1

A partir dos resultados obtidos no terceiro *looping* (Tabela 18) em concordância com o gráfico (Figura 17), os resultados são extremamente satisfatórios, principalmente da amostra de 0,12% do tipo 1 e 0,04% de Benzoato de sódio que apresentou uma temperatura de cristalização de 126,7°C e temperatura de fusão de 166,2°C.

**Tabela 18.** Resultados obtidos no ensaio de DSC no terceiro *looping*.

Ensaio	Parâmetros	Métodos	Unidade	Especificação	Amostra			
					Ref - 0,12% tipo 1+ 0,04% tipo 2	Sem nucleante	0,12% de Benzoato de Sódio + 0,04% tipo 2	0,12% tipo 1+ 0,04% Benzoato de Sódio
Temperatura de Cristalização	10°C/min	ISO 11357-3	°C	-	129,0	125,9	126,7	129,0
Temperatura de Fusão	10°C/min	ISO 11357-3	°C	-	166,4	165,8	166,2	166,5

Com todos os testes realizados e comparando os resultados obtidos, foi possível comprovar que a caracterização do material deve-se à sua habilidade de cristalização e que os resultados podem ser manipulados com a adição ou não dos agentes nucleantes, pois eles interferem diretamente no crescimento desses cristais. Além disso, foi possível determinar quais materiais geraram resultados mais positivos sem perder a eficiência e gerando também a redução de custos.

**Tabela 19.** Resultados de redução de custos obtidos.

	Material referência	PP sem nucleante	PP + 0,04% NaBz + 0,12% tipo 1
Custo do material	R\$ 11.229,23/ton	R\$ 10.823,57/ton	R\$ 11.150,39/ton
Redução de custo		R\$ 405,65/ton	R\$ 78,84/ton

Conforme a Tabela 19, foi possível comparar o preço do material comercializado hoje pela empresa Borealis com os dois materiais testados que apresentaram os resultados mais atrativos para o mercado, podendo substituí-lo com excelência e ainda garantindo uma economia no preço do material adquirido.

## Conclusão

Os plásticos têm demonstrado um alto índice de confiabilidade e muitas vantagens sobre os materiais tradicionais que vieram a substituir, tais como o aço, o alumínio e o vidro, por exemplo. Além de permitir maior flexibilidade de projeto e economia na produção. Portanto, para oferecer um custo mais baixo para o consumidor final é necessário arrumar alternativas para produzir de maneira barata.

A partir dos testes mecânicos de flexão, tração, impacto e contração realizados conforme normas regulamentadoras, conclui-se que o lote sem nenhum nucleante e o lote com 0,12% de nucleante do tipo 1+ 0,04% de Benzoato de Sódio podem chegar bem próximo à referência, apesar de apresentar uma variação no ensaio de flexão, com ajustes de injeção permitidos pela norma a rigidez do material pode chegar na especificação necessária.

Os testes de caracterização térmica mostram que todos os ensaios atenderam o mínimo de 90°C requerido pela norma no ensaio de HDT, apresentando até superioridade em torno de 10°C da norma. Quanto ao teste de DSC, os pontos de fusão apresentados são respectivamente de polipropileno, sempre em torno de 160°C, já o pico de cristalização, onde a nucleação tem impacto direto devido a formação de cristais, todos os testes apresentaram variação máxima de 4,8°C. Porventura, a redução da temperatura de cristalização pode acarretar em uma dificuldade de injeção com molde maior, entretanto, são necessários mais dados de pesquisa

para comprovar essa hipótese.

Baseando-se nos estudos realizados, foi verificado que o material sem nucleante e com 0,12% de nucleante tipo 1 e 0,04% de Benzoato de Sódio necessitam de um teste direto na aplicação final (Ex: Parachoque do automóvel, retrovisor do automóvel, cesto da lavadora entre outras) ajustando os métodos de injeção e assim aprovando a eficácia do material. A redução de custo seria de R\$405,65/tonelada ou -3,61% no item sem nucleante e de R\$78,84/tonelada ou -0,70% no item com 0,12% do nucleante tipo 1+0,04% de Benzoato de Sódio.

