

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM

Estudo do efeito de cargas minerais em compósitos poliméricos particulados em  
matriz de polipropileno

Giovani Dalpiaz

Tese para obtenção do título de Doutor em Engenharia

Porto Alegre

2006

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
Escola de Engenharia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM

Estudo do efeito de cargas minerais em compósitos poliméricos particulados em  
matriz de polipropileno

Giovani Dalpiaz  
Eng. Mecânico

Trabalho realizado no Centro de Tecnologia da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Área de concentração: Metalurgia Extrativa

Porto Alegre

2006

Esta tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Engenharia, área de concentração Metalurgia Extrativa e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Carlos Otávio Petter

Banca examinadora:

Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira – PPGEM/UFRGS

Eng. Dr. Roberto Gliese – PETROBRÁS

Prof. Dr. Rubens Muller Kautzmann – UNILASSALE/RS

Prof. Dr. Washington Aliaga - PPGEM/UFRGS

Prof. Dr. Antônio César Farias Vilela

Coordenador do PPGEM

Porto Alegre, junho de 2006.

Dedico este trabalho à minha esposa Ana

Em memória de Geraldo Dalpiaz meu pai

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço à CAPES que pelo financiamento possibilitou a execução deste trabalho.

Agradeço ao meu orientador Prof. Carlos Otávio Petter pela paciência e orientação.

Agradeço especialmente ao Prof. Luca Fambri, meu orientador na Università Degli Studi di Trento.

Agradeço também especialmente ao Prof. Carlos Hoffmann Sampaio, meu chefe imediato na UFRGS, pelo incentivo constante.

Agradeço a todos meus colegas da UFRGS, amigos e familiares, que de certa forma ajudaram neste trabalho. Em especial aos colegas Roberto, Aline, Hamilcar, Pachecão, Gerson, Isabela, Paulo, Carmem, James, Fabrício, Karime, Norton, Gelsa, Alejandra, Aliaga, entre outros. Aos estagiários Alexandre e Rodrigo (já engenheiros), Ítalo, Luciana, Marcos, Josiane, Ariane e Fernanda (também já engenheiras), e tantos outros que aqui não teria espaço para enumerar.

Finalmente, agradeço aos meus pais Therezinha Purcina Dalpiaz e Geraldo Dalpiaz por terem sempre me incentivado a continuar estudando.

## SUMÁRIO

|   |     |
|---|-----|
| Agradecimentos.....   | iii |
| Sumário.....  | iv  |
| Lista de Figuras.....   | vii |
| Lista de Tabelas .....  | xi  |
| Lista de Símbolos.....  | xii |
| Resumo.....   | xiv |
| Abstract.....   | xv  |
| Introdução Geral.....   | 1   |
| Parte I - Revisão Bibliográfica .....                             | 4   |
| I.1 Cargas Minerais .....   | 5   |
| I.1.1 Calcário.....   | 11  |
| I.1.2 Caolim.....   | 12  |
| I.1.2.1 A estrutura cristalina do caolim .....                    | 13  |
| I.1.2.2 Calcinação de caolim .....                                | 15  |
| I.1.2.3 Produção de caolim .....                                  | 17  |
| I.1.3 Talco.....  | 17  |
| I.1.4 Dióxido de titânio.....                                     | 19  |
| I.2 Matriz orgânica - Polipropileno .....                         | 21  |
| I.2.1 A cristalização de polímeros .....                          | 24  |
| I.2.2 Polimorfismo do polipropileno .....                         | 29  |
| I.2.2.1 A estrutura monoclinica ( $\alpha$ ).....                 | 30  |
| I.2.2.2 A estrutura Hexagonal ( $\beta$ ).....                    | 30  |
| I.2.2.3 A estrutura triclinica ( $\gamma$ ) .....                 | 30  |
| I.2.2.4 A estrutura esméctica ou mesofórmica .....                | 30  |
| I.2.3 Comportamento térmico do polipropileno .....                | 31  |
| I.3 Materiais compósitos particulados .....                       | 33  |
| I.3.1 Efeito das cargas na estrutura da matriz.....               | 34  |
| I.3.2 Comportamento mecânico de materiais poliméricos .....       | 35  |
| I.3.3 O modelamento do comportamento mecânico dos compósitos..... | 37  |
| I.3.3.1 Modelamento do módulo de elasticidade.....                | 38  |
| I.3.3.1.1 A Lei das misturas.....                                 | 39  |
| I.3.3.1.2 Evolução dos modelos do modulo de elasticidade.....     | 41  |
| I.3.3.2 Modelamento da resistência à tração .....                 | 45  |
| I.4 A viscoelasticidade.....                                      | 50  |
| I.4.1 Viscoelasticidade linear e não linear.....                  | 52  |
| I.4.2 Solicitação dinâmica dos materiais viscoelásticos.....      | 54  |
| I.5 Propriedades ópticas dos materiais .....                      | 58  |
| I.5.1 Refração .....  | 59  |
| I.5.2 Transmissão, reflexão e absorção.....                       | 61  |
| I.5.3 Opacidade e Translucidez .....                              | 62  |
| I.5.4 A cor de um material.....                                   | 62  |

|   |     |
|---|-----|
| I.5.4.1 Observadores padronizados.....                                      | 63  |
| I.5.4.2 Sistema CIE XYZ .....   | 63  |
| I.5.4.3 Sistema CIE L*a*b* .....  | 65  |
| I.5.5 O Branco .....  | 65  |
| I.5.5.1 Alvura TAPPI.....   | 65  |
| I.5.5.2 Brancura ASTM .....   | 66  |
| I.5.5.3 Brancura CIE.....   | 66  |
| I.5.5.4 Índice de amarelamento .....  | 67  |
| I.5.6 Modelamento do comportamento ótico.....                               | 67  |
| I.5.6.1 Modelo de Kubelka-Munk .....  | 68  |
| Parte II - Equipamentos, técnicas experimentais e materiais utilizados..... | 74  |
| II.1 Equipamentos utilizados .....  | 73  |
| II.2 Técnicas experimentais.....  | 75  |
| II.2.1 Beneficiamento e caracterização das cargas minerais .....            | 75  |
| II.2.2 Produção dos filmes.....   | 77  |
| II.2.2.1 Obtenção dos materiais compósitos na câmara de mistura.....        | 77  |
| II.2.2.2 Prensagem a quente.....  | 77  |
| II.2.2.3 Análise Espectrofotométrica.....                                   | 78  |
| II.2.3 Produção dos corpos de prova Dambell .....                           | 78  |
| II.2.4 Técnicas de análise dos materiais poliméricos .....                  | 79  |
| II.2.4.1 Ensaio de tração .....   | 79  |
| II.2.4.2 Ensaio Charpy.....   | 80  |
| II.2.4.3 Análise por DSC (análise calorimétrica diferencial) .....          | 81  |
| II.2.4.4 Ensaio DMTA.....   | 85  |
| II.3 Materiais utilizados.....  | 86  |
| II.3.1 Matriz orgânica - Polipropileno .....                                | 86  |
| II.3.2 Cargas minerais.....   | 87  |
| Parte III - Resultados Experimentais e Discussão.....                       | 92  |
| III.1 Análise microestrutural- morfologia .....                             | 93  |
| III.1.1 Estudo da Nucleação .....   | 94  |
| III.1.2 Estudo da cristalinidade - cinética.....                            | 98  |
| III.1.3 Análise da microestrutura dos filmes .....                          | 101 |
| III.1.4 Conclusões Parciais .....   | 103 |
| III.2 Propriedades Mecânicas .....  | 104 |
| III.2.1 Módulo de elasticidade.....   | 104 |
| III.2.2 Resistência à tração .....  | 109 |
| III.2.2.1 Influencia da granulometria da carga .....                        | 116 |
| III.2.3 Ensaio de impacto - charpy.....                                     | 118 |
| III.2.4 Conclusões Parciais .....   | 123 |
| III.3 Estudo do torque do polímero fundido .....                            | 125 |
| III.3.1 Conclusões Parciais .....   | 128 |
| III.4 Análise dinámico mecânica - DMTA.....                                 | 129 |
| III.4.1 Polímeros.....  | 130 |
| III.4.2 Compósitos com Calcário.....  | 130 |
| III.4.3 Compósitos com Talco .....  | 136 |
| III.4.4 Análise do parâmetro S .....  | 139 |
| III.4.5 Conclusões Parciais .....   | 142 |
| III.5 Estudo do comportamento óptico de compósitos poliméricos .....        | 144 |
| III.5.1 Análise da alvura .....   | 146 |
| III.5.2 Análise da razão de contraste .....                                 | 148 |
| III.5.3 Problemática operacional no modelamento do $R_{\infty}$ .....       | 152 |

|  |     |
|--|-----|
| III.5.4 Modelamento do $R_{\infty}$ de filmes de polipropileno carregados com rutilo ..... | 154 |
| III.5.5 Conclusões parciais .....  | 159 |
| IV Conclusões Gerais .....   | 161 |
| V Referências bibliográficas .....   | 163 |
| VI Anexos.....   | 171 |



## LISTA DE FIGURAS

|  |    |
|--|----|
| Figura 1: Módulo de elasticidade à flexão em função da fração volumétrica de carga para (□) carbonato de cálcio, (Δ) talco e (○) fibra de vidro.....   | 6  |
| Figura 2: Principais formas das partículas: (a) esféricas; (b) granulares; (c) lamelares e (d) fibrilares ou aciculares.....   | 8  |
| Figura 3: Calcário M10 - 2000 vezes.....   | 12 |
| Figura 4: Representação da caolinita.....  | 14 |
| Figura 5: Camadas elementares de uma argila genérica.....  | 14 |
| Figura 6: Plaquetas hexagonais de caolim.....  | 15 |
| Figura 7: Caolim Proto A - 60.000 vezes.....   | 15 |
| Figura 8: Transformações da caolinita em função da temperatura.....  | 16 |
| Figura 9: Talco TF - 5.000 vezes.....  | 19 |
| Figura 10: Rutilo - 40.000 vezes.....  | 20 |
| Figura 11 Unidade estrutural do Polipropileno.....   | 21 |
| Figura 12: Configurações estereoespecíficas do polipropileno.....  | 22 |
| Figura 13: Propeno e reação de polimerização.....  | 23 |
| Figura 14: Estrutura esferulítica.....   | 26 |
| Figura 15: Efeito da cristalinidade da matriz na resistência à tração de compósitos PP/CaCO <sub>3</sub> .....   | 28 |
| Figura 16: Mudanças no pico de cristalização(○) e na cristalinidade (Δ) para compósitos de PP com Talco.....   | 28 |
| Figura 17: Célula unitária genérica.....   | 29 |
| Figura 18: Difratoograma das diversas estruturas cristalinas do PP.....  | 31 |
| Figura 19: Picos de cristalização para compósitos de polipropileno com 20% em volume de cargas de diferentes áreas superficiais: (a) sem carga, (b) 2,2 m <sup>2</sup> /g, (c) 5,0 m <sup>2</sup> /g (d) 16,5 m <sup>2</sup> /g..... | 35 |
| Figura 20: Comportamento em tração de um polímero semicristalino.....  | 36 |
| Figura 21: Caso de isodeformação.....  | 40 |
| Figura 22: Caso de isotensão.....  | 41 |
| Figura 23: Efeito da granulometria da carga na resistência a tração do compósito: (○) 0,01 μm (Δ) 0,08 μm (□) 3,3 μm (▽) 58,0 μm.....  | 46 |
| Figura 24: Comparação entre os três modelos para o módulo de elasticidade.....   | 48 |
| Figura 25: Modelo de semi-empírico de Nicolais e Narkis para diferentes parâmetros.....  | 48 |
| Figura 26: Comparação entre os parâmetros B do modelo de Pukanszki para a resistência a tração - $\sigma_y$ .....  | 49 |
| Figura 27: Solicitação quase estática mostrando o caso de esforço constante (a) e o caso de deformação constante (b).....  | 51 |
| Figura 28: Solicitação senoidal representada pelas curvas de tensão e deformação mostrando o ângulo de defasagem $\delta$ entre essas duas grandezas.....  | 51 |
| Figura 29: Comportamento viscoelástico linear. Ensaio de Creep. Curva de tensão  |    |

|  |     |
|--|-----|
| constante, resposta de deformação e relação linear entre tensão e deformação .....   | 53  |
| Figura 30: Comportamento viscoelástico linear. Ensaio de Relaxação. Curva de deformação constante, resposta de tensão e relação linear entre tensão e deformação ....                                  | 53  |
| Figura 31: Comportamento viscoelástico não linear. Ensaio de Creep .....   | 53  |
| Figura 32: Comportamento viscoelástico não linear. Ensaio de Relaxação .....   | 54  |
| Figura 33: Representação do módulo $E'$ , $E''$ , $E^*$ e $\tan \delta$ .....  | 57  |
| Figura 34: Exemplo de um raio luminoso dentro de uma partícula de caulinita .....  | 59  |
| Figura 35: Funções trístimulus. - $\geq$ - Observador 2°; - $\bullet$ - Observador 10° .....   | 63  |
| Figura 36: Comportamento da radiação refletida de acordo com a rugosidade da superfície  | 67  |
| Figura 37: Geometria considerada no modelo de Kubelka-Munk .....   | 68  |
| Figura 38: Variação do valor de $F(R)$ com a concentração de contaminante .....  | 71  |
| Figura 39: Pastilha de material pulverizado prensado no anel .....   | 77  |
| Figura 40: Corpos de prova Dambell .....   | 79  |
| Figura 41: Ilustração do módulo de elasticidade do material .....  | 80  |
| Figura 42: Ilustração do ensaio charpy .....   | 81  |
| Figura 43: Programa de aquecimento e resfriamento utilizado neste trabalho .....   | 82  |
| Figura 44: Porção do corpo de prova usada para o ensaio DSC .....  | 83  |
| Figura 45: Curva típica DSC de um polipropileno .....  | 83  |
| Figura 46: Representação da entalpia de cristalização( $H_c$ ), temperatura de cristalização( $T_c$ ), Temperatura de onset( $T_o$ ), temperatura de fusão( $T_m$ ), entalpia de fusão ( $H_f$ ) ..... | 84  |
| Figura 47: Exemplo medido de variação de $E'$ , $E''$ e $\tan \delta$ com a temperatura de um polipropileno isotático .....  | 85  |
| Figura 48: Difratoograma do caulim de Pantano Grande/RS mostrando o pico da caulinita ....   | 89  |
| Figura 49: Difratoograma do meta caulim de Pantano Grande/RS mostrando a ausência de picos evidenciando a estrutura amorfa .....   | 90  |
| Figura 50: Comparação entre os dois polímeros usados neste trabalho, mostrando a transição na fusão dos dois polímeros .....   | 93  |
| Figura 51: Comparação entre os dois polímeros usados neste trabalho, mostrando a transição na cristalização dos dois polímeros .....   | 94  |
| Figura 52: Temperatura de cristalização em função do percentual em peso de carga mineral   | 95  |
| Figura 53: Temperatura de cristalização em função do percentual em peso de carga mineral   | 96  |
| Figura 54: Temperatura de onset em função do percentual em peso de carga mineral .....   | 96  |
| Figura 55: Temperatura de cristalização dos compósitos obtidos com os talcos TF e TG em função da quantidade de carga .....  | 97  |
| Figura 56: Temperatura de cristalização dos compósitos obtidos na forma de filmes com as cargas Caolim PA, metacaolim PA e calcário M10 em função da quantidade de carga ..                            | 97  |
| Figura 57: Percentual de cristalinidade dos compósitos obtidos com os calcários 700, M10, F e G em função da quantidade de carga .....   | 99  |
| Figura 58: Percentual de cristalinidade dos compósitos obtidos com diversas cargas em função da quantidade de carga .....  | 99  |
| Figura 59: Percentual de cristalinidade dos compósitos obtidos com os talcos TF e TG em função da quantidade de carga .....  | 100 |
| Figura 60: Temperatura de cristalização em função do percent. em peso de carga mineral ..  | 100 |
| Figura 61: Percentual de cristalinidade dos compósitos obtidos com os calcários calcíticos M e Mac em função da quantidade de carga .....  | 101 |
| Figura 62: Percentuais de cristalização dos filmes .....   | 102 |
| Figura 63: Temperaturas de cristalização dos filmes .....  | 103 |
| Figura 64: Módulo de elasticidade de corpos de prova H503+calcário .....   | 105 |
| Figura 65: Módulo de elasticidade de corpos de prova PPApryl+calcário .....  | 106 |
| Figura 66: Módulo de elasticidade de corpos de prova H503+caolim e H503+meta caolim  | 107 |
| Figura 67: Módulo de elasticidade obtidos para o H503+ talco .....   | 108 |

|  |     |
|--|-----|
| Figura 68: Módulo de elasticidade de corpos de prova na forma de filmes .....  | 109 |
| Figura 69: Resistência à tração de compósitos com calcário G, F, M10 e 700 .....   | 110 |
| Figura 70: Comparação entre o modelo de Pukanszky e os valores experimentais obtidos para compósitos com calcário .....                                      | 111 |
| Figura 71: Resistência à tração de compósitos com calcário calcítico .....   | 112 |
| Figura 72: Resistência à tração de compósitos com calcário calcítico + polímero Appryl .....   | 113 |
| Figura 73: Resistência à tração de compósitos com talcos .....   | 114 |
| Figura 74: Comparação do modelo de Pukanszky com os dados experimentais para compósitos com talcos .....   | 114 |
| Figura 75: Resistência à tração de compósitos com caolim e metacaolim .....  | 115 |
| Figura 76: Resistência à tração de compósitos na forma de filmes .....   | 116 |
| Figura 77: Resistência à tração em função da granulometria e condições de extrusão .....   | 118 |
| Figura 78: Resistência ao choque em função da fração mássica de carga .....  | 119 |
| Figura 79: Resistência ao choque em função da granulometria .....  | 121 |
| Figura 80: Resistência ao choque de compósitos com talco em função da quantidade e granulometria da carga .....  | 122 |
| Figura 81: Comportamento de compósitos carregados com 15% em massa, com diferentes cargas - carbonato, caolim e talco .....                                  | 125 |
| Figura 82: Curvas de torque para o caso compósitos com caolim carregados com 6% em massa de carga .....  | 126 |
| Figura 83: Curvas de torque obtidas para o caso de compósitos carregados com 10% em massa de carga .....   | 127 |
| Figura 84: Curva de tan delta versus temperatura para os dois polímeros estudados .....  | 130 |
| Figura 85: Módulo elástico dissipativo em função da temperatura de compósitos com calcário calcítico M10 em PP em 0, 10(M1010), 20(M1020)e 30%(M1030) .....  | 131 |
| Figura 86: Módulo elástico conservativo em função da temperatura de compósitos com calcário calcítico M10 em PP em 0, 10(M1010), 20(M1020)e 30%(M1030) ..... | 132 |
| Figura 87: Tan delta de compósitos com calcário calcítico M10 em PP em 0, 10(M1010), 20(M1020)e 30%(M1030) .....   | 132 |
| Figura 88: Tan delta de compósitos com calcário calcítico M, Gr, Fi e Mac em PP a 30% .....  | 133 |
| Figura 89: Módulo elástico conservativo em função da temperatura de compósitos com calcário calcítico M e Mac em PP Appryl 3400 a 0, 15e 30% .....           | 134 |
| Figura 90: Módulo elástico dissipativo em função da temperatura de compósitos com calcário calcítico M e Mac em PP Appryl 3400 a 0, 15e 30% .....            | 134 |
| Figura 91: Tan delta em função da temperatura de compósitos com calcário calcítico M e Mac em PP Appryl 3400 a 0, 15e 30% .....                              | 135 |
| Figura 92: Deformação dinâmica de compósitos com calcário dolomítico da região de Pantano Grande .....   | 135 |
| Figura 93: Efeito do Talco TG no módulo elástico dissipativo do polipropileno .....  | 136 |
| Figura 94: Módulo elástico dissipativo em função da temperatura de compósitos com talco TF em PP em 0, 10, 20 e 30% .....                                    | 137 |
| Figura 95: Módulo elástico conservativo em função da temperatura de compósitos com talco TF em PP em 0, 10, 20 e 30% .....                                   | 137 |
| Figura 96: Módulo elástico conservativo em função da temperatura de compósitos com talco TF em PP em 0,10,20 e 30% .....                                     | 138 |
| Figura 97: Tangente $\delta$ em função da temperatura de compósitos com talco TG em PP a 0, 10, 20 e 30% .....   | 138 |
| Figura 98: Tangente $\delta$ em função da temperatura de compósitos com talco TF em PP a 0, 10, 20 e 30% .....   | 139 |
| Figura 99: Efeito da freqüência no valor do módulo de elasticidade conservativo a 26°C....   | 142 |
| Figura 100: Alvura das cargas minerais medidas em pastilha .....   | 146 |

|  |     |
|--|-----|
| Figura 101: Razão de contraste dos filmes de PP+TiO <sub>2</sub> para diversos percentuais de TiO <sub>2</sub> ..  | 149 |
| Figura 102: Razão de contraste dos filmes de PP+Proto A.....   | 150 |
| Figura 103: Razão de contraste dos filmes de PP+M10.....   | 150 |
| Figura 104: Razão de contraste dos filmes de PP+Proto A 800°C .....  | 151 |
| Figura 105: Razão de contraste dos filmes de PP+Proto A 1050°C .....   | 151 |
| Figura 106: Espectros de reflectância de filmes de espessura finita, modelados e calculados, com diferentes percentuais de carga M10 obtidos na cabeça de mistura Haak seguido de prensagem a quente.....              | 152 |
| Figura 107: Espectros de reflectância de filmes de espessura finita com diferentes percentuais de carga M10 modelados e calculados.....  | 154 |
| Figura 108: Espectro de reflectância (R) de filmes de espessura finita com diferentes percentuais de carga (0,5%, 1% e 1,5%), medidos sobre um substrato branco de reflectância R <sub>g</sub> (substrato branco)..... | 155 |
| Figura 109: Espectro de reflectância (R <sub>o</sub> ) de um filme de espessura finita com diferentes percentuais de carga medidos sobre um substrato preto (R <sub>g</sub> = 0).....                                  | 156 |
| Figura 110: Espectro de reflectância de um meio de espessura infinita (R <sub>∞</sub> ), calculado a partir de R, R <sub>o</sub> e R <sub>g</sub> .....  | 157 |
| Figura 111: Comparação entre R <sub>∞</sub> , para 1% de TiO <sub>2</sub> , de um filme translúcido e de um filme opaco .....  | 158 |
| Figura 112: Espectros de reflectância de filmes de espessura finita com diferentes percentuais de carga .....  | 159 |

## LISTA DE TABELAS

|  |     |
|--|-----|
| Tabela 1: Critério de classificação dos calcários.....                                   | 11  |
| Tabela 2: Algumas propriedades do polipropileno isotático, sindiotático e atático.....   | 23  |
| Tabela 3: Valores de índice de refração de alguns materiais cerâmicos e poliméricos..... | 60  |
| Tabela 4: Valores de índice de refração de alguns minerais .....                         | 61  |
| Tabela 5: Valores de ponderação da alvura TAPPI.....                                     | 66  |
| Tabela 6: Propriedades do PP H503 .....  | 86  |
| Tabela 7: Propriedades do PP Appryl 3400 MA 1 .....                                      | 87  |
| Tabela 8: Granulometria dos calcários utilizados .....                                   | 87  |
| Tabela 9: Granulometria dos Talcos utilizados .....                                      | 88  |
| Tabela 10: Granulometria dos caolins utilizados .....                                    | 89  |
| Tabela 11: Densidades teóricas dos materiais .....                                       | 90  |
| Tabela 12: Filmes analisados por DSC .....   | 102 |
| Tabela 13: Parâmetros de extrusão usados .....   | 117 |
| Tabela 14: Valores de S calculados a partir de compósitos do Grupo 1 .....               | 140 |
| Tabela 15: Valores de S calculados a partir de compósitos do Grupo 2 .....               | 141 |
| Tabela 16: Valores de S calculados a partir de compósitos do Grupo 3 .....               | 141 |
| Tabela 17: Alvuras Obtidas para os Filmes com Base no $R_{\infty}$ .....                 | 147 |

## LISTA DE SÍMBOLOS

|                            |   |
|----------------------------|---|
| $D_{50}$                   | Diâmetro em que 50% da massa da amostra é igual ou superior |
| PP                         | Polipropileno   |
| PVC                        | Poli(Cloreto de Vinila)                                     |
| $T_g$                      | Temperatura de transição vítrea                             |
| $T_m$                      | Temperatura de fusão  |
| $M_n$                      | Peso molecular médio  |
| $M_w$                      | Peso molecular ponderal                                     |
| a, b e c                   | Parâmetros de rede  |
| $\alpha, \beta$ e $\gamma$ | Ângulos entre eixos na célula unitária                      |
| $\alpha'$                  | Estrutura monoclínica do PP                                 |
| $\beta'$                   | Estrutura hexagonal do PP                                   |
| $\gamma'$                  | Estrutura triclínica do PP                                  |
| $S_m$                      | Estrutura esmética do PP                                    |
| $\rho$                     | Densidade – g/cm <sup>3</sup>                               |
| E                          | Módulo de elasticidade                                      |
| SI                         | Sistema internacional de unidades                           |
| MPa                        | Mega Pascal   |
| $E_c$                      | Módulo de elasticidade do compósito                         |
| $E_m$                      | Módulo de elasticidade da matriz                            |
| $E_f$                      | Módulo de elasticidade da fibra/carga                       |
| $V_f$                      | Volume da fibra/carga                                       |
| $\epsilon_c$               | Deformação no compósito                                     |
| $\epsilon_m$               | Deformação no compósito                                     |
| $\epsilon_f$               | Deformação no compósito                                     |
| $\sigma_c$                 | Tensão no compósito   |
| $\sigma_m$                 | Tensão na matriz  |
| $\sigma_f$                 | Tensão na fibra/carga                                       |
| $\eta_m$                   | Viscosidade do meio líquido                                 |
| $\eta_c$                   | Viscosidade do meio líquido                                 |

|                              |   |
|------------------------------|---|
| $\phi_f$                     | Fração volumétrica de carga                                     |
| $\nu_m$                      | Coefficiente de Poisson da matriz                               |
| $A_f$                        | Área superficial da carga                                       |
| $\rho_f$                     | Densidade da carga  |
| $d$                          | Espessura da interfase  |
| $\sigma_i$                   | Resistência a tração da interfase                               |
| $\varepsilon$                | Deformação específica   |
| $\delta$                     | Ângulo de defasagem   |
| $D$                          | Relaxação a creep   |
| $E'$                         | Módulo de elasticidade conservativo                             |
| $E''$                        | Módulo de elasticidade dissipativo                              |
| $\tan$                       | Tangente do ângulo  |
| K-M                          | Kubelka-Munk  |
| $n$                          | índice de refração  |
| $A$                          | Alvura ASTM   |
| $c$                          | Concentração mássica  |
| $I$                          | Intensidade luminosa do iluminante                              |
| $K$                          | Coefficiente de absorção do modelo de Kubelka-Munk              |
| $L^*, a^* e b^*$             | Coordenadas no sistema CIE $L^*a^*b^*$                          |
| $n$                          | Índice de refração, parte real                                  |
| $R$                          | Reflectância  |
| $R_\infty$                   | Reflectância de uma camada de espessura infinita de um material |
| $R_c$                        | Reflectância corrigida  |
| $R_g$                        | Reflectância do substrato                                       |
| $S$                          | Coefficiente de espalhamento do modelo de Kubelka-Munk          |
| $W$                          | Brancura CIE  |
| $WI_{E313}$                  | Brancura ASTM   |
| $x, y e z$                   | Coordenadas reduzidas no sistema CIE XYZ 1931                   |
| $X, Y e Z$                   | Valores tristímulus do sistema CIE XYZ 1931                     |
| $x_0, y_0 e z_0$             | Coordenadas reduzidas do branco padrão no sistema CIE XYZ 1931  |
| $X_0, Y_0 e Z_0$             | Valores tristímulus do branco padrão no sistema CIE XYZ 1931    |
| $\bar{x}, \bar{y} e \bar{z}$ | Funções tristímulus do sistema CIE XYZ 1931                     |
| $YI$                         | Índice de amarelamento ASTM                                     |
| $\Delta E_{ab}^*$            | Diferença de cor no sistema CIE $L^*a^*b^*$                     |
| $\lambda$                    | Comprimento de onda   |

## RESUMO

O Brasil movimenta quantidades significativas de cargas minerais, porém o beneficiamento e a otimização das propriedades dessas cargas para a aplicação em polímeros ainda deve ser estudado. Definir as características e os ensaios importantes em função da aplicação da carga são bastante relevantes tanto para prever como para melhorar o desempenho do material. O objetivo do trabalho foi o de avaliar o efeito de diversas cargas minerais, calcário, caulim e talco, nas propriedades termomecânica e colorimétrica de compósitos particulados de polipropileno. No caso da resposta colorimétrica, utilizou-se o modelo de Kubelka-Munk para filmes plásticos translúcidos. Além das três cargas minerais citadas e especificamente para a avaliação do comportamento ótico dos compósitos foi também estudado o rutilo -  $\text{TiO}_2$  - comercial, pela sua ampla aplicação. Inicialmente foram beneficiadas e caracterizadas as cargas minerais. Essas cargas foram incorporadas em dois polipropilenos usando uma extrusora de duplo parafuso semi industrial e uma injetora industrial. Em alguns casos, para fazer a mistura, usou-se um misturador Haak. Para a obtenção dos resultados foram feitos, principalmente, ensaios de Tração, análise DSC, análise DMTA, análise colorimétrica e microscopia eletrônica de varredura. Os resultados alcançados demonstram o efeito de cada carga mineral estudada em compósitos particulados de polipropileno quantificando e buscando explicações para os fenômenos ocorridos. Quanto ao modelamento das propriedades óticas, os resultados foram bastante satisfatórios para a previsão do espectro de reflectância dos materiais.



## ABSTRACT

Brazil produces and markets significant quantities of mineral fillers. Notwithstanding, a lot must be studied on the improvement and the optimization of filler's properties for the application in polymers. It is very relevant to define the important characteristics and assays, as a function of the filler's application, when one tries to foresee or to improve the material's performance characteristics. The objective of this work was to evaluate the effect of different mineral fillers (limestone, kaolin and talc) in the thermo mechanical and colorimetric properties of polypropylene particulate composites. To evaluate the colorimetric behavior, the Kubelka-Munk model for translucent plastic films was used. In addition to the three already mentioned minerals, widely applied commercial rutile – TiO<sub>2</sub> – was also picked up for optical studies. Mineral fillers were initially prepared and characterized and then incorporated into two polypropylene samples, using a semi-industrial double-screw extruder and an industrial injector. In some cases, a Haak mixer was also used. Experimental essays included traction essays, DSC analysis, DMTA analysis, colorimetric analysis and scanning electron microscopy. The obtained results showed the effect of each mineral filler studied on the polypropylene particulate composites. The phenomena were quantified and explanations were proposed. Results have also been satisfactory in the forecasting of the material's reflectance spectra.

## 1 INTRODUÇÃO GERAL

O tema escolhido para o desenvolvimento desta tese de doutorado nasceu do interesse de se criar uma estreita relação entre as áreas de beneficiamento mineral e de materiais poliméricos. Para a obtenção de compósitos particulados com matriz polimérica são necessários, obviamente, as cargas minerais e os polímeros. Porém, notou-se que o conhecimento das cargas minerais, do ponto de vista da engenharia de minas, não são suficientemente disseminados entre os fabricantes e até mesmo entre os pesquisadores de materiais compósitos. O estudo de cargas minerais objetivando seu uso em materiais poliméricos ainda requer intensos estudos devido ao importante papel dessas cargas dentro do compósito. Neste trabalho espera-se contribuir para o entendimento do efeito das cargas minerais na resposta termomecânica e ótica de compósitos particulados.

Este trabalho de tese foi feito principalmente no **Laboratório de Processamento Mineral** do Centro de Tecnologia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul e no *Laboratorio Polimeri e Compositi - Dipartimento di Ingegneria dei Materiali e Tecnologie Industriali - Università degli Studi di Trento – Italia*. Parte dos ensaios foram realizados no *Centre des Matériaux de Grande Diffusion (CMGD) de l'Ecole des Mines d'Alès* e no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. A diversidade de laboratórios usados para a realização do trabalho se deu principalmente pela abrangência do trabalho, que envolveu estudos que passaram por coleta do minério na jazida, beneficiamento, incorporação na matriz orgânica e caracterização do compósito resultante.

Minerais industriais podem ser definidos como materiais sólidos, de origem geológica, extraídos da crosta terrestre, que não sejam nem metálicos, nem combustíveis e nem líquidos. Portanto, estão excluídos os minérios metálicos tradicionais, bem como o carvão, o petróleo e a água. Este trabalho ocupou-se em estudar a influência de três minerais industriais - calcário, caulim e talco - em compósitos de polipropileno. Por convenção, os minerais industriais foram chamados de cargas minerais, nomenclatura esta mais usual para a área de materiais poliméricos. Foram estudadas propriedades mecânicas, térmicas, ópticas e dinâmico mecânicas dos compósitos produzidos. Especificamente para a avaliação do comportamento ótico dos

compósitos, também foi estudado, além das cargas citadas, o rutilo ( $\text{TiO}_2$ ) comercial, pela sua ampla aplicação. Nesta fase do trabalho se buscou aprofundar o conhecimento da influência dos minerais industriais no comportamento ótico, em termos de opacidade e do espectro de reflectância do compósito. Foi testada a teoria dos dois fluxos, também conhecida como teoria de Kubelka-Munk, no modelamento do comportamento ótico do material.

Observou-se que em grandes empresas da área de compósitos o controle de qualidade das cargas é realizado de forma bastante limitada e por isso alguns ensaios que deveriam ser realizados não o são.

O Brasil movimenta quantidades significativas de cargas minerais, mas o estado do Rio Grande do Sul é um produtor de minerais industriais com baixo valor agregado, principalmente o calcário dolomítico. Este material é amplamente usado como corretor de solo para o mercado agrícola. Procurou-se inicialmente a viabilidade técnica do uso do calcário dolomítico da região de Caçapava do Sul/RS como carga em polipropileno. Esta parte do estudo foi conduzida de maneira a comparar o calcário dolomítico ao calcário calcítico comercial.

Os caulins são produzidos com valor agregado mais alto, comparativamente ao calcário. Entretanto, as empresas produzem minérios de alta qualidade para um tipo de aplicação, mas não exploram mercados potenciais em outras áreas. O Brasil, que possui as maiores e melhores reservas de caulim para papel, é um exemplo típico desta situação. As jazidas do país são utilizadas para fornecer caulim para "coating" de papel e os outros usos são timidamente investigados. Não raro, os minerais industriais são importados, mesmo contando com similar nacional potencialmente utilizável, aumentando o déficit da balança de pagamentos de bens minerais. Isto resulta em maior custo de produção que é repassado ao consumidor final. Portanto, num segundo momento procurou-se encontrar uma alternativa ao uso do talco como carga reforçadora do compósito. Para tanto produziu-se o meta-caulim (caulim parcialmente calcinado) a partir de diversos caulins. Estes materiais foram incorporados em polipropileno e a seguir os estudos de caracterização foram conduzidos. Foram estudados caulins amazônicos, referência em nível mundial para uso na indústria do papel e caulins da região de Pântano Grande/RS, devido à possibilidade de redução de frete para as empresas locais produtoras de compósitos. A idéia

nesta etapa do trabalho foi de encontrar cargas minerais compatíveis com compósitos de polipropileno e que existissem em abundância no estado do Rio Grande do Sul.

Escolheu-se como matriz orgânico o polipropileno, por ser um polímero termoplástico que atualmente possui inúmeras aplicações. Ele é um dos mais importantes termoplásticos utilizados comercialmente por ser um plástico abundante e barato. Um dos motivos desta ampla aplicação se dá devido à possibilidade de modificação de suas propriedades em função de cada aplicação específica, sendo que uma das maneiras de ponderar as propriedades do polipropileno é adicionando cargas minerais.

# Parte I

## REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo é apresentada uma revisão bibliográfica sobre assuntos relacionados a este trabalho. Os assuntos são organizados de forma a dar ao leitor subsídios para uma melhor compreensão do trabalho experimental e indicadas referências bibliográficas para que, se for o caso, o leitor possa se aprofundar em tópicos de seu interesse. Neste trabalho, realizado principalmente em um laboratório com vocação para a engenharia de minas, procurou-se também desenvolver temas que agregassem conhecimento geral ao leitor, principalmente, se este não tiver formação na área de materiais poliméricos. Quanto à estruturação desta revisão, esta foi entendida como apropriada para o entendimento do estudo de compósitos particulados de matriz orgânica de polipropileno. Devido à ênfase do estudo, inicialmente, foram tratados assuntos que se relacionam as cargas minerais, a seguir, assuntos relacionados à matriz orgânica. Num terceiro momento estudaram-se os compósitos e as propriedades relevantes destes materiais e, por fim, devido à relevância e inovação, as propriedades óticas dos materiais e seu modelamento.

## I.1 - Cargas minerais

As cargas mais utilizadas em compósitos de PP são o Talco e o carbonato de cálcio calcítico -  $\text{CaCO}_3$ , porém um grande número de outras cargas ou reforçadores são também mencionados. Como outras cargas ou reforçadores pode-se citar a mica; a fibra de vidro, curta ou longa; o hidróxido de magnésio; a celulose; a wolastonita; a gipsita; o negro de fumo; as argilas; os pós-metálicos (alumínio, ferro ou níquel); as fibras de aço; o carbetto de silício; além de diversos retardantes de chama. (Ferrigno, 1987)

A composição química e especialmente a pureza da carga têm um efeito direto e indireto nas possibilidades de aplicação e de desempenho da carga. A presença de metais na carga pode diminuir a estabilidade do PP, além de causar efeitos óbvios na pigmentação. A alta pureza do  $\text{CaCO}_3$  tem grandes vantagens na alvura final do compósito, assim como as baixas alvuras do talco limitam seu uso em algumas aplicações. A composição química da superfície da carga tem efeito na nucleação do cristal polimérico. Em muitas aplicações, a superfície da carga é modificada, sendo que a acidez da superfície é crucial no tratamento com silanos. A dureza da partícula tem um importante efeito no desgaste dos equipamentos de processamento. Porém, a dureza não é a única responsável pelo desgaste, são importantes também, a viscosidade e a velocidade de processamento do compósito, o tamanho e a forma das partículas e a composição química. (Albano et al., 2000)

Os dados encontrados na literatura são bastante contraditórios em relação às propriedades mecânicas induzidas pelas cargas nos materiais compósitos poliméricos. De um modo geral a resistência mecânica e, em alguns casos, o módulo de elasticidade aumentam, sendo que a deformabilidade e a tenacidade diminuem com a redução do tamanho de partícula. O conhecimento da distribuição granulométrica das partículas é de vital importância, pois partículas maiores aumentam a resistência a abrasão, mas por outro lado tem efeitos adversos na deformabilidade e falha do material. A concentração de tensões no compósito aumenta com o aumento do tamanho da carga. A fração fina da distribuição granulométrica é igualmente importante, já que a tendência à aglomeração da carga aumenta com a redução do tamanho de partícula. Esta possível aglomeração, que se tornam sítios de iniciação de trincas, pode reduzir a rigidez e, principalmente, a tenacidade. Já a forma da partícula é também um parâmetro

importante em relação às propriedades mecânicas, por exemplo, o efeito de reforço aumenta com o aumento da anisotropia - fator de forma - da partícula, como se pode ver na figura 1. (Pukanszky, 1994)

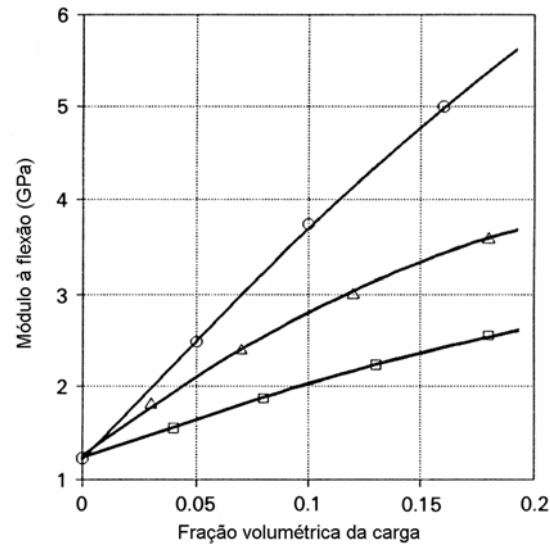


Figura 1- Módulo de elasticidade à flexão em função da fração volumétrica de carga para (□) carbonato de cálcio, (Δ) talco e (○)fibra de vidro.

Em alguns casos as cargas são adicionadas ao PP para desenvolver propriedades funcionais não anteriormente presentes no material. As mais importantes são as cargas retardantes de chama e as condutoras elétricas. Estas cargas funcionais também exercem as mesmas características mecânicas que as cargas usuais, por isso os mesmos fatores devem ser observados. A completa caracterização da carga é essencial para que o compósito forneça propriedades em geral satisfatórias. (Pukanszky, 1990)

Em compósitos particulados, a estrutura dos compósitos é determinada pelas propriedades dos seus componentes, especialmente a anisotropia das partículas, assim como a técnica e as condições de processamento. Os mais importantes fatores que afetam a estrutura do compósito são a agregação, o gradiente de composição ao longo do componente - segregação de partículas - e a orientação das partículas anisotrópicas. Controlar estes três aspectos significa controlar a qualidade do material. (Mareri, 1998)

A interação entre as partículas - agregação - é um dos principais fatores a serem observados durante o processamento do compósito. A interação partícula/partícula resulta em distribuição não homogênea da carga, problemas no processamento, problemas na aparência e redução nas propriedades mecânicas. Os dois principais fatores que determinam a agregação das partículas são o tamanho de partícula e a energia livre superficial. A força de adesão aumenta com a redução do tamanho de partícula. O efeito da agregação nas características do compósito será sempre de piorar suas propriedades, principalmente na resistência ao impacto. Normalmente a energia superficial das partículas de  $\text{CaCO}_3$  pode ser reduzida com tratamento com ácido esteárico, reduzindo assim a agregação, mas, por outro lado, perdendo resistência mecânica devido à redução da adesão polímero/carga. Já a interação entre o PP e as cargas se dá por forças secundárias, forças de Van der Waals. (Ferrigno, 1987; Sahnoune, 1998)

Normalmente as cargas minerais são produzidas com controle de tamanho e geometria. Podem ser classificadas como bidimensionais, como o talco e a mica e tridimensionais como o calcário e o caolim. As cargas bidimensionais tendem a formar compósitos com alto grau de anisotropia, pela possível orientação das cargas no sentido do fluxo do polímero fundido. Quanto menor for o tamanho da partícula, maior será a área superficial da carga e, conseqüentemente, a quantidade de interfaces polímero/carga também aumenta. Espera-se uma melhora nas propriedades mecânicas com o aumento desses pontos de adesão. Por outro lado quanto maior a área superficial da carga maior será a dificuldade de dispersão na matriz ou o controle da viscosidade no processamento. (Pukanszky, 1994; Rabello, 2000)

As cargas minerais, em relação a sua forma, se dividem em quatro categorias, ilustradas na figura 2:

- Partículas esféricas;
- partículas granulares (cubos, paralelepípedos, forma irregular);
- partículas lamelares (plaquetas, lamelas);
- partículas fibrilares ou aciculares (fibras, bastonetes).



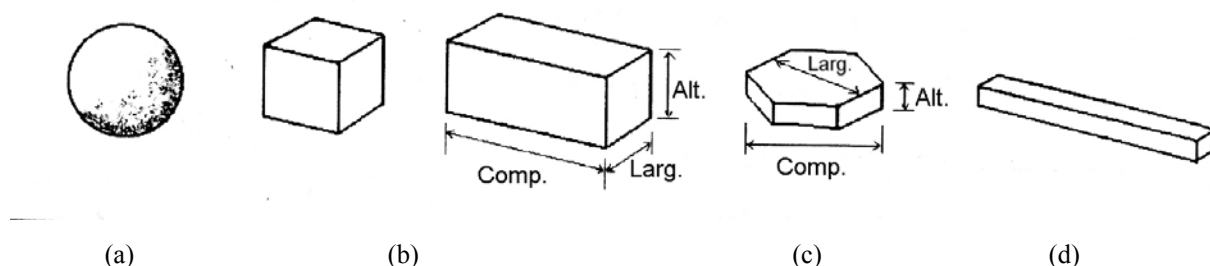


Figura 2- Principais formas das partículas: (a) esféricas; (b) granulares; (c) lamelares e (d) fibrilares ou aciculares.

O critério mais usado para definir a forma das partículas é o fator de forma. Uma forma de definir o fator de forma é a relação entre a maior e a menor dimensão da partícula. Por exemplo, no caso de fibras, o fator de forma seria a relação comprimento/diâmetro da fibra. Para plaquetas, seria a relação comprimento/espessura das as lamelas. Obviamente, para esferas, o fator de forma seria o menor possível e igual a 1. Compósitos carregados com partículas esféricas são isotrópicos, ou seja, as propriedades mecânicas independem da direção da solicitação. Já para compósitos carregados com partículas lamelares ou fibrilares, as propriedades mecânicas dependem da direção da solicitação e por isso o material é dito anisotrópico. (Moore, 1996; Murphy, 2001)

No caso de partículas esféricas, como as esferas de vidro, ou quase esféricas, como o carbonato de cálcio, o tamanho da partícula é definido pelo diâmetro. No caso de partículas lamelares ou fibrilares, como o caolim e o talco, é necessário estabelecer critérios de cálculo do diâmetro equivalente. Um dos critérios, bastante usado, é estabelecer o diâmetro equivalente a uma esfera de mesmo volume.

Cabe salientar que as cargas minerais correspondem a uma população de partículas de tamanho variável. Sendo assim o termo “tamanho” somente será correto em se tratando de partículas em uma população monodispersa. Alguns autores usam, para caracterizar o tamanho da população de partículas o diâmetro mediano ( $D_{50}$ ), que é definido como sendo a dimensão onde a metade da massa da população é inferior a um determinado diâmetro. A superfície específica das partículas também é um critério importante na caracterização da dimensão da população. Neste trabalho, também foi considerado o  $D_{10}$  e o  $D_{90}$ .

A dispersão das partículas minerais na matriz polimérica tem grande influência sobre as propriedades mecânicas e principalmente sobre a tenacidade. As partículas possuem tendência de se aglomerarem e isso depende do balanço de forças gravitacionais, eletrostáticas e de Van der Waals. As forças gravitacionais agindo sobre a partícula variam com o cubo do diâmetro ( $\sim d^3$ ) e, portanto, um decréscimo no diâmetro da partícula faz com que essas forças diminuam rapidamente. Com a redução da força gravitacional que tenderia a manter as partículas separadas, as forças de Van der Waals e eletrostáticas passam a ser significativas e provocam a aglomeração tanto maior quanto menor for o tamanho da partícula. (Mareri, 1998, Mareri *et al.*, 1998)

Os aglomerados de partículas gerados na obtenção dos particulados podem e devem ser destruídos no processamento do compósito. Devido ao contato polímero-carga, a energia mecânica de extrusão se opõe às forças interparticulares, destruindo então os aglomerados. Normalmente a dispersão dos particulados, com o uso de extrusão/injeção, é superior a outros processos de fabricação, pois este processo é o que envolve as mais altas taxas de cisalhamento.

Três condições são essenciais para realizar uma boa dispersão:

- Secagem da superfície para eliminar a água superficial;
- Um satisfatório molhamento do polímero sobre a carga;
- Um bom desempenho nas operações de mistura (extrusão).

A qualidade do molhamento depende das características do polímero fundido (polaridade e viscosidade) e das propriedades superficiais da carga. Uma matriz polar dispersa melhor a carga porque molha melhor e interage mais fortemente com ela. Por exemplo, um carbonato de cálcio ultrafino melhoraria a sua dispersão se fosse introduzido em uma matriz polar como o PVC ou o PA6,6 ao invés de uma matriz apolar como PP. As interações polares da matriz com as partículas diminuiria sua tendência a se atrair e então formar aglomerados. (Sahnoune, 1998, Moore, 1996)

O bom desempenho nas operações de mistura dependem do tipo e da configuração do equipamento de extrusão, além dos parâmetros de extrusão, como a rotação do parafuso, a

temperatura e a vazão. A extrusora de duplo parafuso rotativa é o equipamento mais eficaz para essa operação de mistura.

Um sistema heterogêneo, como o sistema polímero-carga, possui uma fronteira entre as duas fases. Esta fronteira é chamada de interface. Se a fronteira é difusa e não bem definida, como o caso de misturas de polímeros, se cria o que se define como interfase. É na interface que se transmitem os esforços entre as duas fases por intermédio das forças de adesão. Quando a adesão é fraca pode ocorrer a decoesão nos pólos das partículas, quando o material é submetido à tração. Sendo assim a interface seria o lugar de iniciação da fratura no material. As propriedades mecânicas dependem fortemente das características da interface, como a área superficial, a adesão, a espessura e as propriedades mecânicas da zona de interface. A adesão entre duas fases pode ser de natureza física (interdifusão, interações de Van der Waals), química (ligações covalentes ou iônicas) ou mecânicas (atrito, ancoragem devido à rugosidade). (Pukanszky et al., 1994; Saujanya, 2001)

Esferas de vidro apresentam normalmente uma rugosidade muito baixa. Cargas lamelares, como o talco e o caolim, apresentam uma rugosidade intermediária, pois a moagem dessas cargas se dá preferencialmente entre as lamelas, as quais possuem ligações fracas. No caso do calcário, uma carga granular, a fratura não tem um caminho preferencial e gera então uma superfície mais rugosa com numerosos ângulos e irregularidades.

As forças que ligam os átomos ou moléculas a um sólido são tais que a estrutura interna é equilibrada e eletricamente neutra. Quando o material é moído surge um desequilíbrio entre as forças na superfície das partículas. Isto gera uma energia livre na superfície, devido à ruptura das ligações interatômicas (caso do calcário) ou devido à da separação das camadas mutuamente atrativas (caso do talco e do caolim). No caso do calcário, a fratura se propaga, mudando de direção entre um plano cristalino e outro. Como a distribuição dos átomos varia conforme a direção, diferentes faces do cristal são expostas e com isso diferentes energias superficiais podem ocorrer. Portanto, em cargas lamelares, como o caolim, se espera uma carga superficial preferencial, pois a ruptura se dá num mesmo plano do cristal. (Mareri, 1998; Murphy, 2000)

Como já dito, o talco e o calcário calcítico são os materiais particulados mais usados como carga inorgânica em polipropileno. Já o caulim é usado em quantidades menores. Pelo interesse industrial e pela disponibilidade no Brasil e no estado do Rio Grande do Sul, foram utilizados neste trabalho, como cargas inorgânicas, o talco, o calcário calcítico e dolomítico e o caulim. Para a avaliação das propriedades óticas dos compósitos foi também usado o dióxido de titânio, como pigmento. Atualmente vários pesquisadores estão estudando escalas microscópicas e nanoscópicas de cargas minerais. Em trabalhos recentes utilizando-se nanopartículas, constatou-se que com 5% de material submicrométrico se obtém propriedades mecânicas de reforço equivalentes a 40% de talco. (Moore, 1996; Mano, 2000; Crawford, 1998; Murphy, 2001) Salienta-se que em cargas com distribuição granulométrica larga tem-se o convívio de partículas micrométricas e nanométricas, dependendo das frações volumétricas em cada faixa. A seguir serão analisadas as principais características das cargas minerais usadas neste trabalho.

### I.1.1 Calcário

Denomina-se calcário toda a rocha que contenha mais de 50% de carbonato de cálcio ou carbonato de cálcio e magnésio. Para a maioria dos calcários o teor de carbonatos (calcita e dolomita) oscila entre 72 e 99%. Os principais constituintes mineralógicos são a dolomita ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ), a aragonita e a calcita ( $\text{CaCO}_3$ ). A aragonita é meta estável e com o tempo se transforma em calcita, sua forma polimorfa. Em menor proporção, encontra-se também outros carbonatos, como a siderita ( $\text{FeCO}_3$ ), a anquerita ( $\text{Ca}_2\text{FeMg}(\text{CO}_3)_4$ ) e magnesita ( $\text{MgCO}_3$ ). O quartzo, e também outras impurezas, está sempre presente em quantidades menores. Segundo a classificação de Pettijohn, os calcários podem ser classificados segundo o teor de magnésio presente na rocha. Esta classificação segue o seguinte mostrado na tabela 1. (Santana, 2003; Warren, 2000; Dana, 2004)

Tabela 1 - Critério de classificação dos calcários

|                     |                     |
|---------------------|---------------------|
| Calcário calcítico  | 0 a 1,1% de MgO     |
| Calcário magnesiano | 1,1 a 2,1% de MgO   |
| Calcário dolomítico | 2,1 a 10,8% de MgO  |
| Dolomito calcítico  | 10,8 a 19,5% de MgO |
| Dolomito            | 19,5 a 21,7% de MgO |

As reservas brasileiras de calcário, medidas e totais, são de 39,7 e de 81,2 bilhões de toneladas, respectivamente. Já as reservas de dolomito, medidas e totais, são de 1,3 e 2,1 bilhões de toneladas, respectivamente.

Em termos de peso, o calcário é a mais importante carga usada em plásticos, borrachas e tintas. Em plásticos, o calcário é principalmente usado no PVC. (Mano, 2000; Murphy, 2001) Sendo um material de boa alvura, sua adição em polímeros tem relevante papel na alvura e no brilho final do produto. É também um importante componente para o PP, sendo usado sozinho ou associado ao talco. Quando em processamento em extrusora, este mineral também atua como um condutor de calor, diminuindo o tempo de ciclo. Sua alta brancura pode, se tratado e produzido em granulometrias satisfatórias, diminuir a quantidade de dióxido de titânio (Moore, 1996).

A figura 3 foi obtida por microscopia eletrônica de varredura e mostra a forma irregular das partículas de calcário obtidas por moagem.

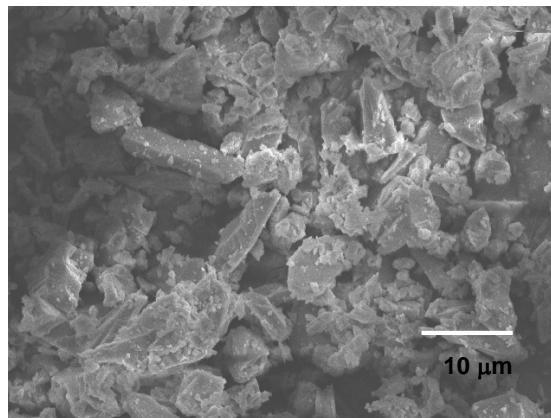


Figura 3 - Calcário calcítico - aumento de 2000 vezes

### **I.1.2 Caolim**

O termo caolim é utilizado para denominar um grupo de argilominerais, aluminossilicatos oriundos da alteração dos feldspatos, decorrente da ação do intemperismo, que compreende um grupo de quatro minerais: caolinita, haloisita, nacrita e dicrita, sendo que somente os dois primeiros são comercialmente importantes. Estes minerais possuem estruturas cristalinas similares, diferindo apenas no arranjo dos íons que ocupam posições octaédricas da estrutura.

Quimicamente as argilas são aluminossilicatos hidratados, que podem apresentar em sua estrutura quantidades apreciáveis de ferro, metais alcalinos e alcalinos terrosos. São minerais naturalmente de baixa granulometria e se caracterizam pelo comportamento plástico, resultante do escorregamento entre os planos lamelares de sua estrutura. (Petter, 1994; Pereira, 1995, Luz & Lins, 2005)

O termo *china clay* é muito utilizado na Europa para designar o caolim. Industrialmente o termo caolim é comumente utilizado para designar o minério composto majoritariamente pela caolinita. Estruturalmente a caolinita consiste de placas lamelares de alumina e sílica tetraédricas, formando cristais de simetria triclínica. Exemplos de caolinita perfeitamente ordenada ocorrem em cristais hexagonais ou pseudo-hexagonais. A composição química teórica da caolinita é dada por:  $\text{SiO}_2$ -46,54%;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -39,5%;  $\text{H}_2\text{O}$ -13,96%. (Valim, 1999; Silva, 2000).

O caolim é utilizado principalmente na indústria do papel e na indústria de cerâmicos. Na indústria papelreira é onde se encontra a maior utilização do caolim sendo utilizado tanto como carga como para recobrimento. Na indústria cerâmica o caolim é tradicionalmente usado em diversos produtos. Além dessas utilizações tradicionais, o caolim pode ser usado como carga na indústria de tintas, de polímeros e de produtos farmacêuticos. (Silva, 2000; Luz & Lins, 2005)

### **1.1.2.1 A estrutura cristalina do caolim**

O caolim é um mineral argilosos pertencente ao grupo dos filosilicatos (silicatos em folhas). Eles são constituídos de empilhamentos de camadas elementares. A figura 4 representa uma camada elementar constituída de uma camada de tetraedros com um silício no centro ( $\text{SiO}_4$ ) e uma camada adjacente de octaedros com alumínio no centro ( $\text{AlO}_6$ ). A figura 5 ilustra camadas elementares de uma argila genérica. Mais precisamente, os tetraedros tem os oxigênios simétricos coplanares e os oxigênios restantes formam os hexágonos e no centro deste se situa uma hidroxila chamada hidroxila interna.

A caolinita possui uma estrutura triclínica cujos parâmetros da célula unitário são:

$$a = 5,14 \text{ \AA} \quad b = 8,93 \text{ \AA} \quad c = 7,37 \text{ \AA}$$

$$\alpha = 91,48^\circ \quad \beta = 104,30^\circ \quad \gamma = 90^\circ$$

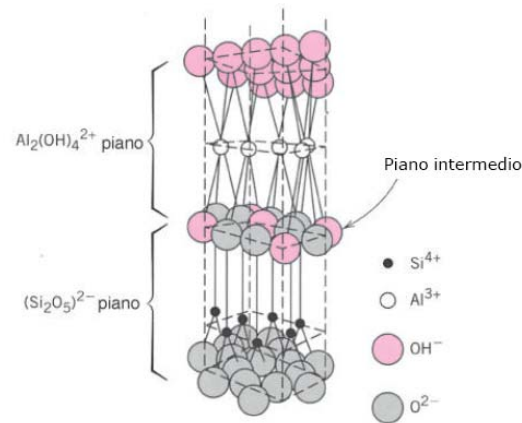


Figura 4 - Representação da caolinita. (Callister,2002)

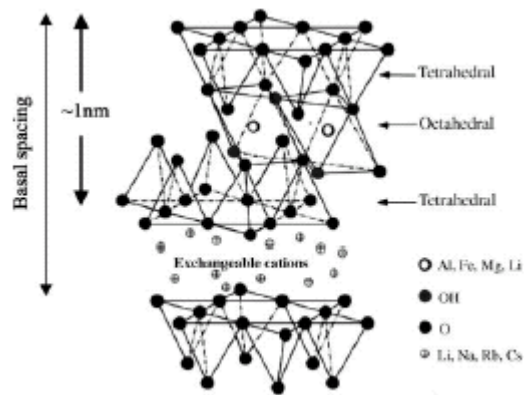


Figura 5 - Camadas elementares de uma argila genérica (Ray, 2003)

Devido à estrutura laminar, o caolim se apresenta na forma de plaquetas hexagonais, de tamanho e definição variável, como pode-se ver na figura 6, formadas devido à fratura preferencial causada pela estrutura cristalina. (Callister, 2002)

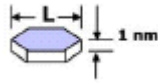


Figura 6 - Plaquetas hexagonais de caulim.