## Referências Bibliográficas

ABREU, A. A. **Influência de diferentes aditivos nucleantes na morfologia e nas propriedades do polipropileno moldado por injeção**, 2018. Disponível em: <https://repositorio.ufscar.br/bitstream/handle/ufscar/11094/Disserta%20c3%a7%20a3%20Andressa%20Argani%20Abreu.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em 25 de abril de 2021.

AKAY, M. **Introduction to Polymer Science and Technology**. Irlanda: Bookboon Editora. 2012, 125-248 p.

ALMADA, F.C. **Avaliação das Condições de Moldagem por Injeção nas Propriedades Mecânicas de Blendas de Reator de Polipropileno**. Dissertação (mestrado); Pós-graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul; UFRGS, Porto Alegre, 2006.

AZEREDO, A. P. **Estudo e avaliação de diferentes nucleantes na morfologia e nas propriedades de polipropileno**, p. 3, 2010. Disponível em: <https://lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/28307/000769942.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em 11 de abril de 2021.

BARBOSA, P. H. R. **Plataforma didática para atividades práticas em resistência dos materiais – ensaio de tração**. 2014. Trabalho de Conclusão de Curso – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia, Goiás, 2014. Disponível em: [http://w2.ifg.edu.br/goiania/mecanica/images/Arquivos/TCC\\_MECANICA/ata2014-02me\\_ator\\_paulo\\_plataforma\\_didatica\\_atividades\\_praticas\\_em\\_rema.pdf](http://w2.ifg.edu.br/goiania/mecanica/images/Arquivos/TCC_MECANICA/ata2014-02me_ator_paulo_plataforma_didatica_atividades_praticas_em_rema.pdf). Acesso em 20 ago. 2021.

BATALIOTTI, M. D. **Avaliação da Degradação do Polipropileno sob múltiplas extrusões com e sem antioxidante**. Londrina, 2016. Disponível em: [http://repositorio.roca.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/6184/1/LD\\_COEMA\\_2016\\_1\\_07.pdf](http://repositorio.roca.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/6184/1/LD_COEMA_2016_1_07.pdf) Acesso em: 25 mai. 2021.

CALLISTER, W. **Fundamentals of Material Science and Engineering**. 5º ed., LTC, 2019.

CANEVAROLO, S. V. **Ciência dos Polímeros**. 2º ed., São Carlos, Artliber, 2006.

CCDM/UFSCAR. São Carlos. **Portal**. Disponível em: <http://www.ccdm.ufscar.br/>. Acesso em: 20 ago. 2021.

COSTA, F. **Resistencia dos materiais e dimensionamento de estruturas para construções rurais**. 1999. Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais. Disponível em:

<<http://arquivo.ufv.br/dea/ambiagro/arquivos/resistencia.pdf>><http://arquivo.ufv.br/dea/ambiagro/arquivos/resistencia.pdf>. Acesso em: 20 ago. 2021.

FERRER-BALAS, D., *et al.* **Influence of annealing on the microstructural, tensile and fracture properties of polypropylene films.** *Polymer*, vol. 42, no. 4, 2001, pp. 1697-1705. *ScienceDirect*, <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0032386100004870>. Acesso em: 28 de abril de 2021.

GEYER, R. *et al.* **Production, use, and fate of all plastics ever made.** *Science Advances*. 19 jul. 2017.

GOMES, R. **Caracterização das propriedades mecânicas de plásticos biodegradáveis à base de amido.** *Ensaio de Tração*, Dezembro 2014, <http://repositorio.polis.ufrj.br/monografias/monopolis10012464.pdf>. Acesso: 15 de maio 2021.