A figura 7 foi obtida por microscopia eletrônica de varredura e mostra a forma real das partículas de caulim.

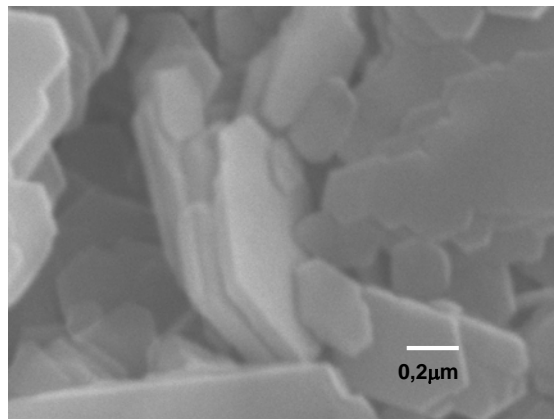


Figura 7 - Caulim Proto A – aumento de 60.000 vezes

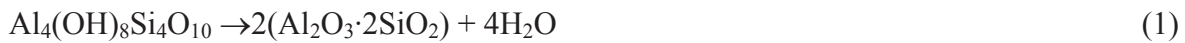
### I.1.2.2 Calcinação de caulim

O caulim pode ter sua estrutura cristalina modificada por calcinação total ou parcial. A calcinação parcial de caulins é realizada controlando-se a temperatura de calcinação até o ponto, acima do qual, os grupos estruturais hidroxila da caolinita são removidos sob forma de vapor d'água. Quando a caolinita é aquecida a temperaturas em torno de 650°C, uma reação endotérmica ocorre. A água estrutural associada aos cristais é eliminada e uma estrutura amorfa, denominada metacaolinita, toma forma. Estes são os caulins parcialmente calcinados. Na construção civil, o metacaolim é utilizado devido às suas propriedades pozolânicas, podendo ser agregado ao concreto em proporções que variam entre 20 e 25%. Devido a esta reatividade do metacaolim no concreto, surgiu o interesse, neste trabalho, de investigar o seu comportamento também como carga em polímeros. Quando a caolinita é calcinada a temperaturas em torno de 1050 °C, uma reação exotérmica ocorre e a reação de decomposição da metacaolinita origina a



formação da mulita e da cristobalita, que são formas cristalinas. Este produto ainda apresenta uma abrasividade relativamente baixa, enquanto que se o caolim for calcinado a temperaturas acima de 1400°C haverá a formação somente da mulita que é um material refratário e de abrasividade elevada, que pode ser empregado na construção de moldes de fundição e peças de forno. (Santana , 2003; Silva, 2000)

A figura 8 mostra as transformações da caolinita em função da temperatura. A primeira transformação ocorre a 80°C correspondente a um pico endotérmico causado pela evaporação da água superficial. O segundo pico também endotérmico ocorre a 550°C e corresponde a transformação da caolinita em metacaolinita. Esta transformação é devido à saída dos grupos hidroxilas estruturais. O material torna-se amorfo. Esta desidroxilação corresponde à destruição das camadas octaédricas.(Gerotto,2000) A reação de formação da metacaolinita corresponde a reação dada pela equação 1 :



Os dois picos exotérmicos situam-se entre 980°C e 1250°C e correspondem a recristalização da metacaolinita em duas fases a elevadas temperaturas.

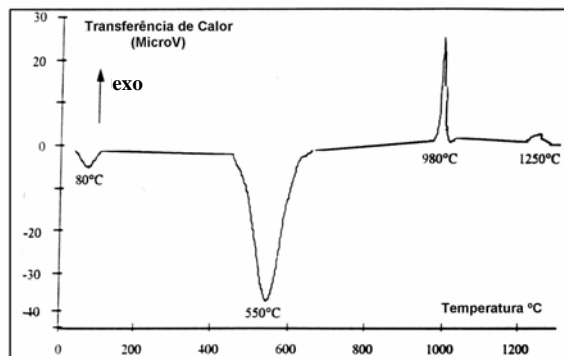


Figura 8 - Transformações da caolinita em função da temperatura.

Devido à sua estrutura, os filossilicatos sempre apresentam uma carga superficial absoluta. As cargas surgem por diferentes mecanismos (imperfeições no arranjo cristalino, dissociação dos grupos hidroxilas, adsorção de íons específicos, etc.). Para a caolinita, pode-se diferenciar as faces basais das laterais. As faces laterais possuem carga positiva e as basais negativas. Essa diferença de cargas provoca a aglomeração de partículas. (Mareri, 1998; Ray, 2003)

### **I.1.2.3 Produção de caolim**

Estima-se que as reservas mundiais de caolim sejam de 12 bilhões de toneladas, concentradas nos Estados Unidos, Brasil, Ucrânia e Reino Unido, com mais de 77% do total. No Brasil, somente os estados do Pará e Amapá (estados da região amazônica) detêm cerca de 80 % das reservas oficiais do país, sendo 818 milhões de toneladas no Pará e 361 milhões de toneladas no Amapá. A empresa CADAM-Caolim da Amazônia, localizada no estado do Pará e Amapá, é a maior produtora no Brasil, produzindo cerca de 50% da produção nacional, o que equivale a 550.000 toneladas de caolim por ano. (Silva, 2000)

No Brasil o estado do Rio Grande do Sul ocupa o sexto lugar, com reservas de cerca de 20 milhões de toneladas. A produção anual desse estado varia em torno de 70 mil toneladas e está concentrada na região central do estado mais precisamente no município de Pantano Grande. (DNPM, 2002; MCT, 2004)

### **I.1.3 Talco**

O talco é um mineral funcional que apresenta aplicações muito exclusivas derivadas da textura lamelar e hidrofobicidade de suas partículas e a baixa dureza, a mais baixa na escala de Mohs. O talco é um silicato de magnésio, com a composição teórica de  $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Minerais acessórios comuns são a clorita e dolomita. Os minérios mais puros são aqueles de origem metamórfica. Os talcos de origem ultrabásica já tem teores de ferro mais elevados e a presença de contaminantes que podem comprometer sua aplicação geral, como minerais fibrosos,

ou traços de cobre e manganês. Teores significativos de alumínio e ferro podem estar presentes na estrutura cristalina do mineral. A importância da pureza no talco se deve às suas aplicações de consumo humano direto – cosméticas, farmacêuticas e alimentícias. A estrutura cristalina do talco é formada por duas folhas de  $\text{SiO}_2$ , unidas entre si por camadas de brucita  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , e que se estendem indefinidamente em todas as direções do plano. A baixa dureza do talco é derivada da baixa energia das ligações de Van der Waals que unem as folhas de sílica de cada cristal. Estas ligações se rompem facilmente sobre ação mecânica. No processo de moagem para a geração de partículas finas de talco os grãos e partículas mais grossas são preferencialmente delaminadas, em relação às fraturas perpendiculares que rompem ligações covalentes de energia mais elevada, criando lamelas muito finas. Só nos tamanhos de partículas abaixo de  $10\ \mu\text{m}$ , utilizando equipamentos especiais – micronizadores com ar comprimido ou vapor superaquecido – as partículas começam a ser quebradas com mais intensidade na direção perpendicular, mas ainda mantendo a morfologia lamelar. As aplicações industriais do talco são derivadas de suas propriedades funcionais. (Dana, 2004; Luz & Lins, 2005)

No caso de compostos de polipropileno as lamelas de talco tem uma importante aplicação no reforço – com ênfase nas aplicações finais na indústria automobilística e em eletrodomésticos. Os principais produtores de talco para esta aplicação é proveniente dos dois produtores da região de Brumado – Bahia. Nas aplicações Classe I os produtos tem que obedecer às especificações cosméticas e farmacêuticas, com ênfase nos limites de Arsênio, metais pesados e ausência de minerais fibrosos, e devem ser tratados para a redução da contagem microbiológica e controlados em laboratórios certificados pelo mercado. Nas aplicações Classe II são seguidas as exigências químicas da farmacopéia. (MCT, 2004)

A figura 9 foi obtida por microscopia eletrônica de varredura e mostra a forma lamelar das partículas de talco.

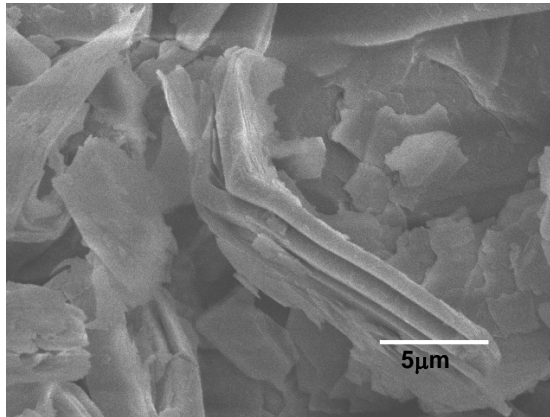


Figura 9 - Talco TF – aumento de 5000 vezes

#### **I.1.4 Dióxido de titânio**

O dióxido de titânio é o mais importante pigmento branco usado em plásticos industriais. Ele tem o mais alto índice de refração comparado com outros pigmentos, além de ótima estabilidade química. Não é tóxico, possui boa estabilidade térmica e dispersabilidade. Comercialmente existem duas formas usuais que diferem pela estrutura cristalina: o rutilo e o anatásio. O rutilo tem mais alto índice de refração provocando um maior espalhamento da luz. O rutilo é mais utilizado em plásticos sendo que o anatásio é mais usado em papel e elastômeros.

A opacidade depende da diferença de índice de refração, da distribuição granulométrica da quantidade de  $\text{TiO}_2$  e da dispersão no polímero. Maiores diferenças entre o índice de refração da carga com o meio aumentam a opacidade pelo aumento do espalhamento da luz. Neste trabalho foi usado como pigmento o dióxido de titânio na forma de rutilo. (Moore, 1996; Murphy, 2001; Palik, 1983)

A figura 10 foi obtida por microscopia eletrônica de varredura e mostra a forma das partículas de rutilo.

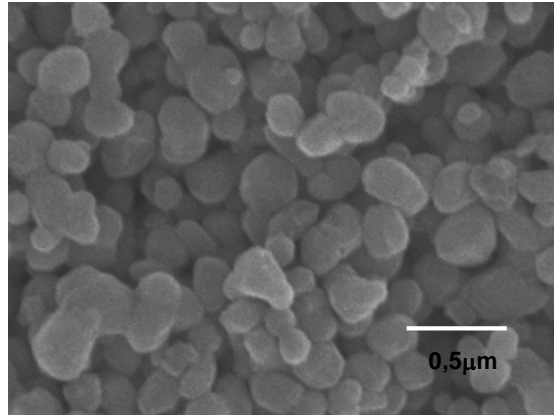


Figura 10 - Rutilo – aumento de 40000 vezes

## I.2 Matriz orgânica - Polipropileno

O polipropileno é uma poliolefina termoplástica obtida por polimerização estereoespecífica do propileno. Por apresentar uma estrutura pouco polar, o polipropileno é praticamente inerte quimicamente, sendo apenas suscetível à dissolução por solventes apolares. Ele é um dos mais importantes termoplásticos utilizados comercialmente por ser um plástico abundante e barato. Tem grande importância industrial, porque apresenta alta resistência a produtos químicos e à umidade, além de possuir boas propriedades mecânicas. Seu amplo uso deve-se, principalmente, ao seu baixo custo, a sua excelente tecnologia de polimerização quando comparado com outros termoplásticos e por atender a várias aplicações. Os principais fatores que podem alterar as propriedades do polipropileno são a taticidade, a massa molecular e o grau de cristalinidade. É usado na produção de painéis e pára-choques, na indústria automotiva, na produção de embalagens, seringas de injeção, componentes de canetas esferográficas, etc. Normalmente esses produtos são confeccionados por injeção. Talvez a principal razão para o sucesso do PP seja a sua baixa densidade quando comparado a outros polímeros e também por ser um polímero de fácil reciclabilidade. (Brandrup & Immergut, 1989; Callister, 2002)

A unidade estrutural do PP é ilustrada na figura 11. Sua estrutura molecular é determinada principalmente pelo tamanho e pelo arranjo estrutural da macromolécula. Quanto ao arranjo estrutural, o polímero pode ter configuração isotática, sindiotática e atática. Sob a forma amorfa (configuração atática) ele encontra pouca aplicação industrial, possuindo nesta forma uma temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) próxima a  $-17^\circ\text{C}$ , valor este que depende da técnica usada para a medição (Moore, 1996). Nas formas semicristalina (isotática e sindiotática), a  $T_g$  se mostra superior, passando, por exemplo, para cerca de  $10^\circ\text{C}$  quando medida por DMTA, técnica usada neste trabalho.

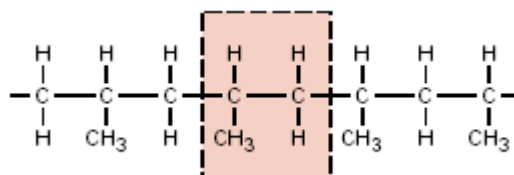


Figura 11-Unidade estrutural do Polipropileno.(Callister, 2002)

Dentro da cadeia polimérica, cada átomo de carbono está ligado a quatro grupos diferentes. A ordenação destes carbonos dentro da cadeia, é denominada taticidade, denominação esta criada por Giulio Natta, em 1955 (Moore, 1996). A taticidade do polipropileno diz respeito à posição do grupo  $\text{CH}_3$  na cadeia polimérica ou, em outras palavras, a taticidade é a configuração da cadeia.

A fig. 12 ilustra a cadeia isotática, ou seja, quando todos os carbonos assimétricos apresentam a mesma configuração. Na figura 12 também está a cadeia sindiotática, quando os carbonos assimétricos apresentam configuração alternada. Se estes carbonos se distribuírem aleatoriamente ao longo da cadeia se diz que o polímero é atático.

A configuração das cadeias do polipropileno tem grande influência nas propriedades mecânicas, sendo que a estrutura que apresenta melhores propriedades mecânicas é a isotática. Infelizmente, a polimerização do PP não permite a obtenção de cadeias 100% isotáticas, mas sim frações na ordem de 90 a 99%. O polipropileno atático é o que possui as piores propriedades mecânicas, apresentando aspecto de cera. Comercialmente é tolerado no máximo 10% em peso desta estrutura (Félix, 2002; Lieberman & Barbe 1988)

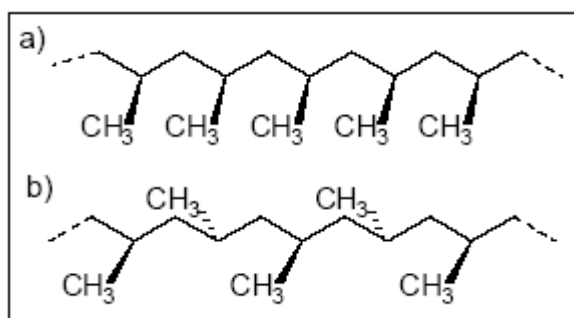


Figura 12 - Configurações estereoespecíficas do polipropileno.

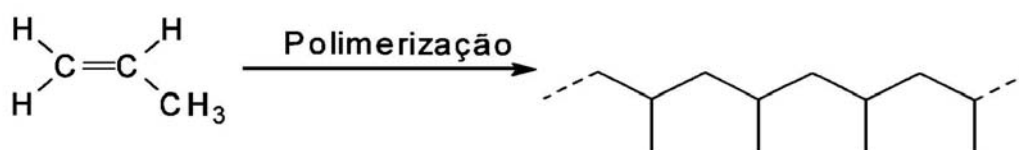
**a)** isotática, **b)** sindiotática

A Tabela 2 mostra duas importantes propriedades médias do polipropileno isotático, sindiotático e atático. Pode-se observar nesta tabela que a configuração isotática é aquela que apresenta a mais alta densidade, devido ao fato de ser a estrutura de mais fácil cristalização.

Tabela 2 - Algumas propriedades do polipropileno isotático, sindiotático e atático.

| Propriedades                   | Isotático | Sindiotático | Atático   |
|--------------------------------|-----------|--------------|-----------|
| Ponto de fusão (°C)            | 165       | 135          |           |
| Densidade (g/cm <sup>3</sup> ) | 0,92-0,94 | 0,89-0,91    | 0,85-0,90 |

O homopolímero de polipropileno é um termoplástico poliolefinico obtido por polimerização catalítica do propeno, através de catálise estereoespecífica Ziegler-Natta. A figura 13 ilustra a reação de polimerização do propeno. (Moore, 1996)



**Figura 13:** Propeno e reação de polimerização.

O polipropileno isotático, semicristalino, foi obtido pela primeira vez em 1954, por G. Natta, utilizando catalizadores estereoespecíficos. Os polímeros isotáticos comerciais possuem grau de cristalinidade por volta de 40-70% e grau de isotaticidade por volta de 93-95%. Existem, porém, polímeros que apresentam 98% da parte isotática. Quanto mais cristalino for o polipropileno, melhores deverão ser as suas propriedades mecânicas e térmicas.

No processo de polimerização, as cadeias moleculares resultantes não apresentam um comprimento uniforme, mas sim tamanhos variáveis. Portanto, estes não podem ser caracterizados por um peso molecular único, mas por uma grandeza que leve em conta os diferentes pesos moleculares das diferentes cadeias. Criou-se, para tanto, equações que definem o peso molecular do polímero. Normalmente, o polipropileno possui peso molecular médio  $M_n$  compreendido entre 38.000 e 60.000, enquanto o peso molecular ponderal  $M_w$  é compreendido entre 220.000 e 700.000, com o conseqüente índice de polidispersão  $M_w/M_n$  compreendido entre 5 e 12, o que resulta em cadeias moleculares da ordem de 1000 Å.

Existem várias técnicas de análise, sendo que cada uma delas serve para quantificar um tipo de peso molecular. Uma propriedade que indica o peso molecular do PP é o índice de



fluidez (MF). Maiores índices de fluidez (menor viscosidade) indicam polímeros de menor peso molecular e vice-versa.

Em relação a outros plásticos, o PP apresenta uma densidade considerada muito baixa, compreendida entre  $0,895 \text{ g/cm}^3$  e  $0,920 \text{ g/cm}^3$ , sendo, para a porção cristalina, a densidade compreendida entre  $0,932$  a  $0,943 \text{ g/cm}^3$  e para a porção amorfa  $0,85$  a  $0,854 \text{ g/cm}^3$ . Grande parte das propriedades do PP são ligadas ao grau de cristalinidade. A Tg do PP é muito próxima à temperatura ambiente, por isso as propriedades mecânicas são muito sensíveis à variação desta temperatura. Portanto, agentes modificadores da Tg são de grande importância para a aplicação final desse polímero. (Moore, 1996)

### **I.2.1. A cristalização de polímeros**

A cristalização de materiais poliméricos é descrita como a solidificação organizada das cadeias através do empacotamento dessas cadeias moleculares, de modo tal a produzir uma matriz atômica com ordenamento de longo alcance. Para esses materiais, as células unitárias são bastante complexas. O estado cristalino caracteriza-se por apresentar um arranjo tridimensional e regular ao longo de pelo menos uma parte das cadeias poliméricas.

As substâncias moleculares com moléculas de baixo peso como a água, por exemplo, são ou totalmente cristalinas (quando sólidas) ou totalmente amorfas. Já os polímeros, em função do tamanho e complexidade da molécula, são ou totalmente amorfos ou parcialmente cristalinos. Neste caso, são chamados de semicristalinos, por possuírem regiões cristalinas dispersas em uma matriz amorfa. A região amorfa está associada à desordem entre as cadeias e é a principal responsável pelo comportamento viscoelástico do material. O nível de cristalinidade em que um material polimérico alcança é chamado de grau de cristalinidade ou percentual de cristalinidade. (Pukanszky, 1994; Saujanya & Radhakrishnan, 2001)

Ao aumentar a cristalinidade, aumenta também a rigidez, a resistência mecânica e a densidade, mas, por outro lado, se reduz a tenacidade, a resistência ao impacto e a ductilidade. O grau de cristalinidade fica em torno de 40-70% e está basicamente condicionado a taticidade da cadeia, sendo a presença de irregularidades inevitável no processo de polimerização. Além da taticidade, a massa molecular, a polidispersão, a presença de aditivos, misturas, etc e podem influenciar a cristalinidade. Os parâmetros do processo de

transformação, parâmetros de extrusão e injeção, são modificadores da cristalinidade a taxa de resfriamento, o perfil de temperaturas durante a injeção, a orientação, a presença de nucleantes, etc. A morfologia habitual do PP é a estrutura esferulítica. Considera-se que maiores esferulitos indicam menor tenacidade do material.

Comercialmente a taticidade do PP gira em torno de 90-95%. A temperatura de fusão, relacionada à destruição da fase cristalina, é por volta de 160°C, já a temperatura de transição vítrea, relacionada ao incremento da mobilidade da fase amorfa, fica no intervalo de -20°C a 20°C. (Trentin, 1985)

A densidade de um polímero cristalino é maior que a de um polímero amorfo com mesmo peso molecular, pois as cadeias do material cristalino estão mais bem organizadas.

Em polímeros puros, o grau de cristalinidade depende da taxa de resfriamento e da configuração molecular. Já em materiais compostos, o grau de cristalinidade também pode ser alterado pela ação de algum agente nucleante. Em geral, os polímeros cristalinos são mais resistentes tanto mecanicamente como termicamente. (Callister, 2002)

Alguns polímeros que apresentam uma certa regularidade da estrutura molecular, além de certa polaridade dos substituintes laterais, podem cristalizar. Pode-se citar como exemplos de polímeros cristalizáveis o polipropileno, o polietileno, poliamidas, etc. Já o PVC e o poliestireno, por exemplo, não são cristalizáveis, devido a sua estrutura atática.

Assim como nos materiais de baixo peso molecular, como os metais ou os cerâmicos, a cristalização de materiais poliméricos se dá por nucleação e crescimento. A nucleação, na prática, acontece de maneira heterogênea e depende das condições de nucleação. Fazendo um outro paralelo com os materiais de baixo peso molecular que se organizam na solidificação em uma estrutura cristalina, os materiais poliméricos se organizam principalmente em esferulitos, como é o caso do polipropileno. Os esferulitos são estruturas formadas a partir de cristalitos, com espessura da ordem de 0,5 nm aproximadamente, que crescem radialmente de um núcleo comum em todas as direções. Os cristalitos são ligados entre si por cadeias que participam de mais de um cristalito. A figura 14 ilustra a estrutura esferulítica e suas componentes.

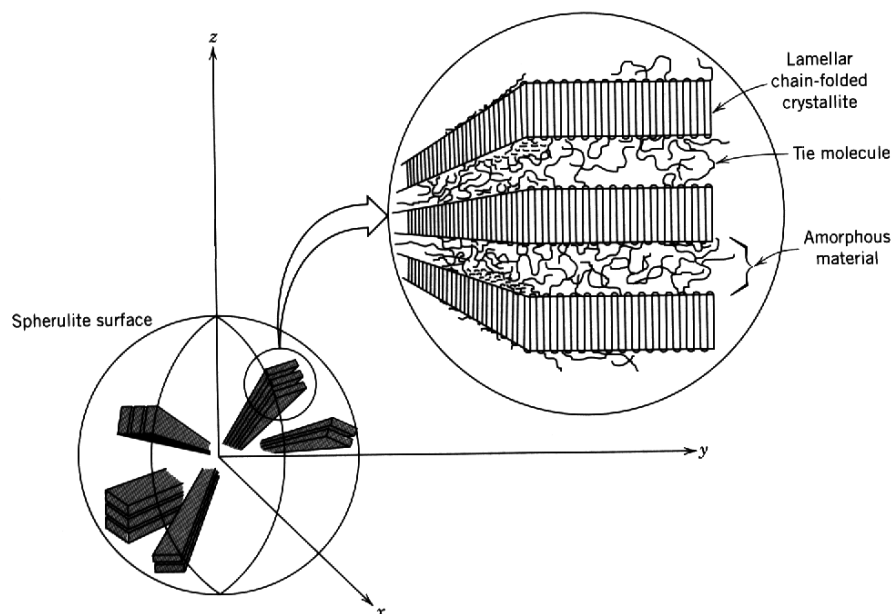


Figura 14 - Estrutura esferulítica .(Callister, 2002)

Indicativamente, os esferulitos possuem dimensões compreendidas entre um e algumas centenas de micrometros (de 1 a 50 micrometros em geral), enquanto a espessura das lamelas é da ordem de dezenas de nanômetros. A capacidade de cristalização das cadeias é um fator de enorme importância na morfologia resultante do polímero. Alta cristalinidade requer alta taticidade mas, por outro lado, quando a taticidade é reduzida, a cristalinidade também se reduz. No caso extremo, a cristalinidade de um PP atático é zero. Atualmente muitos pesquisadores estudam os processos de polimerização de PP para poder controlar sua taticidade e conseqüentemente a cristalização. É importante entender a morfologia do material, porque ela pode trazer as mais diretas relações com as propriedades macroscópicas do mesmo.

O tamanho, a forma e o número de esferulitos presentes no material são de grande importância para as suas propriedades, tanto físicas, químicas ou mecânicas. A cristalização sempre ocorre entre a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e a temperatura de fusão ( $T_m$ ), pois em temperatura menor que a  $T_g$ , não haveria mobilidade suficiente para o empacotamento das cadeias e para a formação dos esferulitos. A cristalização envolve o crescimento por difusão em temperaturas mais baixas e a nucleação em temperaturas mais altas. A temperatura de cristalização é definida como sendo a temperatura entre o pico de máximo crescimento e máxima nucleação. O número e o tamanho dos esferulitos dependem da quantidade de

núcleos formados em uma certa velocidade de nucleação. Quanto maior a velocidade de nucleação maior o número de núcleos formados e menor o tamanho dos esferulitos. Como o crescimento do esferulito se dá por difusão no estado sólido e a velocidade de difusão aumenta com o aumento da temperatura, se algum agente aumentar a temperatura de cristalização maior será a capacidade de cristalização do material e conseqüentemente maior será o percentual de cristalinidade. Neste trabalho foi observada uma significativa diferença entre as temperaturas de cristalização dos diversos compósitos estudados.(Varga, 1995)

Os agentes nucleantes favorecem nucleação heterogênea do polímero através da redução da energia crítica para a nucleação estável. Estes nucleantes podem ser impurezas, defeitos nas cadeias moleculares, cargas, pigmentos ou a parede do molde de solidificação. A formação de núcleos estáveis de solidificação ou cristalização por nucleação heterogênea provoca a formação de um maior número de núcleos formados, uma maior velocidade de cristalização e uma maior temperatura de cristalização. Por isso, cargas minerais com melhor capacidade de nucleação induzem uma maior temperatura de cristalização. O grau de cristalização pode ser aumentado também pela formação de cristais menores.( Rabello, 2000)

No caso de agentes nucleantes inorgânicos, como as cargas minerais, acredita-se que uma maior molhabilidade em relação ao polímero pode favorecer a nucleação. Além disso, elas devem apresentar temperatura de fusão maior que a do polímero, ser insolúvel e apresentar tamanho médio menor que 10 micrometros. Se o polímero for aditivado por fibras ou cargas minerais fibrosas, a cristalização pode não somente se dar na forma esferulítica, mas também em direções normais à fibra ou à carga mineral. Este fenômeno é chamado de transcristalinidade.

Algumas partículas podem causar crescimento epitaxial do esferulito a partir da carga (transcristalinidade). A transcristalinidade é iniciada por cisalhamento ou outras propriedades superficiais. A porção transcristalina do PP difere em algumas propriedades da forma esferulítica de cristalização. Ela possui alta rigidez e baixa deformabilidade, o que favorece a iniciação e a propagação de trincas. Partículas de forma anisotrópica, podem aumentar significativamente a fase transcristalina e, com isso, mudar drasticamente as propriedades do compósito. Como já foi dito, ainda é difícil estabelecer uma relação direta entre a estrutura cristalina e as propriedades macroscópicas do material. As figuras 15 e 16 mostram algumas

mudanças de propriedades em função da matriz cristalina.( Pukanszky et al. 1994; Pukanszky, 1994)

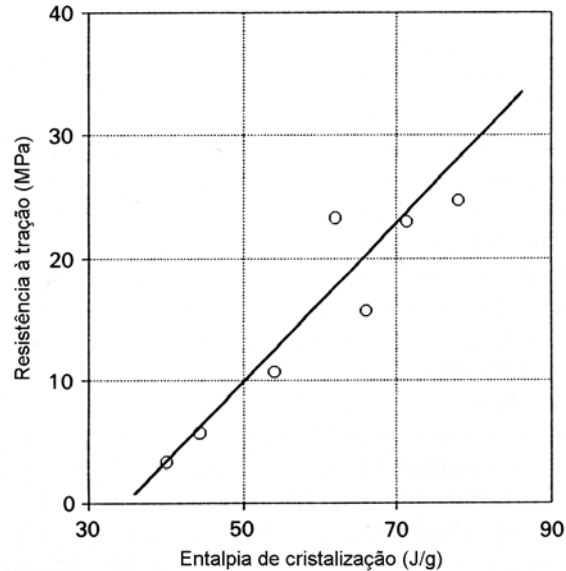


Figura 15 – Efeito da cristalinidade da matriz na resistência à tração de compósitos PP/CaCO<sub>3</sub>

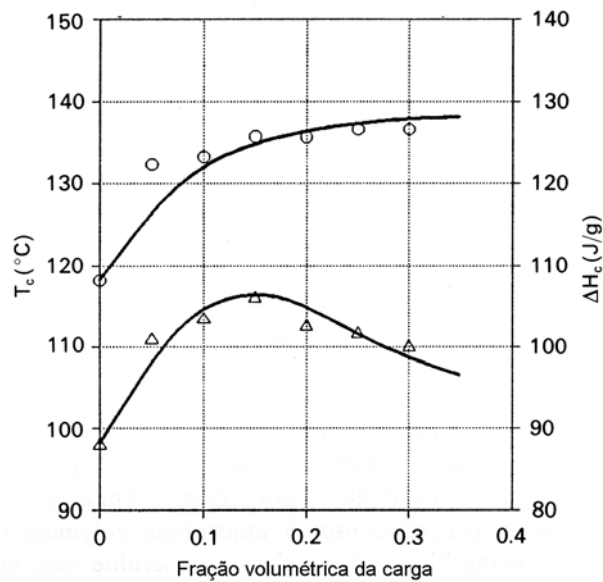


Figura 16- Mudanças no pico de cristalização(○) e na cristalinidade (Δ) para compósitos de PP com Talco.

Compósitos com maior temperatura de cristalização e moldadas por injeção podem ser retiradas do molde mais quentes sem haver distorções. Outra consequência da cristalização em maiores temperaturas, ou de cristalização mais rápida, é uma maior orientação das cadeias

moleculares, o que causa uma melhora de propriedades mecânicas na direção da orientação. Por outro lado, aumenta a anisotropia do material.

### I.2.2 Polimorfismo do polipropileno

O polipropileno é um material polimórfico e, portanto, suas propriedades mecânicas e térmicas dependem da morfologia cristalina. Além disso, a forma e o tamanho do cristal e o grau de cristalinidade (percentual de defeitos volumétricos na estrutura) também influenciam de maneira significativa suas propriedades. A formação das diversas fases depende das condições de cristalização. (Labour et al., 2001; Maiti & Mahapatro, 1990)

O tipo de célula unitária do PP depende de diversos fatores, como, por exemplo, a taticidade e os parâmetros de processamento (temperatura, pressão, cisalhamento, taxa de resfriamento, etc). O PP possui quatro formas cristalinas básicas: monoclinica ( $\alpha'$ ), hexagonal ( $\beta'$ ), triclinica ( $\gamma'$ ) e esmética (Sm). A diferença básica entre essas diversas formas cristalinas está nos ângulos  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  e entre os eixos  $a$ ,  $b$ , e  $c$ . A figura 17 ilustra uma célula unitária genérica de um material cristalino com os respectivos eixos e ângulos entre esses eixos da célula. (Moore,1996)

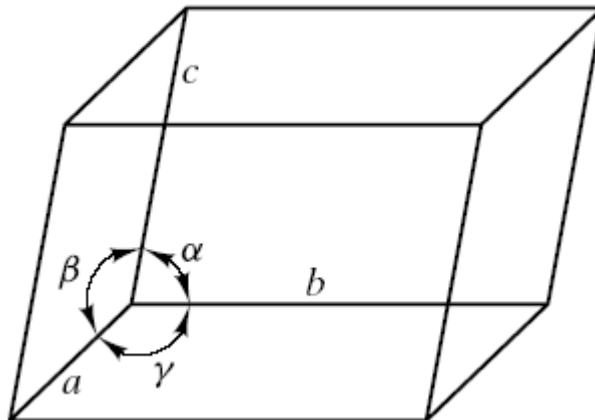


Figura 17 - Célula unitária genérica.

### **I.2.2.1 A estrutura monoclínica ( $\alpha'$ )**

A forma polimórfica mais comum do PP é a forma alfa ( $\alpha'$ ). Ela está presente nos componentes produzidos à pressão atmosférica. Esta célula unitária monoclínica ( $\alpha$ ) tem as seguintes características:  $a=0,666$  nm,  $b=2,078$  nm,  $c=0,6495$  nm,  $\beta=99,62^\circ$  e  $\alpha=\gamma=90^\circ$ . Sua densidade é  $0,936$  g/cm<sup>3</sup>. Sua temperatura de fusão no equilíbrio é entre  $185^\circ\text{C}$  e  $209^\circ\text{C}$ .

### **I.2.2.2 A estrutura Hexagonal ( $\beta'$ )**

Sua temperatura de fusão no equilíbrio é entre  $170^\circ\text{C}$  e  $200^\circ\text{C}$  e a sua densidade é de cerca de  $0,93\text{Kg/dm}^3$ . A fase  $\beta'$  é metaestável em relação à fase  $\alpha$ . Tracionando o material ou submetendo-o a fusão-recristalização, se pode obter a transição da fase  $\beta$  para a fase  $\alpha$ . Em relação a esta célula unitária hexagonal ( $\beta$ ), a maioria dos pesquisadores concordam com os seguintes parâmetros:  $a=1,27$  nm,  $c=0,635$  nm,  $\gamma=120^\circ$  e  $\alpha=\beta=90^\circ$ . Esta forma ocorre em condições especiais de solidificação (altas taxas de resfriamento, uso de nucleantes seletivos, cristalização sob cisalhamento). Apresenta uma maior tenacidade, possivelmente devido à transformação da fase  $\beta$  em  $\alpha$  durante a deformação e ruptura.

### **I.2.2.3 A estrutura triclínica ( $\gamma'$ )**

A sua formação é induzida pela presença de cadeias curtas, da adição de comonômeros (etileno, 1-eteno ou 1-hexeno) e principalmente da cristalização sob pressão. Acima de  $500\text{MPa}$ , as cadeias mais longas se cristalizam na forma  $\gamma'$ . A forma triclínica ( $\gamma'$ ) do PP é uma estrutura pouco conhecida e tem as seguintes características:  $a=0,654$  nm,  $b=2,14$  nm,  $c=0,650$  nm,  $\alpha=89^\circ$ ,  $\beta=99,6^\circ$  e  $\gamma=99^\circ$ . Sua densidade é de cerca  $0,954$  g/cm<sup>3</sup>. Esta forma é rara e pode ocorrer somente em polímeros de baixo peso molecular (em torno de  $6000$ ) e altas pressões (de  $10$  a  $200\text{Mpa}$ ).

### **I.2.2.4 A estrutura esmética ou mesofórmica**

Em condições de rápido resfriamento, o polímero, no estado fundido, produz uma fase de baixa ordem, descrita como uma fase vítrea esmética, também conhecida como estado mesomórfico, que corresponde a uma ordem intermediária entre o estado cristalino e amorfo. Esta forma ocorre em resfriamento brusco e é muito comum em filmes. Esta fase se

transforma em monoclinica ( $\alpha'$ ) através de recozimento por volta de  $75^{\circ}\text{C}$  ou pela deformação plástica. Possui densidade baixa, em torno de  $0,88 \text{ Kg/dm}^3$ . A figura 18 mostra um difratograma contendo uma curva de um PP monoclinica ( $\alpha'$ ), mesoformica e amorfa.

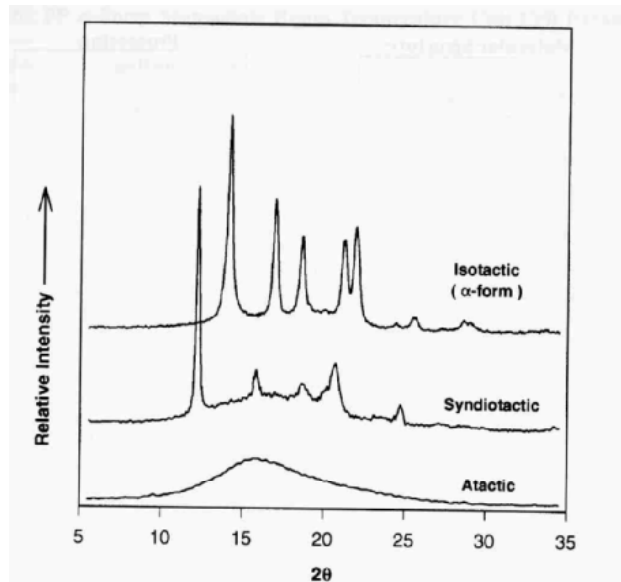


Figura 18 - Difratograma das diversas estruturas cristalinas do PP. (Moore,1996)

Nos processos de fabricação de plásticos por injeção tem-se principalmente as formas  $\alpha'$  e  $\beta'$ , sendo que a fase  $\gamma'$  é formada em situações muito especiais, principalmente em altas pressões de injeção. Normalmente a formação da fase  $\beta$  se dá nas partes mais internas da peça. Existem  $\alpha'$ , nucleantes e  $\beta'$  nucleantes que são usados em função das características esperadas para o componente. A fase  $\beta'$  apresenta maior tenacidade, maior resistência térmica e menor rigidez. (Murphy, 2001; Van der Wal et al. 1998)

### I.2.3 Comportamento térmico do polipropileno

Entende-se por comportamento térmico a resposta do material diante de mudanças de temperatura, pela adição ou extração de calor. Neste trabalho foram estudadas as temperaturas de fusão e de cristalização, bem como, as respectivas entalpias. Foram observadas significativas variações quanto à resposta térmica do material em função da natureza e da quantidade de minerais industriais nele incorporados.



Os efeitos da história térmica são geralmente observados em polímeros semicristalinos, sendo que a entalpia de fusão aumenta com o aumento do percentual de cristalinidade. Vários autores propõem valores diversos de entalpia de fusão para um PP totalmente cristalino ( $\Delta H_0$ ). Esses valores variam de 150 a 210 J/g, com uma média em torno de 165 J/g. A densidade do polipropileno isotático varia de 100% amorfo ( $\rho = 0,85 \text{ g/cm}^3$  a  $\rho = 0,855 \text{ g/cm}^3$ ) a 100% cristalino ( $\rho = 0,936 \text{ g/cm}^3$  a  $\rho = 0,946 \text{ g/cm}^3$ ). Assim como a cristalinidade, a temperatura de fusão e a temperatura de cristalização estão fortemente ligadas a taticidade e ao peso molecular, isto porque os distúrbios na taticidade da cadeia reduzem o volume das cadeias cristalizáveis. Neste trabalho, para o estudo do comportamento térmico do material, usou-se principalmente análise por DSC. (Moore, 1996)

### **I.3 Materiais compósitos particulados**

Um material compósito é *“um material formado por dois ou mais componentes, com identidade química e forma diferentes, que se conservam distintos após o processamento e que são separados por uma interface mais ou menos definida. A adesão entre esses componentes é tal que as cargas são transferidas para os elementos de maior resistência mecânica/módulo, geralmente dispersas no componente que atua como matriz.”*(Ferrante, 2002)

No caso de compósitos de matriz polimérica têm-se talvez os ganhos mais significativos em relação à matriz pura, quando comparado a outros compósitos de diferentes matrizes. Neste trabalho usou-se partículas de diferentes formas dispersas numa matriz polimérica.

O polipropileno carregado com materiais particulados tem sido usado em grandes quantidades, em várias áreas, nos últimos anos. Entre as maiores aplicações desse material está a indústria automotiva, de móveis e de eletrodomésticos. O grande sucesso desse compósito particulado é a sua grande vantagem na relação preço/volume/desempenho. Grandes esforços ainda são realizados no sentido de estender a sua aplicação. O talco e o carbonato de cálcio calcítico são os materiais particulados mais usados em PP. (Pukanszky, 1994; Rabello, 2000)

Inicialmente, as cargas minerais eram adicionadas aos polímeros apenas para reduzir custos. Porém, inúmeras alterações que podiam ser vantajosas foram notadas com a adição de partículas minerais dentro da resina polimérica. Partículas rígidas, adicionadas aos polímeros, geralmente, aumentam o módulo de elasticidade e a temperatura de deflexão térmica, diminuem a contração no molde, podem diminuir o calor específico e aumentar a condutividade térmica, aumentam a opacidade do compósito e podem melhorar a aparência. Em matrizes frágeis, a adição de partículas minerais inorgânicas pode aumentar a tenacidade. Em matrizes dúcteis, geralmente a adição de minerais diminui a energia de fratura do material.

Ao utilizar-se as cargas minerais nos compósitos, seja como extensores ou para aproveitar-se das possíveis vantagens funcionais, é importante entender as propriedades dos

materiais particulados e seus efeitos ou alterações na estrutura e propriedades dos compósitos. (Khunová et al., 1999; Pukanszky, 1994) Pode-se citar como importantes fatores a serem considerados em um estudo das estruturas poliméricas carregadas:

- O efeito das cargas na cristalinidade dos compósitos;
- O efeito das cargas no comportamento mecânico dos compósitos;
- O efeito das cargas no comportamento dinâmico mecânico dos compósitos;
- O estudo do processamento do compósito para a obtenção da forma final;
- O efeito das cargas no comportamento óptico dos compósitos;
- O efeito das cargas nas propriedades térmicas dos compósitos.

Outras propriedades, como as elétricas, a degradação ambiental, a retardação de chama, a permeabilidade aos gases, etc, podem ser influenciadas pelas cargas. Porém, como não foram estudadas nesse trabalho, não serão discutidas.

### **I.3.1 Efeito das cargas na estrutura da matriz**

O PP é um polímero semicristalino e, portanto, suas propriedades são influenciadas por esta estrutura cristalina, pelo tamanho e pela perfeição dos cristalitos, pela dimensão e número dos esferulitos e, também pelo peso molecular. Porém, uma correlação direta entre a microestrutura e as propriedades macroscópicas são de difícil determinação. O que se pode observar é que, com a mudança do percentual de cristalização e o tamanho dos esferulitos, o módulo de elasticidade aumenta, mas a elongação diminui.

A carga pode mudar a estrutura cristalina e, conseqüentemente, as propriedades do compósito. O principal efeito das cargas na estrutura cristalina é o efeito nucleante, porém, tal efeito não é ainda totalmente explicado. De um modo geral, menores tamanhos de partícula tendem a ter uma maior capacidade de nucleação, como pode-se constatar, de um modo qualitativo, na Figura 19, que traz os picos de cristalização de diversos compósitos em função da área superficial da carga. (Pukanszky, 1994) Nota-se que quanto menor for a granulometria da carga, maior será a temperatura de cristalização do material, sabendo que a área superficial é inversamente proporcional a sua granulometria.

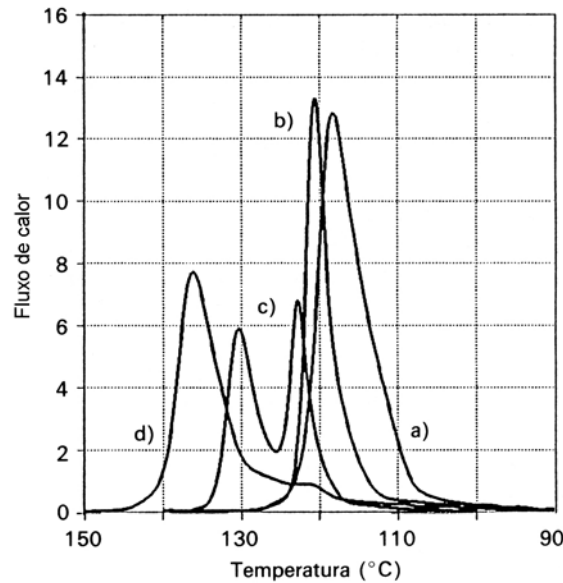


Figura 19 – Picos de cristalização para compósitos de polipropileno com 20% em volume de cargas de diferentes áreas superficiais: (a) sem carga, (b) 2,2 m<sup>2</sup>/g, (c) 5,0 m<sup>2</sup>/g (d) 16,5 m<sup>2</sup>/g .

Além de reduzir a granulometria, um maior ângulo de molhamento da matriz tende a aumentar a nucleação dos esferulitos.

### I.3.2 Comportamento mecânico de materiais poliméricos

Entende-se como propriedade de um material como sendo a resposta do material em função de um estímulo. Se o estímulo for mecânico e a resposta medida for mecânica está-se diante de uma propriedade mecânica. Se o estímulo for uma onda eletromagnética na faixa do visível a resposta medida será uma propriedade ótica e assim por diante. Outro conceito importante de ser entendido quando são estudadas propriedades de materiais é a isotropia e a anisotropia. Materiais ou componentes isotrópicos são aqueles que apresentam iguais propriedades independente da direção de aplicação do estímulo, ao contrário, anisotropia é a diferença na resposta do material resposta quando diferentes direções são estimuladas.(Ferrante, 2002)

O módulo de elasticidade - E - de um material é dado pela sua resistência à deformação elástica quando uma carga conhecida é aplicada. Normalmente o módulo de elasticidade é medido em um ensaio de tração sendo sua unidade de medida no SI o N/mm<sup>2</sup> ou Mpa. O coeficiente angular na região elástica é denominado módulo de elasticidade. A

resistência mecânica de uma material é dada como a maior tensão que o material pode ser submetido sem que haja ruptura. Em um diagrama tensão versus deformação a resistência mecânica é o valor da tensão no ponto de máximo da curva. A tenacidade é a resistência à fratura em altas taxas de carregamento, ou melhor, quando o material é submetido a um choque. Neste caso mede-se a energia absorvida pelo material para fraturá-lo.

Os materiais poliméricos, por serem constituídos por longas cadeias chamadas macromoléculas e por apresentarem uma estrutura bastante particular quando comparados aos metais ou cerâmicos, apresentam uma resposta mecânica muito mais dependente do tempo. Em outras palavras, eles tendem a apresentar um comportamento viscoelástico.

A figura 20 ilustra esquematicamente o comportamento em tração de um polímero semicristalino. De um modo geral os polímeros apresentam uma transição contínua entre a região de deformação elástica e a plástica, considerando um diagrama tensão x deformação. (Dieter, 1981) Para o polipropileno, a região elástica não é perfeitamente linear devido a principalmente a fase amorfa. O corpo de prova ilustrado na figura 20 traz os vários estágios de deformação. Pode-se observar que a formação de estricção não é estável como nos metais, se alastrando a todo o corpo de prova antes da fractura. Fenômeno “semelhante” ao endurecimento por deformação plástica nos metais. É apontada com a flecha em azul o ponto da curva tomado para a resistência à tração do material. Alguns autores chamam este ponto da curva de resistência ao escoamento.



Figura 20 - Comportamento em tração de um polímero semicristalino. (Callister, 2002)

O aumento da resistência mecânica, causado pela dispersão de partículas finas insolúveis numa matriz polimérica, pode ser comparado ao fenômeno de *endurecimento por dispersão*, que, por sua vez, ocorre nos metais cristalinos, porém, nos polímeros, os efeitos

das características da carga no desempenho e nas propriedades mecânicas do compósito podem ser bastante contraditórias.

As propriedades mecânicas, como a resistência e a tenacidade do polímero com cargas inorgânicas minerais, dependem, não só da matriz polimérica, mas também da forma, da dimensão e do percentual de carga, da adesão carga/matriz, das cargas elétricas superficiais presentes nessas, da dispersão das partículas na matriz e dos parâmetros de processo de fabricação do componente. Estas partículas induzem, na matriz, concentrações de tensões. Os pontos de esforço máximo estão situados nos pólos, no caso de partículas perfeitamente aderentes e no equador das partículas, no caso de fraca adesão. Uma maior concentração de tensões tende a reduzir a resistência à tração do material. A forma, a adesão e a distribuição granulométrica das partículas são características importantes em relação à tenacidade e resistência.(Díez-Gutiérrez , 1999; Pukanszky, 1994)

O talco, o calcário calcítico são os materiais particulados mais usados como carga inorgânica em polipropileno. Neste trabalho foram estudadas as duas cargas citadas e, além dessas, foi proposto como nova aplicação para o material, o calcário dolomítico da região de Caçapava do Sul/RS além de certos tipos e caolim.

### **I.3.3 O modelamento do comportamento mecânico dos compósitos**

O estudo da variação das propriedades mecânicas de compósitos poliméricos em função da fração volumétrica de carga mineral é de particular interesse para se poder dispor de uma ferramenta de previsão do comportamento mecânico do material composto e para poder formulá-lo com maior eficiência. Atualmente existem vários modelos que tentam descrever o comportamento mecânico em relação ao módulo de elasticidade. A maioria deles descreve esse comportamento somente em função da fração volumétrica da carga. Os modelos mais sofisticados consideram também o fator de empacotamento que, por sua vez, tem relação com o espaçamento médio linear entre as partículas e com a sua forma.(Nielsen, 1966)

A maioria das teorias de aumento de resistência pela dispersão de partículas insolúveis são baseadas em partículas esféricas idealizadas. Porém, a forma das partículas pode ser importante, principalmente pela mudança em espaçamento médio linear. Em frações de

volume iguais, as formas mais alongadas tendem a propiciar maior resistência e rigidez do que as formas mais esféricas. (Crawford, 1998)

Por fim, há modelos que consideram a partícula como uma fibra curta, através da relação comprimento/espessura. Talvez a maior limitação dos modelos em geral seja a dificuldade em estimar a alteração da matriz em função da adição de carga e a interação carga-partícula. Outra dificuldade no modelamento reside na quantificação do volume efetivo de carga mineral presente no compósito, pois este volume envolve, além da massa do mineral incorporado, o volume de polímero imobilizado na interface da matriz.

### **I.3.3.1 Modelamento do módulo de elasticidade**

A rigidez é uma das propriedades mais importantes dos materiais. A sua importância se deve, principalmente, ao fato de que a maioria dos componentes usados na engenharia são submetidos a carregamentos somente dentro do regime elástico. Define-se como rigidez de um material a sua capacidade de resistir a deformações elásticas quando submetido a algum tipo de carregamento. A rigidez pode ser quantificada com um ensaio de tração. Neste caso, normalmente, a rigidez é medida pela derivada primeira em um ponto da curva tensão-deformação. Este ponto geralmente é a origem. Também pode ser quantificada pelo coeficiente angular da reta secante, que vai da origem até algum valor de tensão pré-estabelecido da curva de tensão-deformação do material no regime elástico. O valor obtido desta derivada, seja por qual for o método, é chamado de módulo de elasticidade ou módulo de Young, representado pela letra E. Esta grandeza intrínseca do material é expressa em unidades de tensão, ou seja, força por área.

Um dos principais efeitos da adição de cargas minerais em polímeros é o aumento do módulo de elasticidade. Pode-se dizer que o módulo de elasticidade é uma das propriedades mais medidas e por isso a que mais possui modelos que tentam prever o seu valor. Os modelos matemáticos que descrevem o comportamento elástico de sistemas poliméricos heterogêneos podem ser reunidos em três grupos:

- Modelos baseados na teoria da reologia das soluções;
- Modelos Analíticos baseados na teoria da elasticidade;
- Modelos semi-empíricos, derivados dos modelos analíticos, nos quais são adicionados parâmetros ajustáveis.

Ainda não existe consenso entre os pesquisadores no que diz respeito ao melhor modelo a ser aplicado. Cada modelo é mais adequado a alguma situação específica, portanto, nenhum modelo responde de maneira satisfatória a todos os compósitos.

A seguir serão apresentados os modelos considerados mais importantes para descrever o comportamento mecânico de materiais compósitos em módulo de elasticidade. A maioria dos modelos usados em sistemas dispersos são derivados das equações de Einstein, desenvolvidas em suspensões de partículas rígidas e esféricas. Tais equações foram desenvolvidas para baixas concentrações (1-2%). Porém, no caso de compósitos poliméricos, as concentrações de carga são geralmente superiores e portanto parâmetros adicionais foram acrescentados a essas equações.(Einstein, 1956; Pukanszky, 1994)

A taxa de aumento da rigidez depende do tipo e da anisotropia da carga. Um fator de difícil previsão nos modelos é a orientação das partículas anisotrópicas, que depende das condições de processamento.

O grande número de modelos para a previsão do módulo de elasticidade é devido à importância dessa propriedade. Isso também porque o módulo de elasticidade é medido em baixas deformações, ainda em um nível em que a teoria da viscoelasticidade linear pode ser aplicada no desenvolvimento dessas equações.

#### **I.3.3.1.1 A Lei das misturas**

A Lei das misturas foi um dos primeiros modelos propostos para a previsão do módulo de elasticidade e não está baseado em uma única equação, mas em duas equações, que descrevem o comportamento limite do compósito em função da quantidade de carga. (Brandrup, 1989) Neste modelo são considerados os casos extremos em que as fases estão submetidas a mesma deformação (isodeformação) e o caso em que as fases estão submetidas a mesma tensão (isotensão). Alguns autores usam este modelo para diferenciar compósitos de nanocompósitos.(Callister, 2002)

As equações 2 e 3 se referem a lei das misturas. Tem-se, portanto, as seguintes equações:

Para isodeformação - limite superior do modelo:

$$E_c = (1 - V_f)E_m + V_fE_f \quad (2)$$



Sendo por definição,

$$\varepsilon_c = \varepsilon_m = \varepsilon_f$$

$$\sigma_c = \sigma_m + \sigma_f$$

Onde:

$E_c$  → módulo de elasticidade do compósito

$E_m$  → módulo de elasticidade da matriz

$E_f$  → módulo de elasticidade da carga/fibra

$V_f$  → volume da carga/fibra

$\varepsilon_c$  → deformação no compósito

$\varepsilon_m$  → deformação na matriz

$\varepsilon_f$  → deformação na carga/fibra

$\sigma_c$  → tensão no compósito

$\sigma_m$  → tensão na matriz

$\sigma_f$  → tensão na carga/fibra

A figura 21 ilustra o caso de isodeformação.

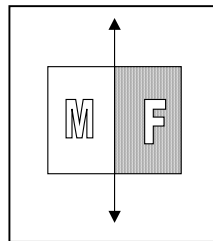


Figura 21 - Caso de isodeformação.

Para isotensão - limite inferior - tem-se:

$$\frac{1}{E_c} = (1 - V_f) \frac{1}{E_m} + V_f \frac{1}{E_f} \quad (3)$$

Sendo por definição,

$$\varepsilon_c = \varepsilon_m + \varepsilon_f$$

$$\sigma_c = \sigma_m = \sigma_f$$

A figura 22 ilustra o caso de isotensão.

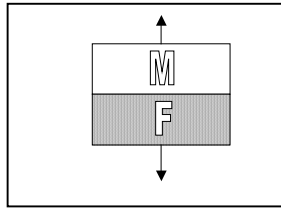


Figura 22 - Caso de isotensão

O módulo de elasticidade real do compósito, em função do percentual de carga mineral, geralmente apresenta um valor entre os descritos pelas equações acima. Quanto maior for a diferença entre o módulo de elasticidade da matriz polimérica e a carga mineral, maior será a distância entre os dois comportamentos limites e, conseqüentemente, maior será a imprecisão do modelo.

#### I.3.3.1.2 Evolução dos modelos do módulo de elasticidade

Em 1906, estudando o movimento brauniano, Einstein (Einstein, 1956) desenvolveu um modelo para traduzir a perturbação no escoamento de um fluido causado por partículas esféricas em suspensão. A partir desse estudo, outros autores desenvolveram outros modelos e integraram parâmetros, como o tamanho das partículas, o fator de forma, etc. O modelo de Einstein relaciona a viscosidade de uma suspensão com a concentração de partículas rígidas e está matematicamente descrito pela equação 4.

$$\eta_c = \eta_m(1 + 2,5c) \quad (4)$$

Onde,

|          |                             |
|----------|-----------------------------|
| $\eta_m$ | Viscosidade do meio líquido |
| $c$      | Concentração de partículas  |
| $\eta_c$ | Viscosidade da suspensão    |

Um grande número de autores aplica os modelos originários da reologia das suspensões na mecânica dos materiais. Para tanto, se considera uma analogia entre a viscosidade da suspensão e o módulo de elasticidade:

$$\frac{\eta_c}{\eta_m} \approx \frac{G_c}{G_m}$$

E para o módulo de elasticidade tem-se a equação 5:

$$E_c = E_m(1 + 2,5\phi) \quad (5)$$

Onde,

|        |                                     |
|--------|-------------------------------------|
| $E_c$  | Modulo de elasticidade do compósito |
| $E_m$  | Modulo de elasticidade da matriz    |
| $\phi$ | Fração volumétrica de carga         |

As hipóteses desse modelo são as seguintes: as cargas são esféricas e rígidas, as concentrações de carga são baixas (até 2%), não existe interação entre as partículas, a adesão é perfeita entre a matriz e a carga e a dispersão é boa. Obviamente tais hipóteses afastam bastante o resultado do modelo da situação real.