HAGE, E. JR. Aspectos Históricos sobre o desenvolvimento da ciência e da tecnologia de polímeros. **Departamento de Engenharia de Materiais**, São Carlos, v. 8, n. 2, p. 6-9, abril/jun. 1998.

HOFFMAN, J. D., *et al.* **Treatise on Solid State Chemistry.** Plenum Press ed., vol. 3, New York, Hannay, N., 1976.

JACOBY, P. **Role of Nucleating & Clarifying Agents in PP.** *Nucleating Agents & Clarifiers Selection Tips for Polypropylene*, 2014, <https://polymer-additives.specialchem.com/selection-guide/nucleating-agents-selection-for-polypropylene>. Acesso em 05 de maio de 2021.

MAIER, C. and CALAFUT, T. **Polypropylene.** *New York, Plastics Design Library*, 1998.

MARK, H. F., *et al.* **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering.** 2 ed., Wiley-Blackwell, 1987.

MANO, E. B. **Polímeros como materiais de engenharia.** Disponível em: [https://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=qeuyDwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP20&dq=hist%C3%B3ria+dos+pol%C3%ADmeros&ots=6FpSnYOCKM&sig=F7zNKWTMmP3Zb8oEfer4Bvk\\_4G8#v=onepage&q&f=false](https://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=qeuyDwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP20&dq=hist%C3%B3ria+dos+pol%C3%ADmeros&ots=6FpSnYOCKM&sig=F7zNKWTMmP3Zb8oEfer4Bvk_4G8#v=onepage&q&f=false). Acesso em 21 de abril 2021.

MENYHÁRD, A., GAHLEITNER, M., VARGA, J., BERNREITNER, K., JAASKELAINEN, P., PUKÁNSZKY, B. **The influence of nucleus density on optical properties in nucleated isotactic polypropylene.** *European polymer Journal* 45 (2009) 3138-3148.

MOORE, E. **Polypropylene Handbook: Polymerization, Characterization, Properties, Processing, Applications.** Hanser Publishers, 1996.

PETROCUYO. **Polipropileno. Tecnologia Polipropileno,** 2018. Disponível em: <http://www.petrocuyo.com/br/tecnologia/polipropileno>. Acesso em 28 de abril de 2021.

PAPAZOGLU, E. S., N., S., L., Robert E.; **Optimization of nucleating forms to achieve handling ease and robustness at maximum dispersion efficiency in polypropylene.** ANTEC, 2003.

ROCHA, R. **Projeto de moldes para a fabricação de mancal de deslizamento por injeção de polímero.** Fevereiro, 2017. Disponível em: <http://repositorio.poli.ufrj.br/monografias/monopoli10019863.pdf>. Acesso em 31 de outubro de 2021.

SANTOS, A. L. **Aplicação de componentes em poliamida no sistema de refrigeração de transmissão automática em veículos pesados: estudo de caso.** 2012. Monografia - Engenharia Automotiva, Escola de Engenharia Mauá do Centro Universitário do Instituto Mauá de Tecnologia, 2012. Disponível em: <https://maua.br/files/monografias/aplicacao-de-componentes-em-poli-amida-no-sistema-de-refrigeracao-de-transmissao-automatica-em-veiculos-pesados-estudo-de-caso.pdf> >. Acesso em: 20 ago. 2021.

SILVESTRE, C., DI LORENZO, M. L.; DI PACE, E., **Crystallization of Polyolefins.** Enciclopedia. Marcel Dekker, 2000.

SOUZA, P. **O cotidiano é meio amorfo.** no. 1, 2004, p. 5. Disponível em: <http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc20/v20a04.pdf>. Acesso em: 02 Maio 2021.

SUBA, P. **The effects of nucleating/clarifying agents in polypropylene.** Mol Group, 2010.

WUNDERLICH, B. **Macromolecular Physics VII - Crystal Nucleation, Growth, Annealing.** New York, Academic Press, 1973.