Para concentrações de até 30%, Guth (Guth, 1945) adicionou um termo de ordem 2, para compensar o efeito de interação entre as cargas, como mostrado na equação 6.

$$E_c = E_m(1 + 2,5\phi) + 14,1\phi^2 \quad (6)$$

E para cargas com forma variável (anisotrópicas) adicionou-se um fator de forma  $f$ , equação 7.

$$E_c = E_m(1 + 0,67f\phi + 1,62f^2\phi^2) \quad (7)$$

Porém, uma das maiores limitações destes modelos, baseados na reologia das suspensões, é dada por Nielsen (Nielsen, 1967; Nielsen, 1969) na equação 8. Portanto, é difícil estimar com precisão o módulo de elasticidade da carga

$$\frac{\eta_c}{\eta_m} > \frac{G_c}{G_m}, \text{ para } \nu_m < 0,5 \quad \nu_m \quad (8)$$

Onde:

$\nu_m$  é o coeficiente de poisson da matriz

Em 1956, Kerner criou um dos modelos mais utilizados para descrever o comportamento elástico de materiais poliméricos carregados com partículas. (Nielsen, 1969) Este modelo considera esferas dispersas em uma matriz onde a adesão é perfeita entre partícula e matriz. Supõe-se que a influência de uma partícula sobre as propriedades da matriz é notável até uma certa distância, a partir da qual a matriz apresenta propriedades homogêneas. As propriedades da região de interface, que está entre a partícula e a distância crítica, são intermediárias às propriedades da matriz e da partícula. Quando a carga mineral é muito mais rígida do que a matriz se obtém a equação 9, na qual o módulo de elasticidade do material compósito depende somente do módulo e do coeficiente de Poisson da matriz e da fração volumétrica de carga. Os símbolos usados nas próximas equações representam os mesmos parâmetros das equações anteriores.

$$E_c = E_m \left[ 1 + \frac{15\phi_f(1-\nu_m)}{(1-\phi_f)(8-10\nu_m)} \right] \quad (9)$$

Em 1970, Nielsen modificou a expressão de Kerner e propôs o modelo de Kerner-Nielsen (kn), segundo a equação 10, 11 e 12. (Pukanszky, 1994)

$$E_c = E_m \frac{1 + A_{kn} B_{kn} \phi_f}{1 - B_{kn} \phi_f} \quad (10)$$

$$A_{kn} = \frac{7 - 5\nu_m}{8 - 10\nu_m} \quad (11)$$

$$B_{kn} = \frac{\left( \frac{E_f}{E_m} - 1 \right)}{\left( \frac{E_f}{E_m} + A_{kn} \right)} \quad (12)$$

Onde os coeficientes  $A_{kn}$  e  $B_{kn}$  são determinados a partir das propriedades elásticas dos materiais segundo as equações 11 e 12.

A seguir, também em 1970, Lewis e Nielsen introduziram um parâmetro que leva em consideração o empacotamento das partículas, como mostrado na equação 13. Esta equação possui dois parâmetros ajustáveis  $A_{kn}$  e  $B_{kn}$ . O parâmetro  $A_{kn}$  é relacionado a anisotropia da carga e deriva do coeficiente de Eintein  $K_e$ , onde  $A=K_e-1$ . O parâmetro  $\Psi$  depende além da fração volumétrica, do máximo empacotamento das partículas,  $\phi_f^{\max}$  e é calculado pela equação 14.( Lewis & Nielsen, 1970)

$$Ec = Em \frac{1 + A_{kn} B_{kn} \phi_f}{1 - B_{kn} \Psi \phi_f} \quad (13)$$

$$\Psi = 1 + \left( \frac{1 - \phi_f^{\max}}{\phi_f^{\max 2}} \right) \phi_f \quad (14)$$

Onde  $\phi_f^{\max}$  é afetado pela granulometria e pela anisotropia da carga.

Tsai e Halpin sugerem um modelo para fibra curta distribuída aleatoriamente, aplicável também para cargas anisotrópicas, como o talco. Tal modelo é mostrado nas equações 15, 16 e 17.

$$Ec = \frac{3}{8} E // + \frac{5}{8} E \perp \quad (15)$$

$$E // = Em \left( \frac{1 + Ah Bh \phi_f}{1 - Bh \phi_f} \right) \quad (16)$$

$$Ah = \frac{2D}{e_f} \quad (17)$$

Onde,

D é o diâmetro médio das partículas

Ef é a espessura da partícula

$E_{//}$  e  $E_{\perp}$  são o módulo de elasticidade medidos na direção longitudinal e transversal a orientação das fibras.

$E_{\perp}$  equivale ao módulo de Kerner Nielsen

### I.3.3.2 Modelamento da resistência à tração

O modelamento da resistência à tração - “ $\sigma_y$ ”, definida aqui como sendo o ponto de máximo da curva tensão x deformação do material, apresenta maiores discrepâncias em relação aos dados experimentais quando comparado ao modelamento do módulo de elasticidade, pois a medida da resistência à tração envolve deformações plásticas, as quais são difíceis de prever até para materiais perfeitamente elásticos como os metais cristalinos. Mesmo assim, existem vários modelos que tentam prever esse comportamento para polímeros. Descreve-se a seguir alguns desses modelos.

O modelo sem adesão foi uma das primeiras aproximações para a previsão da resistência à tração, descrito pela equação 18.

$$\sigma_c = (1 - \phi_f) \sigma_m \quad (18)$$

O modelo semi-empírico de Nicolais e Narkis, afirma que a seção transversal efetiva do compósito se reduz com a adição de carga. (Nicolais & Narkis, 1971; Nicolais & Nicodemo, 1974) Para tanto propõe a equação 19:

$$\sigma_c = \sigma_m \left( 1 - a \phi_f^{2/3} \right) \quad (19)$$

A principal limitação desse modelo reside no fato de que quando a fração volumétrica de carga é superior a 75% a  $\sigma_c$  prevista do compósito seria nula, o que na prática não é verdadeiro. Este modelo não considera efeitos de concentração de tensões ou interações polímero-carga. Devido a essas limitações, alguns desvios podem ocorrer. A influência do fator de forma das cargas sobre a resistência à tração, para o caso de fraca adesão interfacial, é dado pelo coeficiente **a** da equação 19. A correção da equação em relação a dados experimentais sugere que **a** = 1,21, para esferas de vidro; **a** = 0,7, para partículas irregulares

de  $\text{CaCO}_3$  e  $a = 0,35$ , para fibras de vidro. O valor de  $a$  decresce a medida em que o fator de forma aumenta.

Para o caso de adesão perfeita entre as partículas e a matriz, Nielsen propôs a equação 20. (Nielsen, 1967)

$$\sigma = \sigma_m \left( 1 - \phi_f^{2/3} \right) S_{ct} \quad (20)$$

Onde  $S_{ct}$  é função da concentração de tensões e assume o valor 1 quando não existe tal efeito.

A figura 23 mostra o efeito na resistência mecânica em função do percentual de carga e do tamanho de partícula. (Pukanszky, 1994) Este efeito é devido à concentração de tensões e, em maior grau, à interação carga-matriz.

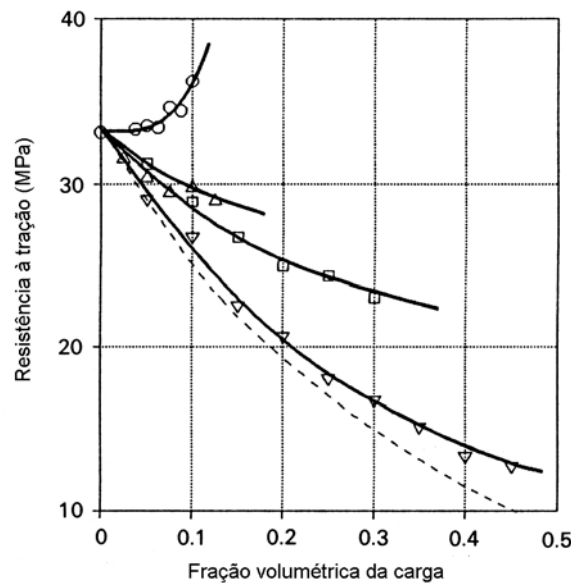


Figura 23 – Efeito da granulometria da carga na resistência a tração do compósito: (○) 0,01 μm (Δ) 0,08 μm (□) 3,3 μm (∇) 58,0 μm

Pukanszky (Pukanszky, 1990) propôs o seguinte modelo representado pelas equações 21 e 22. O principal aspecto a ser observado neste modelo é que o mesmo considera a existência de um certo grau de interação entre a partícula e a matriz, o que favorece a resistência a tração do compósito. Pukanszki sugere um modelo que leva em conta a redução da área transversal e também a interação carga-polímero. Eventualmente uma ação de reforço

pode ocorrer devido à interação carga partícula. O modelo traz um parâmetro de interação B. A limitação deste modelo é que não leva em conta a anisotropia das partículas e nem a concentração de tensões. Porém, em partículas esféricas ou quase esféricas, este modelo pode quantificar de certo modo a interação partícula-matriz e seu efeito na resistência à tração. Se  $B=0$  a adesão é nula.

$$\sigma_c = \left[ \frac{1 - \phi_f}{1 + 2,5\phi_f} \right] \sigma_m \exp(B\phi_f) \quad (21)$$

$$B = (1 + dA_f\rho_f) \ln\left(\frac{\sigma_i}{\sigma_m}\right) \quad (22)$$

Onde,

|          |                                   |
|----------|-----------------------------------|
| $A_f$    | área superficial da carga         |
| $\rho_f$ | densidade da carga                |
| $d$      | espessura da interfase            |
| $\sigma$ | resistência à tração da interfase |

Pukanszky propôs uma série de outros modelos, sendo que a equação 23 traz uma das equações propostas. Além deste, outros modelos foram propostos, mas que são difíceis de serem ajustados e conseqüentemente aplicados.(Pukanszky, 1994)

$$\sigma_c = \sigma_m \frac{1 - \phi_f}{1 - K_{te}\phi_f} \quad (23)$$

Onde  $K_{te}$  é uma constante que depende da transferência de esforços entre a partícula e a matriz.

Para a fibra curta foi proposto um modelo para a resistência à tração dado pela equação 24.

$$\sigma_c = (1 - \phi_f)\sigma_m + \frac{L_f}{R_f}\tau\phi_f \quad (24)$$



Onde  $R_f$  e  $L_f$  são, respectivamente, o raio e o comprimento da fibra. O parâmetro  $\tau$  é o esforço cortante paralelo as fibras e depende da adesão, assumindo o valor zero se a adesão é nula.

As figura 24, 25 e 26, mostram o módulo de elasticidade e a resistência à tração de compósitos de polipropileno e carbonato de cálcio calculados por diferentes modelos. Espera-se um comportamento do compósito sempre igual ou superior ao calculado.

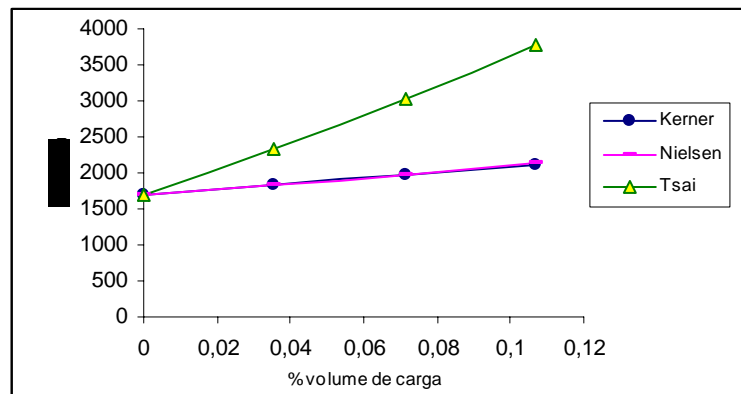


Figura 24 - Comparação entre os três modelos para o módulo de elasticidade

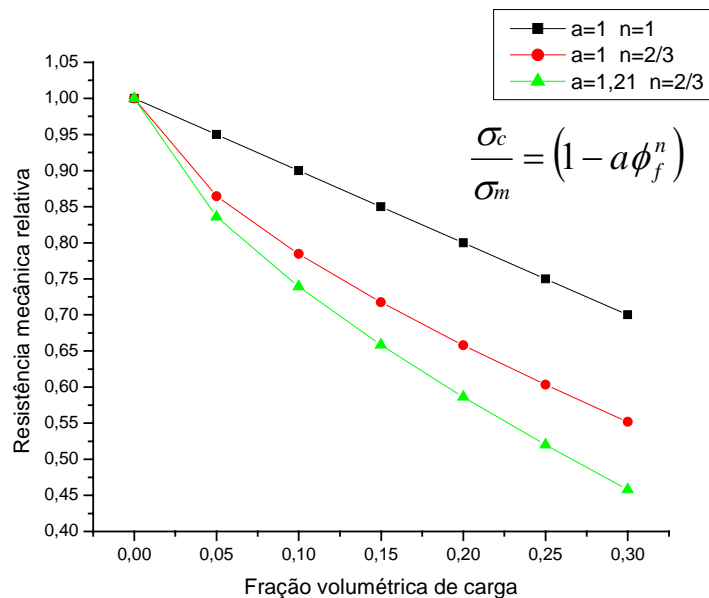


Figura 25 - Modelo de semi-empírico de Nicolais e Narkis para diferentes parâmetros

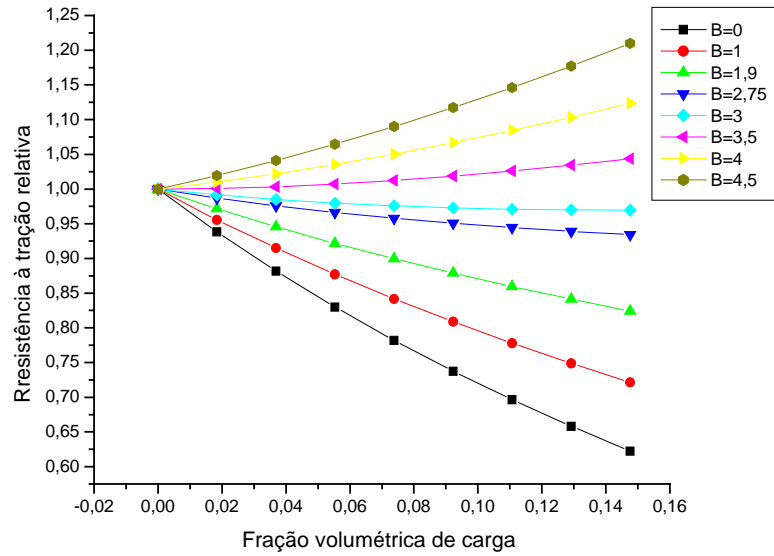


Figura 26 - Comparação entre os parâmetros B do modelo de Pukanszki para a resistência a tração -  $\sigma_y$ .

No capítulo de resultados e discussões será feita uma comparação entre os resultados obtidos e os principais modelos aqui abordados.

#### I.4 A viscoelasticidade

Por definição, um material apresenta um comportamento viscoelástico quando coexistem os comportamentos de um sólido elástico e um sólido viscoso. Um material é dito viscoso quando há uma dependência entre os esforços e a velocidade de deformação. Em outras palavras, no material viscoelástico, a deformação resultante de um certo esforço é dependente do tempo.

Um material de comportamento elástico apresenta, a baixas tensões, uma relação linear entre a tensão ( $\sigma$ ) e a deformação ( $\epsilon$ ), sendo que a constante de proporcionalidade entre essas duas grandezas é definida como o módulo de elasticidade. A equação 24 define matematicamente esta relação, ou seja:

$$\sigma = E \cdot \epsilon \quad (24)$$

Onde  $\sigma$  é a tensão aplicada,  $E$  é o módulo de elasticidade (módulo de Young) e  $\epsilon$  é a deformação específica.

Já o comportamento viscoelástico, a viscoelasticidade, é definido matematicamente pela equação 25. (Pavan, 1983; Crawford, 1998)

$$\sigma(t) = F[\epsilon(t), \epsilon(t' < t)] \quad (25)$$

Onde  $F$  é uma função da deformação no instante  $t$  e da deformação anterior. Ou seja, a tensão  $\sigma$  no instante  $t$  depende não só da deformação  $\epsilon$  no instante  $t$ , mas de toda a história precedente de  $\epsilon$ . Do ponto de vista fenomenológico, o comportamento viscoelástico é investigado impondo ao material uma sollicitação mecânica e observando a resposta no tempo.

Dependendo do tipo da lei temporal, segundo a qual varia a sollicitação (tensão ou deformação), esta pode classificar-se em: (Pavan, 1983; Crawford, 1998)

1. Transitória ou quase estática  $\rightarrow$  Tensão constante (Creep) ou deformação constante
2. Periódica ou dinâmica  $\rightarrow$  Sollicitação senoidal (análise dinâmico mecânica)

As figuras 27 e 28 ilustram cada caso.

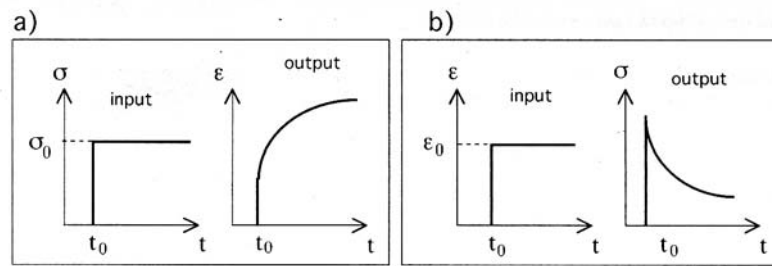


Figura 27 – Solicitação quase estática mostrando o caso de esforço constante (a) e o caso de deformação constante (b). (Pavan, 1983; Crawford, 1998)

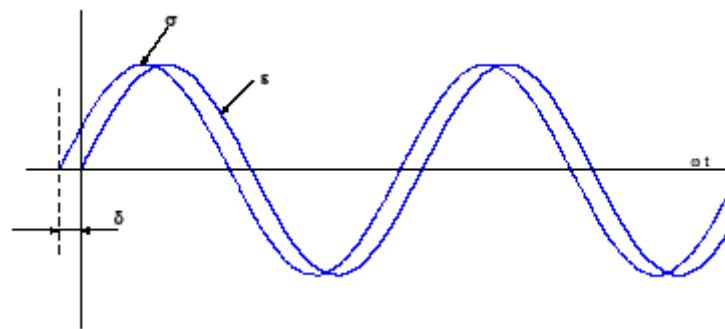


Figura 28 – Solicitação senoidal representada pelas curvas de tensão e deformação mostrando o ângulo de defasagem  $\delta$  entre essas duas grandezas.

Comparando-se com um material perfeitamente elástico, pode-se dizer que o mesmo apresenta uma deformação constante no tempo quando submetido a uma tensão constante ou apresenta uma tensão constante quando deformado de maneira constante. Já para solicitação dinâmica, a diferença entre um material elástico e o viscoelástico está no fato de que o material viscoelástico tem a sua deformação defasada com a tensão aplicada. Em outras palavras, em um material viscoelástico a máxima deformação não coincide com a máxima tensão.

Para solicitação a esforço constante (Creep) pode-se definir matematicamente as seguintes grandezas:

A equação 26 define a relaxação a creep.

$$D_{\text{creep}}(t) = D_c(t) = \varepsilon(t) / \sigma_0 \quad (26)$$

Onde  $\sigma_0$  é a tensão inicial.

O módulo de creep é definido pela equação 27.

$$E_{\text{creep}}(t) = E_c(t) = \sigma_0 / \varepsilon(t) \quad (27)$$

A relaxação a creep é mais usual para este tipo de solitação

Para a deformação constante tem-se a equação 28 para módulo de relaxação.

$$E_{\text{relax}}(t) = E_r(t) = \sigma(t) / \varepsilon_0 \quad (28)$$

Onde  $\varepsilon_0$  é a deformação inicial.

Por fim, a relaxação a Creep é definida pela equação 29.

$$D_{\text{relax}}(t) = D_r(t) = \varepsilon_0 / \sigma(t) \quad (29)$$

O módulo de relaxação é mais usual para esta solitação.

#### **I.4.1 Viscoelasticidade linear e não linear**

De um ponto de vista fenomenológico a diferença entre o comportamento viscoelástico linear e não linear pode ser evidenciado mediante ensaios de creep ou de relaxação.

A figura 29 representa a resposta para o comportamento viscoelástico linear para creep e a figura 30 para relaxação.

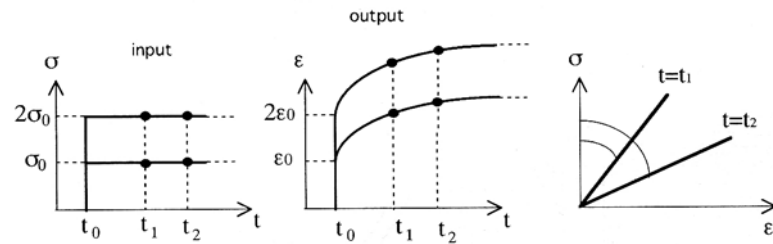


Figura 29 – Comportamento viscoelástico linear. Ensaio de Creep. Curva de tensão constante, resposta de deformação e relação linear entre tensão e deformação.

A inclinação de  $\epsilon$  versus  $\sigma$  é o valor da relaxação a creep  $D$  que, por sua vez, é função do tempo ( $D=D(t)$ ). Neste caso há uma relação linear entre  $\epsilon$  e  $\sigma$ . (Pavan, 1983; Crawford, 1998)

Relaxamento:

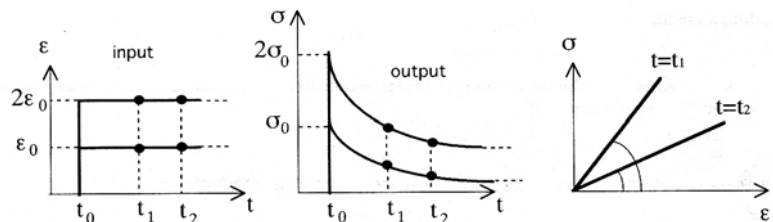


Figura 30 – Comportamento viscoelástico linear. Ensaio de Relaxação. Curva de deformação constante, resposta de tensão e relação linear entre tensão e deformação.

A inclinação de  $\sigma$  versus  $\epsilon$  é o valor do módulo de relaxamento  $E$  que, por sua vez é função somente do tempo ( $E=E(t)$ ). Neste caso há uma relação linear entre  $\sigma$  e  $\epsilon$ .

A figura 31 e 32 traz as curvas para o comportamento não linear.

Creep:

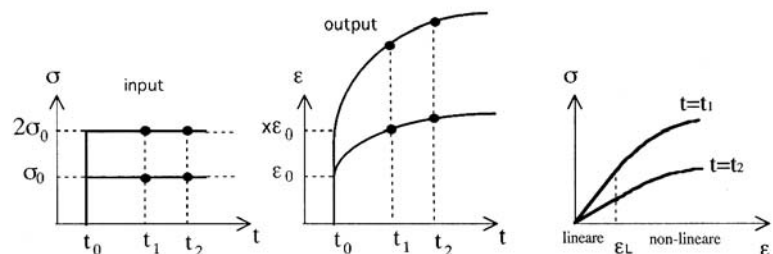


Figura 31 – Comportamento viscoelástico não linear. Ensaio de Creep.

Neste caso o comportamento é linear somente para pequenas deformações. Para  $\varepsilon > \varepsilon_L$  não existe mais proporcionalidade direta entre  $\sigma$  e  $\varepsilon$ , então a relaxação a creep é função do tempo e do esforço aplicado. ( $D=D(t, \sigma)$ ).

Relaxamento:

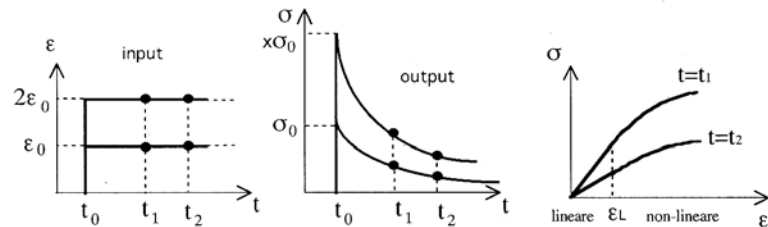


Figura 32 – Comportamento viscoelástico não linear. Ensaio de Relaxação.

Também para este caso o comportamento é linear somente para pequenas deformações. Para  $\varepsilon > \varepsilon_L$  não existe mais proporcionalidade direta entre  $\sigma$  e  $\varepsilon$ , então o módulo de relaxação é função do tempo e do esforço aplicado. ( $E=E(t, \sigma)$ ).

#### 1.4.2 Solicitação dinâmica dos materiais viscoelásticos

O sistema mais simples a ser analisado é o caso no qual o material é submetido a um esforço que varia no tempo, segundo a equação 30, representado pela figura 28. (Pavan, 1983; Crawford, 1998; Nielsen, 1969)

$$\sigma = \sigma \sin(\omega t) \quad (30)$$

Onde  $\omega$  é a velocidade angular do vetor em radianos por segundo, que equivale a  $2\pi f$ , sendo  $f$  é a frequência em hertz.

Impondo-se ao material uma deformação unidirecional senoidal, a deformação  $\varepsilon$  será dada em função do tempo pela equação 31.

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin \omega t \quad (31)$$

Onde  $\varepsilon_0$  representa a amplitude e  $\omega$  a frequência de solicitação.

Devido às propriedades tempo-dependentes do polímero, a resposta resultante é fora de fase com o estímulo aplicado. Portanto, se o material é viscoelástico linear, a tensão  $\sigma$  correspondente a uma dada deformação será:

$$\sigma = \sigma_0 \text{sen}(\omega t + \delta) \quad (32)$$

Onde  $\delta$  é o ângulo de defasagem entre a tensão e a deformação.

Nesta análise (DMTA) o corpo de prova é deformado ciclicamente de forma senoidal com uma amplitude de deformação pré-fixada e a correspondente força necessária para essa deformação é medida ao longo do tempo. Normalmente são aplicados baixos carregamentos para assegurar que se está dentro do regime viscoelástico linear.

Para materiais idealmente elásticos, como os metais, a deformação ocorre em fase com a tensão. Já para materiais poliméricos a deformação não ocorre em fase com a tensão, ou seja, a máxima força medida no corpo de prova não coincide com a máxima deformação. Portanto, as duas curvas, tensão e deformação, ocorrem com um ângulo  $\delta$  de defasagem. Quanto maior for este ângulo  $\delta$ , maiores serão as perdas de energia por dissipação no material.

A equação 32 pode também ser escrita como:

$$\sigma = \sigma_0 \text{sen}(\omega t) \cos \delta - \sigma_0 \cos(\omega t) \text{sen} \delta \quad (33)$$

Pode-se dizer que tem-se a tensão é dividida em dois termos, um elástico e o outro viscoso. Com isso, define-se o módulo do material também em dois termos, um elástico e o outro viscoso. A equação 34 define o - Módulo elástico (Storage modulus) - em fase com a deformação.

$$E' = (\sigma_0 / \epsilon_0) \cos \delta. \quad (34)$$

O módulo de elasticidade conservativo -  $E'$ : é o módulo de elasticidade, relacionado à energia armazenada e recuperável na deformação.



Já a equação 35 define módulo viscoso (Loss modulus) – defasado  $90^0$  com a deformação.

$$E'' = (\sigma_0 / \varepsilon_0) \text{sen } \delta \quad (35)$$

O módulo de elasticidade dissipativo -  $E''$ : é o módulo de dissipação, relacionado com a energia perdida e não recuperável na deformação.

Pode-se definir um modulo dinâmico total colocando a tensão como um valor complexo dado pelas equações 36 e 37.

$$\varepsilon = \varepsilon_0 e^{i \omega t} \quad (36)$$

$$\sigma = \sigma_0 e^{i(\omega t + \delta)} \quad (37)$$

A relação entre a tensão e a deformação é o que se pode-se chamar de módulo complexo,  $E^*$ : Sendo reescritp pela equação 38.

$$\sigma / \varepsilon = E^* = \sigma_0 / \varepsilon_0 e^{i \delta} = \sigma_0 / \varepsilon_0 (\cos(\delta) + i \text{sen}(\delta)) = E' + i E'' \quad (38)$$

Quanto maior for o módulo  $E''$  maiores serão as perdas mecânicas geradas no material.

Uma boa expressão que relaciona os módulos  $E'$  e  $E''$  é a tangente do ângulo  $\delta$ , dada pela equação 39.

$$\tan(\delta) = E''/E' \quad (39)$$

A Fig. 33 relaciona  $E^*$ ,  $E'$ ,  $E''$  e  $\tan \delta$  do material.

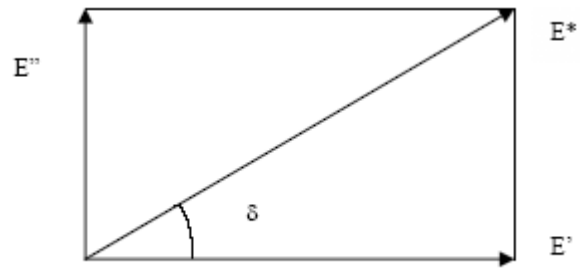


Figura 33 – Representação do módulo  $E'$ ,  $E''$ ,  $E^*$  e  $\tan \delta$

## **I.5 Propriedades ópticas dos materiais**

O comportamento ótico de um material sólido é função da sua interação com a radiação eletromagnética de comprimentos de onda dentro da região visível. Esta região é compreendida no intervalo de 400 a 700 nm de comprimento de onda. Possíveis fenômenos interativos incluem a refração, a reflexão, a absorção e a transmissão de luz incidente.(Callister, 2002) Neste trabalho, as propriedades ópticas foram estudadas objetivando a quantificação do efeito das cargas minerais na opacidade e no espectro de reflectância dos compósitos. A seguir são abordados os assuntos importantes para o entendimento do trabalho em relação às propriedades ópticas dos materiais.

Ao contrário dos minérios metálicos, o mercado dos assim chamados minerais industriais está em franca expansão no país e no mundo. Entretanto, este mercado se torna cada vez mais seletivo e exigente no que diz respeito à qualidade das matérias primas e ao lado das características tradicionalmente controladas, como a distribuição granulométrica e a composição química, existe uma tendência de estabelecerem-se especificações cada vez mais rigorosas das propriedades ópticas destes materiais.

Isto se deve ao fato de que a maioria das indústrias consumidoras destes minerais industriais os incorporam em produtos onde a aparência visual é controlada. Para estas indústrias, entre as quais as mais importantes são as que produzem plásticos, borrachas, papel, tintas e cerâmicos, variações na coloração das matérias-primas minerais implica em dificuldades no acerto da cor do produto final.(Gliese, 2003)

Por este motivo, estas indústrias estabelecem especificações rigorosas de parâmetros colorimétricos como índices de alvura e amarelamento, bem como de coordenadas colorimétricas como  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$ . Para o produtor de minerais industriais, isto se traduz em dificuldades pelo simples fato de que muitos destes parâmetros são normalmente alheios à tradição da indústria mineral. (Lozano, 1978)

De um modo geral, uma das características mais importantes dos minerais industriais, como, por exemplo, o caulim e os carbonatos, é a sua cor e, mais especificamente, a sua alvura.

Além disso, quando esses minerais são usados como cargas inorgânicas em polímeros, eles devem apresentar características ópticas apropriadas à aplicação industrial. Por outro lado o estudo das propriedades ópticas desses materiais ainda não é suficientemente conhecido.

No presente trabalho, estudou-se, pelo caráter inovador, a aplicabilidade do modelo de Kubelka-Munk na análise de filmes compósitos particulados em matriz de polipropileno. Uma vez que a teoria de Kubelka-Munk vem sendo utilizada na indústria de tintas e de papel, buscou-se analisá-la de forma a viabilizar a sua utilização em maior escala na indústria de plásticos.

### I.5.1 Refração

A luz que é transmitida para o interior dos materiais transparentes experimenta uma diminuição de velocidade, como resultado disso, a luz é “dobrada” na interface do material. Esse fenômeno é conhecido por refração. O índice de refração ( $n$ ) de um material é definido como sendo a razão entre a velocidade da luz no vácuo ( $c$ ) e a velocidade da luz no meio ( $v$ ), segundo equação 40.

$$\eta = \frac{c}{v} \quad (40)$$

Geometricamente, segundo a lei de Descartes, equação 41, a parte refratada de um raio passando por dois meios de índice de refração diferentes, será desviada segundo a razão expressa na equação 41. A figura 34 ilustra um raio luminoso dentro de uma partícula de caulinita ( $n @ 1,57$ ) somente sairá da partícula se  $\beta < 39,5^\circ$  ( $39,5^\circ$  é chamado o ângulo crítico de refração).

$$\frac{\sin\beta}{\sin\alpha} = \frac{n_1}{n_2} \quad (41)$$

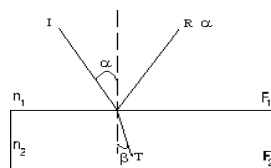


Figura 34 - Exemplo de um raio luminoso dentro de uma partícula de caulinita.

A magnitude de  $n$  irá depender do comprimento de onda da luz incidente. Para a quantificação de  $n$  determina-se a diminuição da velocidade da luz quando passa do vácuo para um meio transparente e ópticamente isotrópico. O índice de refração está relacionado ao desvio que ocorre quando um raio de luz passa em um ângulo inclinado de um meio para outro; é definido pela razão entre os senos dos ângulos de incidência e de refração. Este índice, que é adimensional, é medido segundo o método ASTM D 542. A maioria dos polímeros tem índice de refração na faixa entre 1,45 a 1,60.(Callister, 2002; CRC Handbook, 2002)

A tabela 3 fornece os índices de refração para vários vidros, cerâmicas transparentes e polímeros. No caso de cerâmicas cristalinas, em que o valor de  $n$  é anisotrópico, são fornecidos valores médios. O índice de refração médio é um bom indicador, pois, para materiais particulados, a incidência da luz se dá em diversas direções em relação ao cristal.

Tabela 3 – Valores de índice de refração de alguns materiais cerâmicos e poliméricos.( CRC Handbook, 2002)

| <b>Material</b>                               | <b>Índice de Refração Médio</b> |
|---|---------------------------------|
| <b>Cerâmicas</b>                              |                                 |
| Vidro de sílica                               | 1,458                           |
| Vidro borossilicato (Pyrex)                   | 1,47                            |
| Vidro de cal de soda                          | 1,51                            |
| Quartzo (SiO <sub>2</sub> )                   | 1,55                            |
| Vidro óxido de sílex denso                    | 1,65                            |
| Espinélio (MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) | 1,72                            |
| Periclase (MgO)                               | 1,74                            |
| Corundum (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )    | 1,76                            |
| <b>Polímeros</b>                              |                                 |
| Polietrafluoretileno                          | 1,35                            |
| Polimetil metacrilato                         | 1,49                            |
| Polipropileno                                 | 1,49                            |
| Poliétileno                                   | 1,51                            |
| Poliestireno                                  | 1,60                            |

A tabela 4 mostra o índice de refração de alguns minerais industriais, conforme o CRC Handbook of Chemistry and Physics, 2002. Nesta tabela vê-se a anisotropia de alguns materiais em relação ao índice de refração.

Tabela 4 – Valores de índice de refração de alguns minerais.

| Mineral  | Índice de Refração |          |           |
|--|--------------------|----------|-----------|
|  | $n\alpha$          | $n\beta$ | $n\gamma$ |
| Anatásio - $\text{TiO}_2$                                      | 2,488              | 2,561    |           |
| Calcita - $\text{CaCO}_3$                                      | 1,486              | 1,658    |           |
| Caulinita - $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ | 1,549              | 1,564    | 1,565     |
| Talco - $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$     | 1,545              | 1,592    | 1,595     |
| Rutilo - $\text{TiO}_2$  | 2,609              | 2,900    |           |
| Aragonita - $\text{CaCO}_3$                                    | 1,531              | 1,680    | 1,686     |
| Dolomita - $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$                        | 1,5                | 1,679    |           |

Observando-se a tabela 4 pode-se notar que o rutilo possui o maior índice de refração. Entre as cargas usadas neste trabalho a caulinita possui o menor índice de refração, porém o reduzido  $n$  pode ser compensado, para ganhar opacidade, por uma redução granulométrica. Comparando-se a calcita com a dolomita pode-se constatar que a dolomita possui um índice de refração superior, o que traria um maior poder opacificante para este mineral.

### I.5.2 Transmissão, reflexão e absorção

Os fenômenos da absorção, reflexão e transmissão podem ser aplicados à passagem de luz através de um sólido transparente. A fração de luz incidente que é transmitida através de um material transparente depende das perdas que são incorridas pela absorção e reflexão. A reflexão da luz está relacionada à quantidade de luz incidente que retorna ao meio. Já a absorção é a fração da luz incidente perdida para o material e, na maioria dos casos, armazenada na forma de calor. (Rabello, 2000)

### **I.5.3 Opacidade e Translucidez**

Um feixe de luz transmitida tem sua direção defletida e exibe uma aparência difusa como resultado de múltiplos eventos de espalhamento. A opacidade advém quando o espalhamento é tão intenso que virtualmente nenhuma fração do feixe incidente é transmitida, sem deflexão, para a sua superfície superior. Esse espalhamento interno pode resultar de várias fontes diferentes. Tanto a reflexão como a refração ocorrem internamente nos contornos dos esferulitos, o que causa um desvio no feixe incidente.

O espalhamento da luz também ocorre em materiais bifásicos em que uma fase está finamente dispersa no interior da outra, como é o caso dos materiais compósitos particulados. A dispersão do feixe ocorre através dos contornos entre as duas fases quando existe uma diferença no índice de refração para as duas fases; quanto maior for essa diferença, mais eficiente será o espalhamento. No caso de polímeros carregados com cargas minerais, quanto maior for a diferença entre o índice de refração da carga e o do polímero, maior será o poder opacificante dessa carga. (Gliese, 2003; Rabello, 2000)

No caso dos polímeros intrínsecos (sem aditivos e impurezas), o grau de translucidez é influenciado principalmente pelo grau de cristalinidade. Ocorre algum espalhamento da luz visível nas fronteiras entre as regiões cristalinas e amorfas, novamente com resultado de diferentes índices de refração. Para amostras altamente cristalinas, esse grau de espalhamento é intenso, o que leva à translucidez e, em alguns casos, até mesmo à opacidade. Os polímeros altamente amorfos são completamente transparentes. (Rabello, 2000)

### **I.5.4 A cor de um material**

As dificuldades decorrentes de trabalhar com parâmetros colorimétricos decorrem do fato da cor ser um parâmetro essencialmente subjetivo e que envolve aspectos físicos, fisiológicos e psicológicos. (Lozano, 1978) Decorre daí que a medição de parâmetros colorimétricos implica na padronização de uma série de fatores relacionados com a preparação da amostra, iluminação e geometria de medição. Os principais organismos padronizadores são: CIE (Comission Internationale d'Eclairage), TAPPI (Technical Association of the Pulp and Paper Industry),

ASTM (American Society for Testing and Materials) e ISO (International Standards Organization).

A seguir serão apresentadas algumas definições estabelecidas por estas organizações.

#### I.5.4.1 Observadores padronizados

Como a sensibilidade do olho humano à cor depende do ângulo de visão (tamanho do objeto) o CIE definiu duas geometrias padrão de observação, que são as geometrias de 2° e 10° (CIE, 1996; Minolta, 2000). Para cada uma destas geometrias, são definidas as funções tristimulus  $\bar{x}(\lambda)$ ,  $\bar{y}(\lambda)$  e  $\bar{z}(\lambda)$ , onde  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação (em nm). Estas funções podem ser observadas na Figura 35.

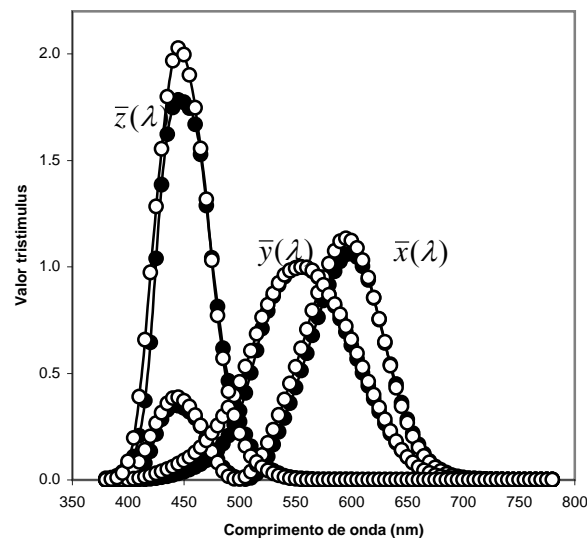


Figura 35: Funções tristimulus. -○- Observador 2°; -●- Observador 10°.

#### I.5.4.2 Sistema CIE XYZ

Em 1931 o CIE definiu o assim chamado sistema de coordenadas colorimétricas XYZ, descrito pelas Equações 42-45, onde  $s(\lambda)$  descreve a distribuição espectral do iluminante,  $\bar{x}(\lambda)$ ,  $\bar{y}(\lambda)$  e  $\bar{z}(\lambda)$  são as funções tristimulus e  $R(\lambda)$  é a reflectância espectral do objeto (CIE, 1996;



Minolta, 2000). Este sistema não é mais utilizado atualmente, mas serve de base de cálculo para outros sistemas de coordenadas colorimétricas.

$$X = k \int_{380}^{780} S(\lambda).R(\lambda).\bar{x}(\lambda).d\lambda \quad (42)$$

$$Y = k \int_{380}^{780} S(\lambda).R(\lambda).\bar{y}(\lambda).d\lambda \quad (43)$$

$$Z = k \int_{380}^{780} S(\lambda).R(\lambda).\bar{z}(\lambda).d\lambda \quad (44)$$

$$k = \frac{100}{\int_{380}^{780} S(\lambda).\bar{y}(\lambda).d\lambda} \quad (45)$$

#### I.5.4.3 Sistema CIE L\*a\*b\*

Em 1976 o CIE criou o espaço colorimétrico L\*a\*b\*, descrito pelas Equações 46-48, onde X, Y e Z são as coordenadas do objeto no sistema XYZ e X<sub>0</sub>, Y<sub>0</sub> e Z<sub>0</sub> são as coordenadas do branco *standard* sob um determinado iluminante, no mesmo sistema.(CIE, 1996; Minolta, 2000) Este é o sistema de coordenadas colorimétricas mais utilizado atualmente e a tendência é de que cada vez mais haja empresas especificando produtos em termos de L\*, a\* e b\*.

$$L^* = 116 \left( \frac{Y}{Y_0} \right)^{1/3} - 16 \quad (46)$$

$$a^* = 500 \left[ \left( \frac{X}{X_0} \right)^{1/3} - \left( \frac{Y}{Y_0} \right)^{1/3} \right] \quad (47)$$

$$b^* = 200 \left[ \left( \frac{Y}{Y_0} \right)^{1/3} - \left( \frac{Z}{Z_0} \right)^{1/3} \right] \quad (48)$$

O sistema L\*a\*b\* consiste em um sistema de coordenadas tridimensional onde o eixo L\* mede a luminosidade da amostra (variando de 0 a 100), o eixo a\* mede a tendência verde-

vermelho (valores de  $a^*$  negativos indicam uma tendência crescente da cor na direção do verde e valores positivos de  $a^*$  medem uma tendência crescente na direção do vermelho) e o eixo  $b^*$  mede a tendência (azul-amarelo). Uma forma usual de especificar a cor de um material consiste em determinar um valor de  $L^*a^*b^*$  padrão e um valor máximo de  $\Delta E^*$ .  $\Delta E^*$  é um parâmetro que mede a diferença de cor entre duas amostras, correspondendo à distância euclidiana entre dois pontos no sistema  $L^*a^*b^*$ , como detalhado pelas Equações 49-52.

$$\Delta E^* = \sqrt{\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}} \quad (49)$$

onde:

$$\Delta L^* = L^*_2 - L^*_1 \quad (50)$$

$$\Delta a^* = a^*_2 - a^*_1 \quad (51)$$

$$\Delta b^* = b^*_2 - b^*_1 \quad (52)$$

### **I.5.5 O Branco**

A maioria dos minerais industriais são essencialmente brancos, o que faz com que sejam normalmente utilizados para sua especificação algum dos parâmetros tecnológicos criados para mensurar o quanto um material é branco. O branco pode ser definido como a cor percebida pelo sistema visual humano, quando é observado, sob uma iluminação de espectro uniforme, um objeto que reflete também uniformemente a maior parte da energia incidente em toda a faixa do visível. Neste trabalho foi utilizado para a quantificação da alvura o parâmetro Alvura TAPPI. Estão listados a seguir alguns dos parâmetros mais utilizados. (HunterLab, 1995; Sève, 1996)

#### **I.5.5.1 Alvura TAPPI**

A alvura TAPPI foi criada pela indústria do papel, mas é também muito utilizada por outras indústrias. Historicamente, a alvura TAPPI correspondia à medição da reflectância de uma amostra no comprimento de onda de 457 nm, mas atualmente a alvura TAPPI, definida pela norma TAPPI T452, corresponde a uma ponderação das reflectâncias medidas no intervalo de

400 a 510 nm (HunterLab, 1995; Sève, 1996). Os valores de ponderação para o cálculo da alvura TAPPI encontram-se na tabela 5.

Tabela 5 – Valores de ponderação da alvura TAPPI.

| Comprimento de onda  | Função Tappi |
|----------------------|--------------|
| $\lambda$ (nm)       | $F(\lambda)$ |
| 400                  | 1,0          |
| 410                  | 6,7          |
| 420                  | 18,2         |
| 430                  | 34,5         |
| 440                  | 57,6         |
| 450                  | 82,5         |
| 460                  | 100,0        |
| 470                  | 88,7         |
| 480                  | 53,1         |
| 490                  | 20,3         |
| 500                  | 5,6          |
| 510                  | 0,3          |
| $\Sigma(F(\lambda))$ | 468,5        |

### I.5.5.2 Brancura ASTM

O índice de brancura ASTM é definido pela norma ASTM E313 em termos da equação 53, válida para o iluminante C e observador 2° (definidos pelo CIE).

$$WI_{E313} = 4 \frac{Z}{Z_0} - 3Y \quad (53)$$

### I.5.5.3 Brancura CIE

O índice de brancura CIE é definido pela equação 13. Os valores  $x$ ,  $x_0$ ,  $y$  e  $y_0$  desta equação são as chamadas coordenadas reduzidas dos valores  $X$ ,  $X_0$ ,  $Y$  e  $Y_0$ , respectivamente, calculados pelas fórmulas apresentadas nas equações 54 e 56. Os subíndices correspondem aos parâmetros calculados para um branco nominal (reflectância unitária em todo o espectro visível).

$$W = 100[Y + 8(x_0 - x) + 17(y_0 - y)] \quad (54)$$

$$x = X/(X + Y + Z) \quad (55)$$

$$y = Y/(X + Y + Z) \quad (56)$$

### I.5.5.4 Índice de amarelamento

É também bastante utilizado o índice de amarelamento (yellowness) em conjunto com o índice de alvura. O índice de amarelamento é definido pela norma ASTM D1925-70 em termos da equação 57, válida para o iluminante C e observador 2° (definidos pelo CIE).

$$YI = \frac{100(1,28X - 1,06Z)}{Y} \quad (57)$$

### I.5.6 Modelamento do comportamento ótico

Quando a radiação eletromagnética incide sobre um material, quatro fenômenos principais ocorrem simultaneamente:

- Uma parte da radiação sofre uma colisão elástica na superfície, sendo refletida de forma especular. É o que se costuma chamar de brilho;
- Outra parte da radiação atravessa o material, sendo transmitida;
- Parte é absorvida pelo material, se transformando em calor ou promovendo reações químicas;
- E parte pode ser espalhada por irregularidades na superfície e/ou heterogeneidades no material propriamente dito.

De acordo com o acabamento superficial do material, a reflectância pode ir de regular a completamente difusa, como está ilustrado na figura 36.

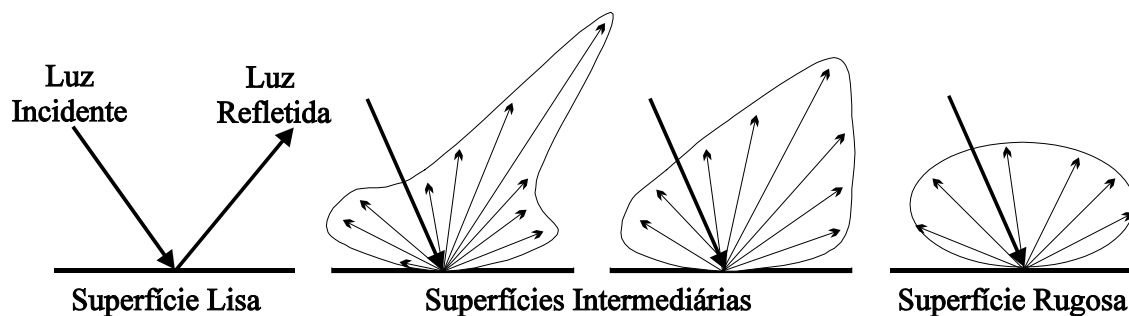


Figura 36: Comportamento da radiação refletida de acordo com a rugosidade da superfície. (Valim, 1999)

Existem diversas teorias para quantificar a interação da luz com a matéria contendo partículas difusoras, quando estão distantes umas das outras - baixa concentração (Teorias de

Rayleigh e Mie), ou quando estão muito próximas (Teoria dos Dois Fluxos e o modelo de Melamed). As situações intermediárias não são muito bem definidas. (Kortum, 1969; Melamed, 1963; Mandelis et al., 1990)

Neste trabalho, que caracteriza-se pela situação intermediária onde as partículas estão dispersas em concentrações médias, procurou-se aplicar o modelo de Kubelka-Munk (modelo dos dois fluxos) verificando sua aplicabilidade.

Os modelos de Rayleigh e Mie são usualmente utilizadas em situações de espalhamento simples ou associadas com modelos de transporte radioativo. O modelo de Melamed se limita a empacotamentos densos de partículas razoavelmente grosseiras (diâmetro superior a 1 mm).(Mudgett & Richards, 1971)

O modelo dos dois fluxos foi originalmente desenvolvido pelo astrofísico Schuster, em 1905 e foi adaptado um quarto de século mais tarde por Kubelka e Munk, à indústria do papel e de tintas, tendo sido a partir disso chamado de Modelo de Kubelka-Munk (K-M). Trata-se de um modelo estritamente fenomenológico.

#### **I.5.6.1 Modelo de Kubelka-Munk**

As seguintes hipóteses simplificadoras devem ser consideradas na aplicabilidade deste modelo:

- ·A superfície medida se comporta como um “difusor perfeito”, não havendo brilho;
- ·As partículas que compõem a camada são distribuídas aleatoriamente e são pequenas em relação à espessura da camada;
- ·A superfície é iluminada por feixes em padrão difuso (raios de luz se chocando com a superfície em todos os ângulos de incidência);
- ·Não há alteração de ordem física ou química dos pigmentos que compõem a camada, depois de postos em contato.

O modelo de K-M considera, então, uma camada plana de espessura  $d$  e ilimitada ao longo do plano, composta de um material com um coeficiente de absorção  $K$  e um coeficiente de espalhamento  $S$  para uma radiação monocromática de comprimento de onda  $\lambda$  (ver figura 37).

Sob a camada de material há um substrato de reflectância  $R_g$ . Sendo  $I$  o fluxo energético que penetra no material e  $J$  o fluxo energético retornando em direção à superfície, pode-se escrever o balanço energético de uma camada de espessura  $dx$  da seguinte forma: (Kortum, 1969)

$$\begin{cases} -\frac{dI}{dx} = -KI - SI + SJ \\ \frac{dJ}{dx} = -KJ - SJ + SI \end{cases} \quad (58)$$

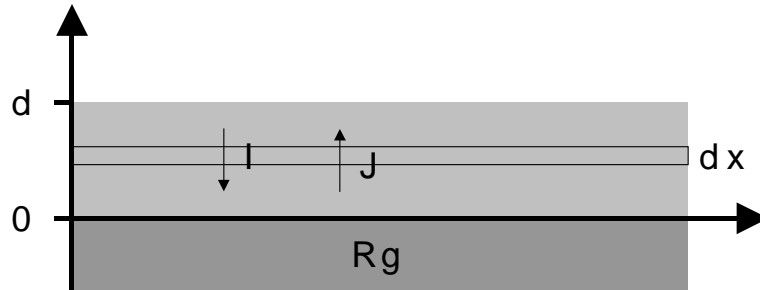


Figura 37: Geometria considerada no modelo de Kubelka-Munk

Integrando-se o par de equações 58 de 0 a  $d$  com as condições de contorno apropriadas, chega-se à expressão que nos permite calcular o valor da reflectância  $R$ :

$$R = \frac{\frac{R_g - R_\infty}{R_\infty} - R_\infty \left( R_g - \frac{1}{R_\infty} \right) e^{S \cdot d \left( \frac{1}{R_\infty} - R_\infty \right)}}{\left( R_g - R_\infty \right) - \left( R_g - \frac{1}{R_\infty} \right) e^{S \cdot d \left( \frac{1}{R_\infty} - R_\infty \right)}} \quad (59)$$

Onde  $R_\infty$  corresponde a reflectância do mesmo material em uma camada de espessura infinita (ou simplesmente grande o suficiente para que nenhuma luz a atravesse) no comprimento de onda  $\lambda$ .

O valor de  $R_\infty$  pode ser calculada a partir dos parâmetros  $K$  e  $S$  por:

$$R_\infty = 1 + \frac{K}{S} - \sqrt{\left( \frac{K}{S} \right)^2 + 2 \frac{K}{S}} \quad (60)$$

Reescrevendo a equação 60 chega-se a “Função de Kubelka-Munk” que estabelece a relação entre a reflectância de uma camada infinitamente espessa de um material particulado e o valor da proporção  $K/S$ :

$$F(R_\infty) \equiv \frac{K}{S} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \quad (61)$$

A teoria de K-M mostra ainda que a energia refletida por um material composto da mistura de diversos pigmentos será dada pela expressão da equação 62, na qual  $K_{i,\lambda}$  e  $S_{i,\lambda}$  são os coeficientes de absorção e de difusão do pigmento  $i$ ,  $c_i$  é a concentração do pigmento  $i$  e  $R_\lambda$  e  $F(R_\infty)_\lambda$  são, respectivamente, a reflectância e função de K-M a um dado comprimento de onda  $\lambda$ .

$$\sum_{i=1}^n \frac{K_{i,\lambda} \cdot c_i}{S_{i,\lambda} \cdot c_i} = F(R_\infty)_\lambda \quad (62)$$

No caso de uma mistura de pigmentos em um substrato branco obtém-se a expressão dada pela equação 63. Neste caso a pequena concentração de pigmentos faz com que o coeficiente de espalhamento do substrato determine o coeficiente de espalhamento da mistura.

$$F(R_\infty)_\lambda = \sum_{i=1}^n \frac{K_{i,\lambda} c_i}{S_\lambda} \quad (63)$$

Mais importante ainda, a obtenção de uma regressão linear entre  $F(R)$  e a concentração de pigmento no substrato, indica que a teoria de K-M é válida e o parâmetro angular da reta vale  $k_i$ , como está ilustrado na figura 38.

A obtenção de  $K$  (relativo) por este método, substitui a técnica de adelgaçamento da camada, evitando assim as dificuldades de se obter uma camada plana com espessura suficientemente fina para que a diferença entre a reflectância da camada com e sem fundo preto seja significativa. Diferença esta que é a base para a determinação de  $K$  e  $S$  absolutos para o pigmento testado. A espessura da camada se torna uma barreira, especialmente para pigmentos que tem alto poder de absorção ou são de granulometria grossa. Porém neste trabalho optou-se, ao contrário de outros pesquisadores, (Conceição, 2000; Petter, 1994; Varela, 2002) pela técnica de adelgaçamento da camada.

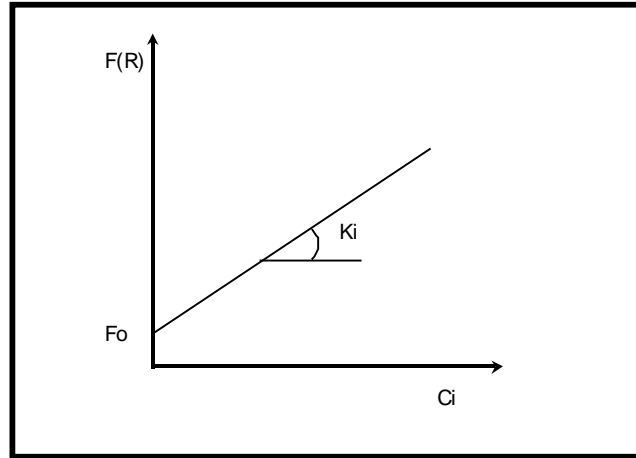


Figura 38: Variação do valor de  $F(R)$  com a concentração de contaminante.

Se o substrato é absorvente e tem um  $F_0$  não nulo, tal como representado no gráfico acima, a equação 24 evolui para a forma da equação 64.

$$F(R_\infty)_\lambda - F_{0,\lambda} = \sum_{i=1}^n k_{i,\lambda} \cdot c_i \quad (64)$$

Após a determinação de  $k_i$  para cada comprimento de onda para os  $n$  pigmentos,  $F(R_\infty)$  pode ser predito. A partir do valor de  $F(R_\infty)$  determina-se o valor da reflectância por meio da equação 65.

$$R_\infty = 1 + F(R_\infty) - \sqrt{F(R_\infty)^2 + 2F(R_\infty)} \quad (65)$$

Inversamente, com a ajuda de tantos comprimentos de onda, quantos forem os pigmentos, ter-se-á um sistema de equações que permita a obtenção das concentrações de pigmentos que resultem em um dado espectro de reflectância. Em outras palavras, pela técnica da diluição controlada se chega ao cálculo das constantes.

A utilização da teoria de K-M na extração de minerais industriais é viabilizada pela diluição em um substrato branco conhecido, mas com a substituição da concentração mássica pela concentração superficial o que permite que se atinjam altas concentrações de pigmento na diluição. Este expediente permite que sejam atingidos três objetivos distintos: (Petter, 1994)



- estimar a quantidade de contaminantes em minérios possuindo caulins de alvura homogênea
- estimar a alvura da fase argilosa em minérios com o teor em contaminantes constante
- prever a reflectância de misturas de minérios

Neste trabalho optou-se pela técnica do adelgaçamento das camadas para chegar as constantes K e S dos materiais. Tal técnica utiliza solução hiperbólica do modelo de K-M. A partir de agora tal técnica será descrita. Existem outras técnicas experimentais citadas, mas esta foi a que entendeu-se ser a mais conveniente. (Saunderson, 1942)

Com as equações 66 e 67 são definidos os parâmetros a e b. Definidos estes parâmetros pode ser obtido o  $R_\infty$  sem depender dos parâmetros K e S.

$$\begin{cases} a = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{R_\infty} + R_\infty \right) \\ b = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{R_\infty} - R_\infty \right) \end{cases} \quad (66)$$

$$\begin{cases} b = \sqrt{a^2 - 1} \\ a = \sqrt{b^2 + 1} \\ R_\infty = a - b = \frac{1}{a + b} \end{cases} \quad (67)$$

Dispondo de R,  $R_0$ ,  $R_g$  e d pode-se calcular o parâmetro a pela equação 68.

$$a = \frac{1}{2} \left( R + \frac{(R_0 - R + R_g)}{R_0 R_g} \right) \quad (68)$$

Onde:

$R_0$  → espectro de reflectância do filme de espessura finita sobre um substrato preto

$R_g$  → espectro de reflectância do fundo branco

R → espectro de reflectância do filme de espessura finita sobre o substrato branco de reflectância

A solução hiperbólica da equação de Kubelka-Munk é dada pela equação 69.

$$S = \frac{1}{d \cdot b} \coth^{-1} \left( \frac{1 - aR_0}{bR_0} \right) \quad (69)$$

Sendo:

$$S = \sum S_i c_i \quad (70)$$

Onde:

$S$  → coeficiente de espalhamento do compósito

$S_i$  → coeficiente de espalhamento da carga

$c_i$  → concentração da carga

Então:

Obtendo-se  $F(R_\infty)$  do material, pode-se então chegar a  $R_\infty$  modelado pela equação 61.

Para definição da opacidade é usada uma equação simplificada para a razão de contraste (CR), definida por:

$$CR = \frac{R_o}{R} \quad (71)$$

onde  $R_o$  é a reflectância de um filme de espessura finita com um substrato preto e  $R$  reflectância de um filme de espessura finita com um substrato branco. (Kortum, 1969) Neste trabalho a razão de contraste CR foi o parâmetro usado para quantificar a opacidade do filme.

# Parte II

## II. Equipamentos, técnicas experimentais e materiais utilizados.

Neste capítulo serão apresentados os equipamentos e as técnicas experimentais utilizados para a obtenção dos dados experimentais. O trabalho envolveu o estudo e caracterização das cargas - material particulado; o estudo das matrizes poliméricas puras e por fim o estudo dos compósitos produzidos.

### II.1 Equipamentos utilizados

A seguir estão listados os principais equipamentos utilizados neste trabalho para desenvolver os ensaios e análises propostas. São eles:

**Espectrocolorímetro:** Marca Minolta CM 508d.

**Câmara de mistura:** A câmara de mistura é da marca Haake, modelo Rheomix 600p, dotada de dois rotores, com aquecimento e reômetro de torque nos eixos dos rotores.

**Prensa hidráulica:** Carver, série Monarch, modelo ASTM 3710, com ajuste de pressão e controle pré-programado de temperatura.

**Microscópio eletrônico de varredura:** Marca JEOL, modelo JSM 5800 com faixa de magnificação de 18 X a 300.000 X.

**Micrômetro externo:** Marca Starrett, com resolução de 0,01mm e amplitude de 0 a 25mm.

**Granulômetro a difração Laser:** Marca Cilas.

**Extrusora:** Duplo parafuso Cleextral BC 21

**Injetora:** Sandretto 95 t serie Otto A.T.

**Moinho de bolas:** moinho de bolas com jarros cerâmico marca Netsch

**Moinho orbital:** marca Fritch, modelo pulverizette 5

**Máquina universal de ensaios** - dinamômetro: marca Instron, modelo 4502

**Máquina para ensaio Charpy:** martelo instrumentado marca Ceast

**Análise DSC:** calorímetro Mettler DSC 30

**Análise dinâmico-mecânica:** modelo PL DMTA MK II, Polymer Laboratories (Loughborough UK)

## II.2 Técnicas experimentais

As técnicas experimentais a seguir descritas estão ordenadas de acordo com a lógica da preparação dos materiais e cronologia dos ensaios. Basicamente pode-se dividir os ensaios realizados neste trabalho em quatro fases:

- a. Beneficiamento e caracterização das cargas minerais;
- b. Produção dos filmes;
- c. Produção dos corpos de prova Dambell
- d. Técnicas de análise dos materiais poliméricos

### II.2.1 Beneficiamento e caracterização das cargas minerais

As cargas minerais usadas como objeto de estudo neste trabalho foram selecionadas pelo seu amplo uso em compósitos de polipropileno, caso do talco e do carbonato de cálcio, e pelo caráter econômico regional e potencial técnico, caso do caolim e do carbonato de cálcio dolomítico. Desta forma se pode confrontar novas alternativas de cargas com cargas usuais, buscando sempre a melhoria das propriedades do material

Inicialmente as cargas obtidas em laboratório a partir do material extraído em jazidas brasileiras foram cominuídas até granulometrias semelhantes às cargas comerciais usadas no trabalho. A seguir cada carga, teve sua granulometria medida por um granulômetro de difração laser, sendo que, foi adotado o critério do diâmetro em esfera equivalente em área superficial. As cargas comerciais foram usadas em sua granulometria original e as cargas beneficiadas foram obtidas em granulometrias compatíveis, que a seguir serão discutidas.

Estando as cargas na granulometria apropriada, estas foram secas em estufa a 100 °C por uma hora para a retirada da umidade residual. Após secagem foi medido o espectro de

refletância a seco de cada carga. A partir daí as cargas minerais estavam prontas para incorporação em polipropileno tanto para elaboração de filmes como para a confecção de corpos de prova Dambell por extrusão e injeção.

Para a caracterização da forma das partículas foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura. No caso do caulim, também foi usada a técnica de difração de raios x para o conhecimento da estrutura cristalina do material já que o caulim foi submetido a tratamento térmico.

A preparação dos corpos de prova das cargas minerais para aquisição de imagens por microscopia MEV foi realizada adicionando água à carga em pó, fazendo uma pasta homogênea. Esta foi aplicada num papel e seca em estufa durante 8 horas numa temperatura de 100°C. Preparado o corpo de prova, recoberto com ouro, este é inserido na pré-câmara de vácuo do microscópio. As micrografias foram adquiridas com aumento de 30000X, 20000X, e 2000X. O anexo 01 mostra as imagens adquiridas das cargas por MEV.

Para se medir o espectro de reflectância e a alvura das cargas foi realizada a confecção de pastilhas prensadas, figura 39, que, logo após, foram levadas para medição a seco no espectrocolorímetro. A preparação das pastilhas seguiu procedimento padrão realizado no Laboratório de Processamento Mineral - LAPROM. Inicialmente, 10 g de cada amostra foram pesadas em um vidro de relógio e, em seguida, levadas à estufa a 100° C, durante aproximadamente 1h, com a finalidade de eliminar o excesso de umidade. Após, a amostra seca é transferida para um anel de aço inoxidável, o qual possui um diâmetro interno de 4,6 cm e 2,3 cm de altura, sobre uma placa de vidro. A próxima etapa consistiu na prensagem do material, a uma força de 40 kgf durante 10 segundos sobre a amostra, sendo obtida uma superfície uniforme e lisa, sobre a qual é efetuada a medição da alvura.

A medição da alvura é realizada no lado da pastilha que ficou pressionado contra o vidro, sendo utilizado o espectrocolorímetro Minolta. Os resultados são visualizados com o auxílio de um computador acoplado ao espectrocolorímetro.



**Figura 39** – Pastilha de material pulverizado prensado no anel

## **II.2.2 Produção dos filmes**

A produção dos filmes tanto de polímero puro como de material compósitos foi realizada em duas etapas: a fase de mistura e a fase de prensagem a quente. O polímero puro também passou pela fase de mistura para que sofresse a mesma degradação sofrida pelo compósito e se pudesse distinguir o efeito da carga mineral no material.

### **II.2.2.1 Obtenção dos materiais compósitos na câmara de mistura**

A câmara de mistura foi previamente aquecida a 190°C e a velocidade dos rotores foi ajustada em 50 rpm. A carga mineral foi adicionada à câmara juntamente com o polímero, previamente misturados.

O torque foi monitorado durante todo o período de processamento. Transcorridos 10 minutos, a câmara foi aberta, removendo-se o polímero que resfriou ao ambiente. A seguir foi pesada em torno de 6 g de amostra para a prensagem dos filmes.

### **II.2.2.2 Prensagem a quente**

Após resfriamento e pesagem das amostras, estas foram prensadas entre folhas de alumínio, para a confecção de filmes de aproximadamente 0,2 mm de espessura. As condições de prensagem foram: temperatura  $190 \pm 5^\circ\text{C}$  e carga de 700 lbf exercida entre os platôs da prensa por 60 segundos. A espessura dos filmes foi medidos com um micrometro e, a seguir, realizada a análise espectrofotométrica.

### II.2.2.3 Análise Espectrofotométrica

Foram feitas três medidas da espessura com micrômetro em pontos diferentes do filme. Logo após, nestes mesmos pontos, foi realizada a medição do espectro de reflectância com o espectrocolorímetro com a finalidade de fazer um modelamento ótico a partir do modelo de Kubelka-Munk.

### II.2.3 Produção dos corpos de prova Dambell

Os corpos de prova do tipo Dambell (tipo halteres) foram fabricados segundo norma ISO 527-2 type 1A. As misturas entre o polímero e a carga foram feitas com uma extrusora de duplo parafuso segundo os seguintes parâmetros:

- Temperatura: 215°C
- Pressão: 11 cm Hg
- Momento: 55 N/m
- Velocidade: 325 RPM
- Fluxo: 7,5 Kg/h

A partir da obtenção das misturas na extrusora, o material particulado é submetido à injeção para a obtenção da forma final. Os parâmetros de injeção utilizados foram os seguintes:

- Temperatura média de injeção: 210 °C
- Pressão média estampagem: 20 bar
- Tempo estampagem: 4 s
- Tempo de resfriamento: 25 s
- Temperatura da matriz: 60°C

Após a obtenção dos corpos de prova, tanto filmes como Dambell, foi feita a verificação da fração mássica da carga mineral pirólise do material a 400°C. A figura 40 ilustra os corpos de prova Dambell produzidos mostrando também a direção de injeção do polímero / compósito.

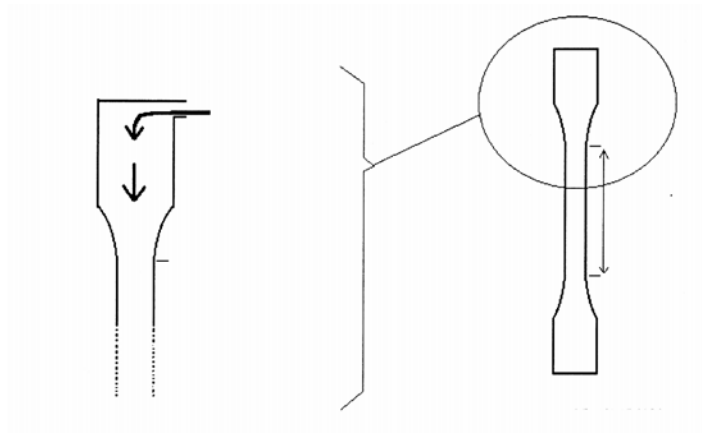


Figura 40 - Corpos de prova Dambell.

## II.2.4 Técnicas de análise dos materiais poliméricos

A seguir serão descritas as técnicas para a caracterização termomecânica dos materiais compósitos, assim como dos polímeros puros estudados.

### II.2.4.1 Ensaio de tração

Os ensaios de tração foram feitos com um dinamômetro marca Instron, modelo 4502. Esta máquina pode operar em velocidades de deformação controladas compreendidas entre 0,01 mm/min e 1000 mm/min. É dotada de uma célula de carga com capacidade máxima de 10KN. Foi consultada também a norma ASTM, mas em função da disponibilidade experimental todos os ensaios foram feitos segundo a norma ISO.(ASTM D638-97, 1997)

A medida do módulo de elasticidade foi executada com o auxílio de um sensor de deformação marca Instron, modelo 2620, região útil 25 mm, sendo regulado para uma deformação de 1% a velocidade de 1mm/min. Usou-se o método secante com deformação de 1%. Para cada material desenvolvido foram ensaiados no mínimo cinco corpos de prova na temperatura de 24°C. A figura 41 ilustra duas maneiras de medir o módulo de elasticidade do material.

A seguir foram feitos ensaios de tração até a ruptura usando no mínimo cinco corpos de prova, para cada serie, com comprimento útil de 80 mm a velocidade de 40 mm/min, onde foram obtidos dados de resistência à tração (ponto de máximo da curva), deformação no



escoamento, esforço e deformação na ruptura. Foram também observadas as áreas abaixo das curvas para estimar a tenacidade do material.

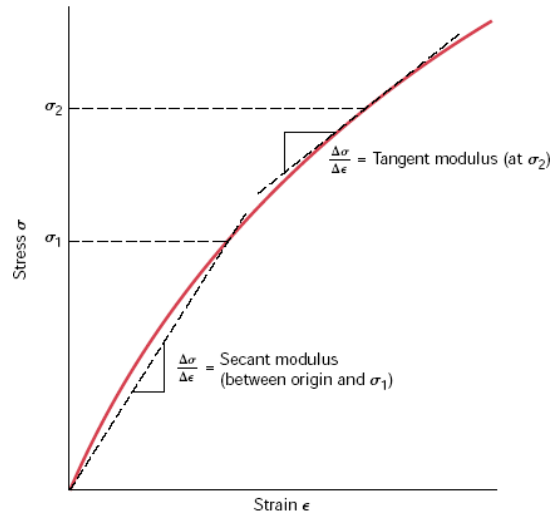


Figura 41 – Ilustração do módulo de elasticidade do material. (Callister, 2002)

#### II.2.4.2 Ensaio Charpy

O ensaio de impacto Charpy se baseia na medida da energia absorvida pelo corpo de prova, entalhado ou não, após impacto de um martelo, conforme ilustrado na figura 42. O funcionamento do martelo é bastante simples e remete à base da mecânica. O martelo parte de uma altura  $h_o$ , fratura o material e chega a uma altura  $h_f < h_o$ . A energia  $W$  necessária para fraturar o material corresponde à perda de energia potencial igual a  $m.g(h_f - h_o)$ . Onde  $m$  é a massa do martelo e  $g$  a aceleração da gravidade. Esta energia é dividida pela seção resistente efetiva  $S$  do material e a resistência ao choque  $Rc$  é dada em  $J/m^2$ , conforme equação 72

$$Rc = \frac{mg(h_o - h_f)}{S} = \frac{W}{S} \quad (72)$$

O ensaio de impacto Charpy foi feito utilizando um martelo instrumentado marca Ceast. Foram utilizadas as seguintes condições para o ensaio: velocidade 1.5 m/s, distância entre apoios 62 mm, massa 0.54 J, ângulo inicial 60°. Os corpos de prova para o ensaio foram fabricados a partir de corpos de prova injetados dambell. Cortou-se as extremidades e

realizou-se um entalhe em V (ângulo  $45^\circ$ , raio do entalhe  $0.25 \pm 0.05$  mm, profundidade do entalhe  $1.5 \pm 0.2$  mm) segundo norma ISO 179.

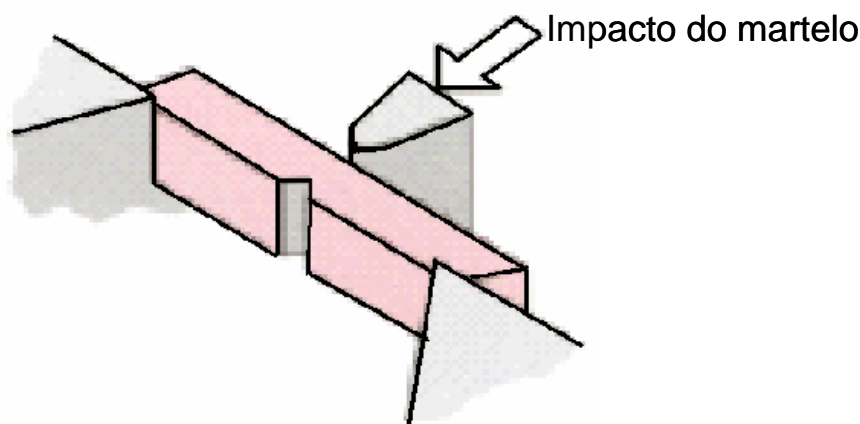


Figura 42 – Ilustração do ensaio charpy

#### **II.2.4.3 Análise por DSC (análise calorimétrica diferencial)**

A análise calorimétrica diferencial (DSC) mede a diferença do fluxo de calor entre uma amostra a ser analisada e outra inerte. Esta análise permite determinar o calor de uma reação de transformação na temperatura do fenômeno. Esta técnica fornece informações sobre as propriedades térmicas do material, como temperatura de fusão, de cristalização, etc.

Os ensaios de análise térmica foram feitos com um calorímetro Mettler DSC 30, com atmosfera controlada com fluxo de nitrogênio de cerca de 100 ml/min, em grau de realizar aquecimento e resfriamento a velocidades controladas entre 0,5 e  $100^\circ\text{C}/\text{min}$ . Para cada material foram feitos três ciclos térmicos em seqüência: um primeiro ciclo de aquecimento de 0 a  $220^\circ\text{C}$ , um resfriamento de 220 a  $0^\circ\text{C}$  e um último ciclo de aquecimento de 0 a  $220^\circ\text{C}$ , conforme figura 43. Todos os ciclos térmicos foram executados com variação de velocidade de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . Os corpos de prova analisados apresentaram massa em torno de 15mg e foram retirados numa mesma posição dos corpos de prova dambell (corpos de prova para tração). O material a ser analisado foi encapsulado em compartimentos de alumínio, assim como a referência usada foi constituída do mesmo compartimento de alumínio. Este referido analisador trabalha comparando a temperatura dos dois corpos (compartimento com o material e compartimento vazio). Qualquer diferença de temperatura vem compensada por

uma maior potência elétrica usada. Qualquer transição química ou física se manifesta com a presença de pontos de máximo ou inflexões.

A transição vítrea se manifesta com uma brusca variação do calor específico porque passando ao estado vítreo deixam de existir os movimentos conformacionais restando somente os movimentos vibracionais. Na zona de transição se observa um pico ou uma flexão da qual se tira a temperatura de transição como sendo a temperatura correspondente ao ponto de intersecção da extrapolação da linha de base com a extrapolação do trecho de inflexão. No polipropileno a transição vítrea não é muito marcada pelo nesta técnica de análise.

A fusão se manifesta através de um pico endotérmico do qual o ponto de mínimo foi definido como a temperatura de fusão. A área abaixo desta curva, calculada através de integração, é proporcional à entalpia de fusão. Dividindo esta quantidade pelo peso do material se obtém a energia necessária para fundir uma unidade de massa do material e este valor é identificado como  $\Delta H_m$ . A integração é feita diretamente pelo programa do analisador DSC. Este valor é fundamental para a determinação do índice de cristalinidade do material, obtido dividindo  $\Delta H_m$  pela fração ponderal de polipropileno contido no material e dividindo pelo valor de entalpia do polipropileno idealmente cristalino,  $\Delta H_{m_{ref}}$ . que é cerca de 209 J/g. (Varga, 1995)

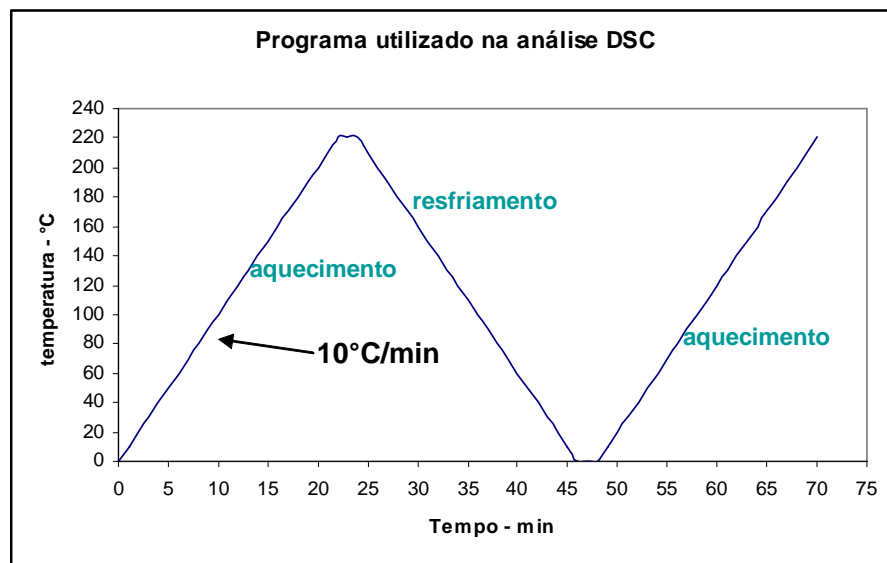


Figura 43 - Programa de aquecimento e resfriamento utilizado neste trabalho.

Foi estudado o pico de cristalização no resfriamento e o pico de fusão no segundo aquecimento.

O primeiro aquecimento até 220°C do material permite cancelar a estória térmica do material que depende das condições de processamento. Este procedimento é utilizado para estudar as amostras nas mesmas condições. Normalmente as taxas de resfriamento no molde de injeção é mais severa que 10°C/min. O objetivo desta análise neste trabalho foi estudar as propriedades térmicas intrínsecas ao compósito e não àquelas dependentes das condições de processamento. A figura 44 ilustra a porção do corpo de prova usada para o ensaio DSC. A figura 45 mostra uma curva típica DSC de um polipropileno.

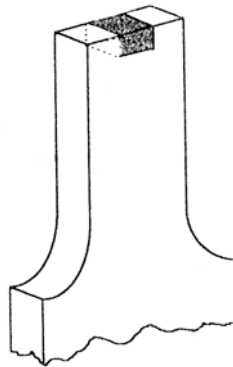


Figura 44 - Porção do corpo de prova usada para o ensaio DSC.

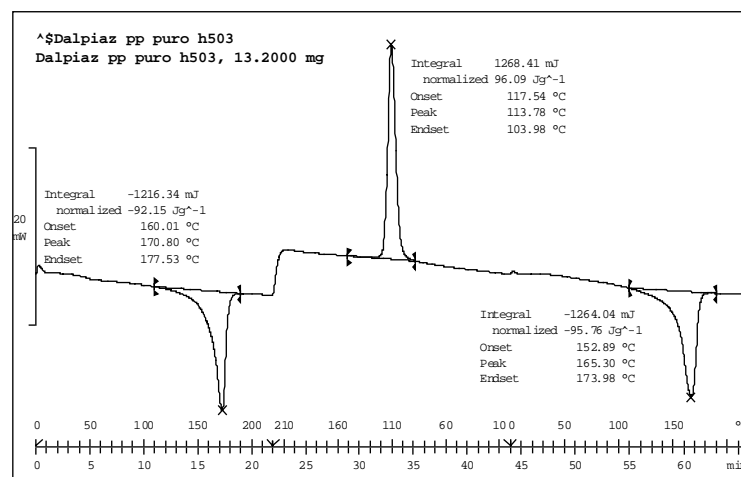


Figura 45 - Curva típica DSC de um polipropileno – realizado com o polímero H503

No ensaio DSC os seguintes parâmetros são analisados:

**Percentual de cristalinidade:**  $\chi_c = \text{massa de domínios cristalinos/massa total}$

**Entalpia de Cristalização (Hc)** – (área sob o pico de cristalização relacionada a quantidade de polímero). Este parâmetro caracteriza a energia de nucleação e crescimento dos esferulitos

**Entalpia de Fusão (Hf)** – (área sobre o pico de fusão relacionada a quantidade de polímero). Caracteriza a energia necessária para a fusão dos cristalitos. É diretamente ligada a taxa de cristalinidade.

**Temperatura de onset (To)** – temperatura de início da cristalização

**Temperatura de cristalização (Tc)** – temperatura correspondente ao pico da curva de cristalização. Considera-se que quanto mais altas forem as temperaturas To e Tc, mais significativos os fenômenos de nucleação.

**Tc-To** – indica a cinética de cristalização

**Temperatura de fusão (Tf)** - temperatura correspondente ao pico da curva de fusão. A Tf tem relação com o tamanho dos esferulitos.

A figura 46 ilustra esses parâmetros.

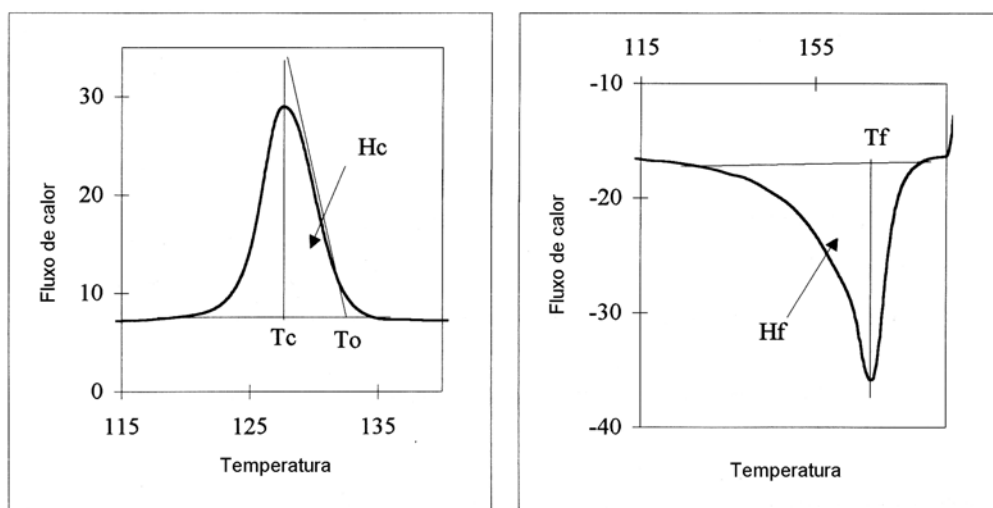


Figura 46 – Representação da entalpia de cristalização (Hc), temperatura de cristalização (Tc), Temperatura de onset (To), temperatura de fusão (Tm), entalpia de fusão Hf.

#### II.2.4.4 Ensaio DMTA

Os ensaios dinamo-mecânicos foram realizados com o equipamento PL DMTA MK II, produzida por Polymer Laboratories (Loughborough UK), que nos permite efetuar medidas com frequências entre 0,01 a 200Hz em um intervalo de temperatura compreendido entre 150 e 300°C. Pode-se realizar ensaios, com este equipamento, de tração e flexão. Os corpos de prova, para este ensaio, foram retirados da parte central do corpo de prova de tração. Estes são posicionados na cabeça do equipamento em configuração e solitação de flexão. A frequência de solitação foi fixada em 1Hz com deformação de 64 micron, intervalo de temperatura de -50 a 150°C e velocidade de aquecimento de 3°C/min.

Esta análise nos permite verificar a resposta viscoelástica do material. Em particular se obtém os valores de módulo elástico conservativo ( $E'$ ), módulo elástico dissipativo ( $E''$ ) e o fator dissipativo  $\text{Tan}\delta = E''/E'$ . A abscissa do ponto de máximo do pico do módulo dissipativo representa a temperatura de transição vítrea  $T_g$ . A figura 47 traz um exemplo de medição dinâmico mecânica de um composto de polipropileno. Pode-se ver o andamento do  $E'$ ,  $E''$  e  $\text{tan } \delta$  em função da temperatura.

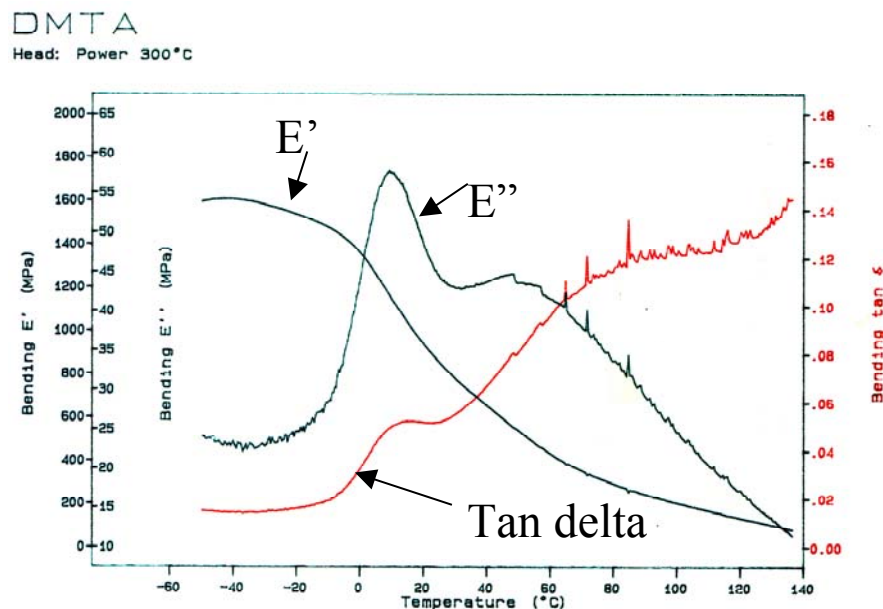


Figura 47 – Exemplo medido de variação de  $E'$ ,  $E''$  e  $\text{tan } \delta$  com a temperatura de um polipropileno isotático.

## II.3 Materiais utilizados

A seguir são descritos os materiais usados neste trabalho. Como matriz orgânica, foram utilizados dois polipropilenos homopolímeros isotáticos, sendo um de alto peso molecular e outro de baixo peso molecular apresentando índice de fluidez de 3,5 e 40 g/10 min, respectivamente. Como cargas inorgânicas foram usados quatro diferentes minerais industriais, que posteriormente foram incorporados no PP para a produção dos compósitos.

### II.3.1 Matriz orgânica - Polipropileno

Um dos polipropilenos utilizados neste trabalho, denominado PP H503, é fabricado pela Braskem. A tabela 6 mostra algumas propriedades deste polímero segundo o Boletim Técnico da Braskem. (Braskem, 2004)

**Tabela 6:** Propriedades do PP H503.

| <i>Propriedades</i>                | <i>Valores</i>        | <i>Normas</i> |
|------------------------------------|-----------------------|---------------|
| Índice de fluidez                  | 3,5 g/10min           | ASTM D-1238   |
| Densidade a 23°C                   | 0,9 g/cm <sup>3</sup> | ASTM D-792A-2 |
| Resistência à tração               | 33 Mpa                | ASTM D-638    |
| Alongamento no escoamento          | 18%                   | ASTM D-638    |
| Módulo de flexão 1% secante        | 1,3 Gpa               | ASTM D-790B   |
| Resistência ao impacto IZOD a 23°C | 30 J/m                | ASTM D-256A   |
| Dureza Rockwell                    | 101 R                 | ASTM D-785A   |
| Temperatura (HDT) a 1820 KPa       | 61 °C                 | ASTM D-648    |
| Temperatura (HDT) a 455 KPa        | 90°C                  | ASTM D-648    |
| Temperatura VICAT – 1 Kg           | 154 °C                | ASTM D-1525   |

O outro polipropileno utilizado, denominado 3400 MA 1, é fabricado pela Appryl. A tabela 7 mostra algumas propriedades deste polímero segundo o Boletim Técnico da Appryl.

Tabela 7: Propriedades do PP Appryl 3400 MA 1.

| <i>Propriedades</i>         | <i>Valores</i>        |
|-----------------------------|-----------------------|
| Índice de fluidez           | 40 g/10min            |
| Densidade a 23°C            | 0,9 g/cm <sup>3</sup> |
| Resistência à tração        | 34,5 Mpa              |
| Alongamento no escoamento   | 5,4%                  |
| Módulo de flexão 1% secante | 1,417 Gpa             |
| Dureza Shore D 5''          | 73,5                  |
| Temperatura de fusão        | 169°C                 |
| Temperatura VICAT – 1 Kg    | 151°C                 |

Pode-se notar nas tabelas 6 e 7 a grande diferença no índice de fluidez dos dois polímeros. Usou-se estes dois polímeros justamente por apresentarem esta diferença. Procurou-se testar o efeito de cada carga nos dois polímeros.

### II.3.2 Cargas minerais

Foram usadas cargas comerciais e cargas produzidas em laboratório. As cargas comerciais foram doadas pela empresa Brasken situada no Pólo Petroquímico de Triunfo/RS. A tabela 8 traz os valores relativos à granulometria dos calcários utilizados.

Tabela 8 - Granulometria dos calcários utilizados:

| Classificação          | Característica         | D <sub>10</sub> (μm) | D <sub>50</sub> (μm) | D <sub>90</sub> (μm) |
|------------------------|------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| <b>F</b>               | Dolomítico             | 0,45                 | 6,41                 | 43,59                |
| <b>G</b>               | Dolomítico             | 0,95                 | 13,79                | 47,22                |
| <b>DOL</b>             | Dolomítico             | 0,79                 | 4,01                 | 21,29                |
| <b>M10</b>             | Calcítico<br>Comercial | 0,94                 | 6,37                 | 17,51                |
| <b>700</b>             | Calcítico<br>Comercial | 0,92                 | 6,98                 | 19,93                |
| <b>Fi (M10 moído)</b>  | Calcítico              | 0,63                 | 2,22                 | 6,67                 |
| <b>Mac (700 moído)</b> | Calcítico              | 0,71                 | 4,27                 | 17,39                |



Salienta-se que a nomenclatura usada para identificar os calcários - calcítico e dolomítico - foi mantida por tradição. O fato é que segundo a classificação de Pettijhon o calcário comercial M10 (% MgO=10,61) e 700 (% MgO=12,6) são na verdade calcários dolomítico e dolomito calcítico, respectivamente. Já o calcário beneficiado é na verdade, dolomito (% MgO=21,04).

Todas estas cargas foram incorporadas em polipropileno H503, como descrito anteriormente, em diversos percentuais. O objetivo nesta etapa do trabalho foi o de comparar o calcário dolomítico com o calcítico além de quantificar o efeito da granulometria da carga nas propriedades finais do compósito.

A tabela 9 traz a granulometria dos talcos utilizados neste trabalho. Pode-se notar que a granulometria desse material é superior as outras cargas.

A tabela 10 traz os principais parâmetros granulométricos dos caolins usados neste trabalho. Ao contrário dos talcos, os caolins neste trabalho apresentaram as menores granulometrias. Neste trabalho foram estudados, para aplicação como carga mineral em polipropileno os caolins produzidos pela Companhia Vale do Rio Doce –CVRD na jazida Rio Capim – PA e CADAM-AM. Além do caolim da CVRD também foi estudado o caolim da região de Pantano Grande - RS.

Tabela 9 - Granulometria dos Talcos utilizados:

| Classificação | Característica | D <sub>10</sub> ( $\mu$ m) | D <sub>50</sub> ( $\mu$ m) | D <sub>90</sub> ( $\mu$ m) |
|---------------|----------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| <b>TF</b>     | Comercial      | 4,53                       | 15,52                      | 36,65                      |
| <b>TG</b>     | Comercial      | 8,8                        | 29,59                      | 61,67                      |

Tabela 10 - Granulometria dos caolins utilizados:

| Classificação  | Característica                     | D <sub>10</sub> ( $\mu\text{m}$ ) | D <sub>50</sub> ( $\mu\text{m}$ ) | D <sub>90</sub> ( $\mu\text{m}$ ) | densidade<br>g/cm <sup>3</sup> |
|----------------|------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------|
| <b>PA</b>      | Caolim CVRD                        | 0,43                              | 1,29                              | 2,97                              | 2,69                           |
| <b>PA 800</b>  | Metacaolim<br>Calcinado a<br>800°C | 1,03                              | 2,96                              | 5,45                              | 2,94                           |
| <b>PA 1050</b> | Caolim<br>Calcinado a<br>1050°C    | 1,42                              | 5,16                              | 17,77                             | 3,08                           |
| <b>SD</b>      | Caolim CVRD                        | 0,06                              | 0,26                              | 0,73                              |                                |
| <b>Meta SD</b> | Metacaolim<br>CVRD                 | 1,36                              | 30,27                             | 78,91                             |                                |
| <b>PT</b>      | Caolim Pantano                     | 0,18                              | 2,27                              | 12,46                             |                                |
| <b>Meta PT</b> | Metacaolim<br>Pantano              | 0,19                              | 2,18                              | 11,16                             |                                |

As figuras 48 e 49 mostram os difratogramas do caolim e do metacaolim da região de Pantano Grande no estado do RS. O objetivo desta análise foi o de verificar a eficiência da transformação do caolim em metacaolim pela calcinação a 800°C. Constata-se pela figura B que o caolim formado principalmente pela caulinita, se transformou totalmente em metacaolim. Com a manutenção de pelo menos duas horas em 800°C obteve-se a total decomposição das hidroxilas da estrutura, tornando amorfo o material.

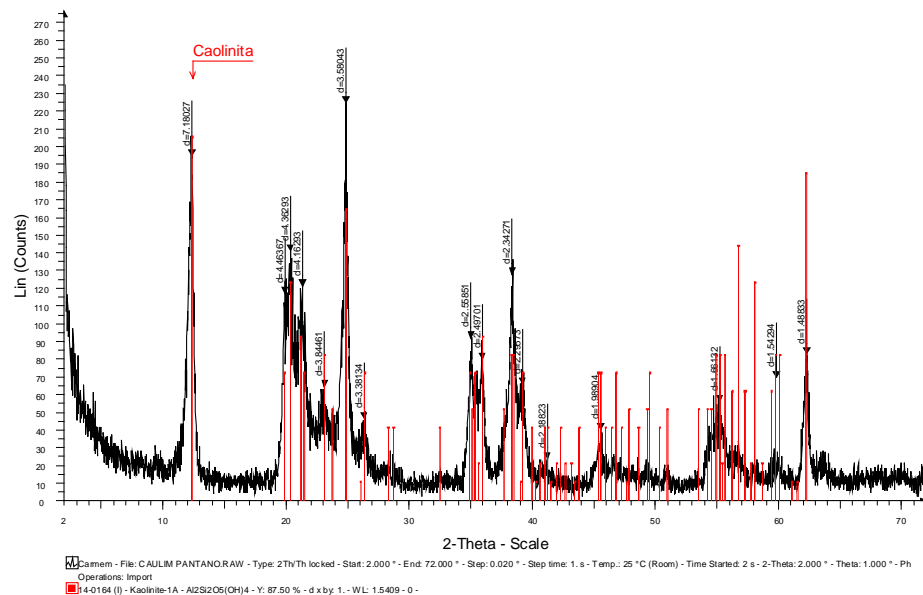


Figura 48 - Difratograma do caolim de Pantano Grande/RS mostrando o pico da caulinita.

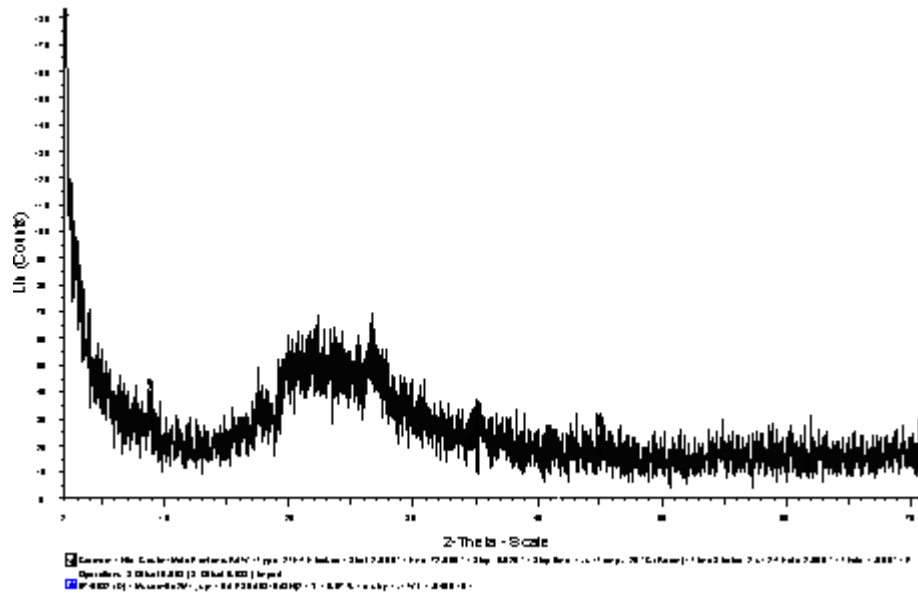


Figura 49 - Difratograma do metacaolim de Pantano Grande/RS mostrando a ausência de picos evidenciando a estrutura amorfa.

As densidade mostradas na tabela 10 foram medidas com um multipicnômetro ACIL WEBER.

A tabela 11 traz as densidades teóricas desses materiais. (Dana, 2004)

Tabela 11 - Densidades teóricas dos materiais

| Material  | Densidade - g/cm <sup>3</sup> |
|-----------|-------------------------------|
| Calcita   | 2,71                          |
| Dolomita  | 2,84                          |
| Caolinita | 2,6                           |
| Talco     | 2,75                          |

As diferenças presentes de densidade, entre a teórica e a medida, provavelmente se dá devido a imperfeições no arranjo cristalino dos minerais além de fraturas ou impurezas.

Observa-se, analisando a tabela 10, que a transformação em metacaolim faz com que a densidade do material aumente apesar da estrutura tornar-se amorfa. Este fenômeno é, provavelmente, devido à saída da água estrutural. Com a reorganização cristalina da estrutura a 1050°C ocorre um novo incremento de densidade passando este para cerca de 3 g/cm<sup>3</sup>. Para a análise de materiais compósitos é de vital importância a correta medida da densidade para que se possa quantificar a fração volumétrica da carga mineral presente da maneira mais exata possível.

## Parte III

### III. RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO

Foram produzidos alguns calcários dolomíticos provenientes da região de Caçapava do Sul, os quais diferiam, principalmente, em sua granulometria. A produção desses materiais pulverizados passou por coleta manual em uma grande jazida da região de Caçapava do Sul, britagem, moagem fina e, em alguns casos, separação magnética. No caso da separação magnética, a mesma foi usada apenas para aumentar a alvura do material, pois se sabe que cargas minerais mais brancas são mais bem aceitas pelo mercado por produzirem plásticos mais brancos e, portanto, de mais fácil pigmentação quando se utiliza, além da carga, um pigmento colorido. A seguir, com o objetivo de comparar os resultados obtidos com as cargas dolomíticas produzidas em laboratório, foram também usadas duas cargas comerciais de calcário calcítico. Essas duas cargas comerciais foram doadas pela empresa Brasken situada no Pólo Petroquímico de Triunfo/RS. Elas também diferiam entre si somente pela sua granulometria. Estas duas cargas comerciais também foram moídas para ter-se outras granulometrias de calcário calcítico.

Para o estudo do caulim, buscando alternativas para o talco, foram usados dois talcos comerciais também fornecidos pela empresa Brasken e caulins da empresa Companhia Vale do Rio Doce - CVRD e de uma outra empresa da região de Pântano Grande. O talco foi usado exatamente como recebido da empresa Brasken. Já o caulim foi também tratado termicamente para modificação de sua estrutura cristalina.

A seguir serão apresentados os resultados experimentais obtidos bem como a análise dos resultados obtidos. Inicialmente é efetuada uma avaliação da microestrutura (morfologia) do material e seu relacionamento com as propriedades macroscópicas. A seguir são estudadas

algumas propriedades mecânicas e e viscoelásticas. Por fim, são apresentados alguns resultados de comportamento ótico dos compósitos.

### III.1 Análise microestrutural - morfologia

A morfologia de um sistema polímero/carga depende de fatores relacionados às partículas (forma e tamanho) além das condições de processamento (orientação e dispersão). Algumas cargas minerais, talvez a grande maioria, é obtida por moagem de rochas minerais. Outras, já possuem granulometria adequada *in natura*, como é o caso do caolim. Portanto as características morfológicas das cargas minerais dependem muito das condições de moagem e das características da rocha mãe. O estudo da microestrutura dos compósitos particulados foi dividido em estudo da cinética de cristalização (cristalinidade) e estudo da nucleação (temperatura de cristalização).

Como neste trabalho usaram-se dois polipropilenos, antes de carregá-los, fez-se uma análise DSC nos polímeros puros. As figuras 50 e 51 trazem uma comparação entre os dois polímeros usados através do termograma DSC. Salienta-se que o polímero H503 é de baixo índice de fluidez e o polímero Aprryl é de alto índice de fluidez. Pode-se observar na figura 51 que o polímero Aprryl possui temperatura de cristalização de 123,7°C e o polímero H503 de 118,7°C.

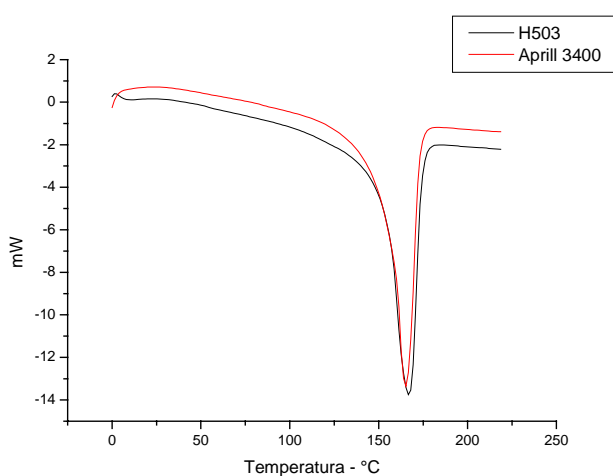


Figura 50 – Termograma DSC dos dois polímeros usados neste trabalho, mostrando a transição na fusão dos dois polímeros.

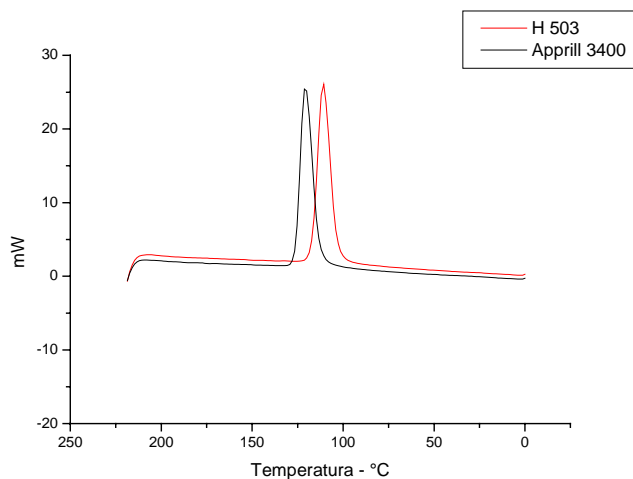


Figura 51 - Termograma DSC dos dois polimeros usados neste trabalho, mostrando a transição na cristalização dos dois polímeros.

A cristalinidade calculada do polímero Appryl é de 48% e do polímero H503 é de 43,5%. Por ter cadeias menores o polímero Appryl cristaliza com mais facilidade que o polímero H503.

A partir do conhecimento do comportamento térmico dos polímeros puros, partiu-se então para a análise do efeito das diversas cargas neste comportamento.

### III.1.1 Estudo da Nucleação

A microestrutura final do compósito é resultado da competição entre a nucleação e o crescimento. Por exemplo: uma taxa de nucleação alta e velocidade de crescimento baixa gera uma microestrutura mais fina com esferulitos menores. Uma maior temperatura de cristalização -  $T_c$  - indica uma maior facilidade de nucleação. A  $T_c$  varia com o tamanho da carga. Partículas maiores que 1 micrometro talvez influenciem mais na cristalização. Já a entalpia de cristalização -  $H_c$  - é decorrente da soma das energias de nucleação e crescimento. Se  $H_c$  diminui é devido a nucleação demandar mais energia ou o crescimento ser mais lento. A distância interparticular é maior com partículas maiores. Se  $T_c$  é alta a entalpia de fusão -  $H_f$  - será alta se a distância interparticular for pequena. Para compósitos com calcários e caolins a resistência ao choque tende a aumentar se o percentual de cristalinidade diminui. Já

para os talcos devido a forma lamelar das partículas, essas acabam absorvendo impacto mesmo em alto percentual de cristalinidade da matriz. A cristalização de polímeros é um fenômeno relativamente complexo, sendo que os principais fatores que influenciam a cristalização são: a estrutura molecular, o peso molecular, a estereo-regularidade, os aditivos e a história termomecânica. A nucleação normalmente ocorre pela deposição de uma camada de cadeias do polímero sobre heterogeneidades. Enquanto que o crescimento do cristal ocorre através da difusão das cadeias do polímero fundido até a superfície cristalina e da sua deposição. (Li, 2002; Saujanya & Radhakrishnan, 2001; Thomason, 2002; Barbosa, 2001)

Inicialmente estudou-se o efeito da carga mineral na temperatura de cristalização do compósito. Exceto os dados mostrados na figura 56, todos os valores obtidos na análise DSC foram realizados usando corpos de prova do tipo Dambell. A figura 52 mostra os valores obtidos de temperatura de cristalização material em função do tipo e quantidade de calcário. Fica evidente o efeito nucleante das cargas. Para os calcários estudados, quanto maior o percentual de carga mineral maior a temperatura de cristalização. Observou-se um aumento de mais de sete graus na temperatura de cristalização para o material com calcário dolomítico do tipo F. Esta carga, produzida em laboratório, foi aquela que induziu uma maior temperatura de cristalização no compósito. Para os calcários estudados, o dolomítico apresentou um maior poder nucleante. Como a granulometria da carga F é semelhante à carga M10, acredita-se que o fenômeno de nucleação possa ser favorecido pela composição da superfície da dolomita. O efeito nucleante do calcário depende não só da granulometria, mas também da composição química. Os resultados da análise DSC apontam para que a influência da dolomita seja igual à da calcita.

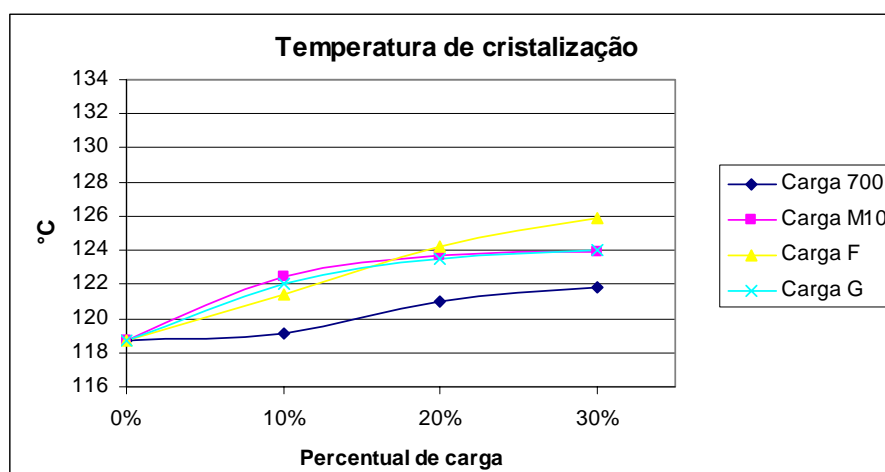


Figura 52 - Temperatura de cristalização em função da fração mássica de calcário para o PP H503.



A figura 53 traz os resultados para caulim. O caulim aumentou a Tc em menor grau que o calcário dolomítico e não notou-se diferença significativa entre caulim e metacaulim.

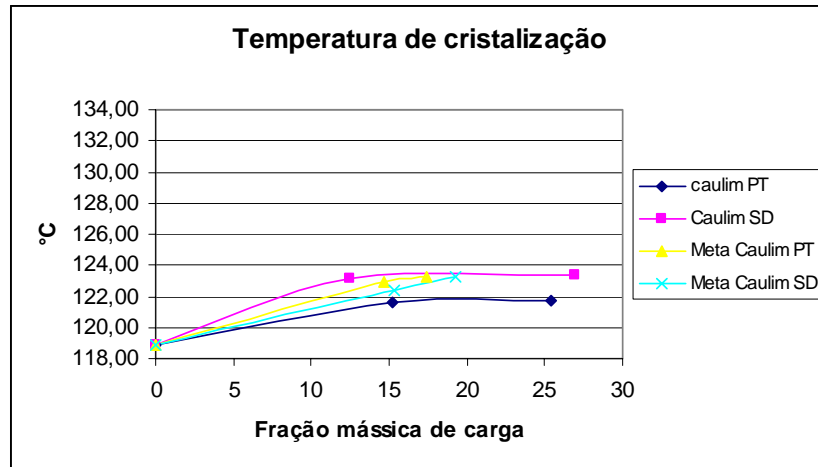


Figura 53 - Temperatura de cristalização em função da fração mássica de carga mineral calcário para o PP H503.

A figura 54 traz alguns resultados quanto a temperatura de onset de diversos materiais. Pode-se observar o maior poder nucleante do talco seguido do metacaulim PT e do metacaulim SD. Comparando com o calcário G pode-se constatar que tanto o caulim quanto o metacaulim têm um maior poder de nuclear um esferulito que o calcário. Nota-se também que o talco apresenta a maior capacidade de aumentar a temperatura de onset.

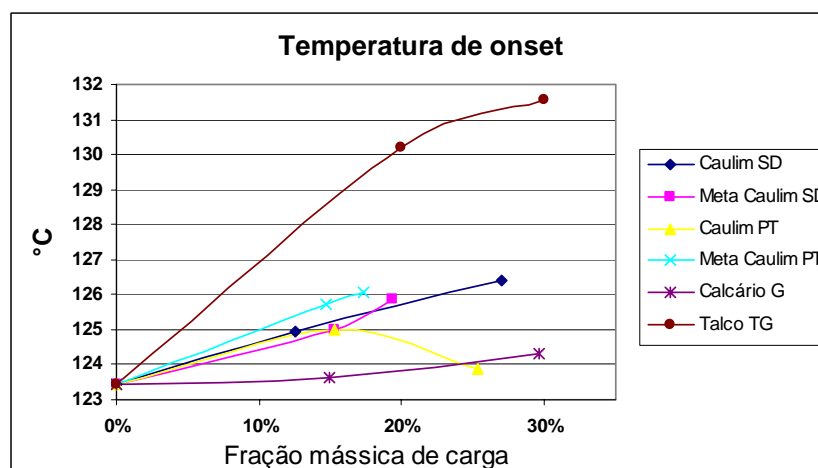


Figura 54 - Temperatura de onset em função da fração mássica de carga mineral calcário para o PP H503.

A figura 55 mostra os resultados obtidos da análise DSC em relação à temperatura de cristalização dos compósitos obtidos com os talcos TF e TG em função da quantidade de carga. Observou-se um aumento da temperatura de cristalização com o aumento do percentual de carga tanto para o talco TG como para o talco TF. Este aumento, porém é muito mais significativo do que o provocado pelas outras cargas.

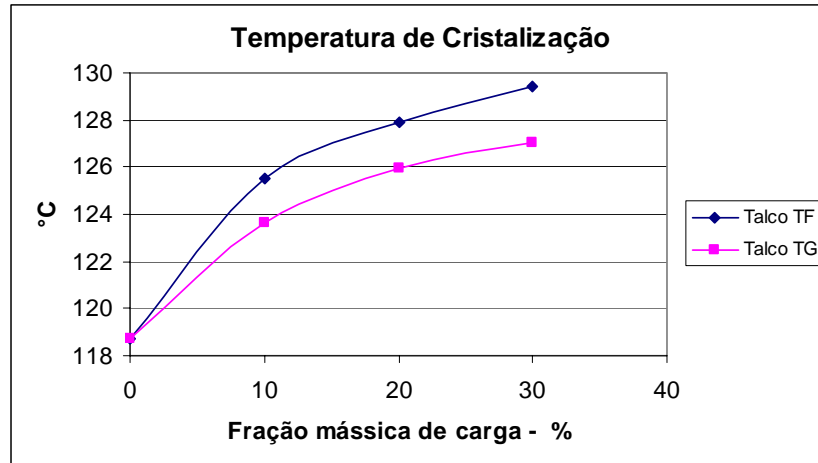


Figura 55 - Temperatura de cristalização dos compósitos obtidos com os talcos TF e TG em função da quantidade de carga para o polímero PP H503.

Os valores de temperatura de cristalização mostrados na figura 56 foram obtidos processando o material na câmara de mistura Haak e a seguir obtendo filmes por prensagem a quente. Com os dados da figura 56 observou-se o maior poder nucleante do caulim e do metacaulim frente ao calcário, porém em condições totalmente diferentes de processamento e em menor quantidade de carga.

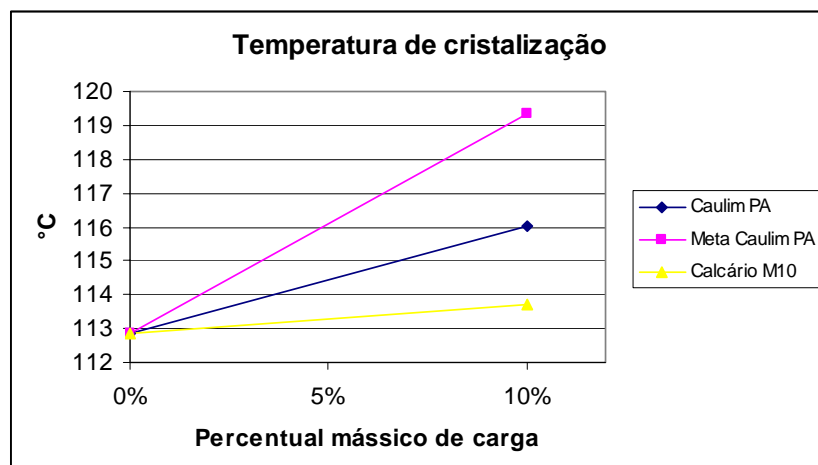


Figura 56 - Temperatura de cristalização dos compósitos obtidos na forma de filmes com as cargas Caulim PA, metacaulim PA e calcário M10 em função da quantidade de carga para o PP H503.

O talco TF apresentou para qualquer percentual, uma maior temperatura de cristalização e maior temperatura de onset. A temperatura de cristalização é ligada à capacidade de nucleação do material, sendo que pelos dados obtidos pode-se afirmar que o talco TF possui uma maior capacidade de nucleação do que o talco TG. A diferença entre os dois talcos se dá principalmente pelo tamanho da lamela que é menor no talco TF, possuindo nos dois casos, espessura semelhante.

O efeito nucleante das cargas é importante principalmente para indicar o tamanho do esferulitos. Mesmo a cristalinidade não mudando, com a adição de cargas, se essas tiverem algum efeito nucleante, o tamanho dos esferulitos pode diminuir. Menores esferulitos implicam em melhores propriedades mecânicas.( Pukanszky et al., 1994, Rabello, 2000) Baseado nos dados experimentais o talco tem demonstrado ser o mais importante agente nucleante, favorecendo provavelmente a formação da fase  $\alpha$  em detrimento a fase  $\beta$ , pois a fase  $\alpha$  se forma a temperaturas mais altas.

No anexo 02 e 03 nota-se o gradiente de morfologia do PP fabricado por injeção para o talco. O talco torna possível esta observação com a microscopia SEM o que não pode ser notado no PP puro, devido à anisotropia das partículas de talco. Observa-se também a boa adesão talco/PP pelo reduzido número de partículas arrancadas quando comparamos com compósitos com calcário e caolim.

### **III.1.2 Estudo da cristalinidade - cinética**

Os dados são contraditórios em relação ao crescimento. A figura 57 mostra os dados obtidos em relação ao percentual de cristalinidade dos compósitos obtidos com os calcários estudados em função da quantidade de carga. A presença dos calcários, figura 57, reduziu a cristalinidade.

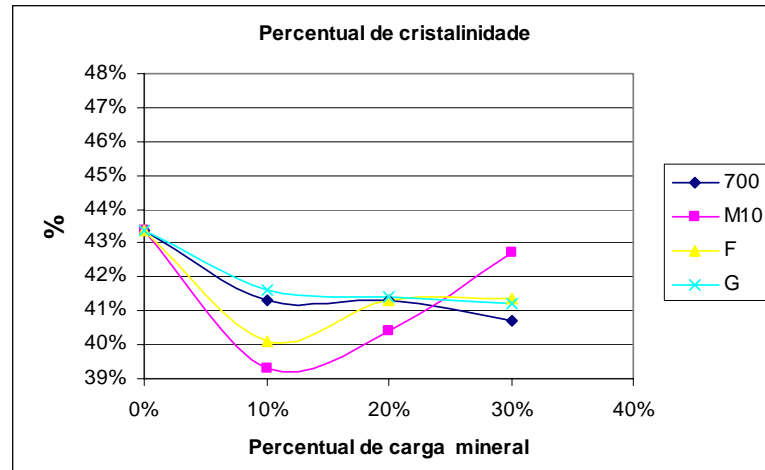


Figura 57 - Percentual de cristalinidade dos compósitos obtidos com os calcários 700, M10, F e G em função da quantidade de carga para o PP H503.

A figura 58 mostra uma comparação entre diversos caulins e metacaulins em relação ao percentual de cristalinidade desses compósitos. Pode-se notar a maior cristalinidade dos compósitos com metacaulins.

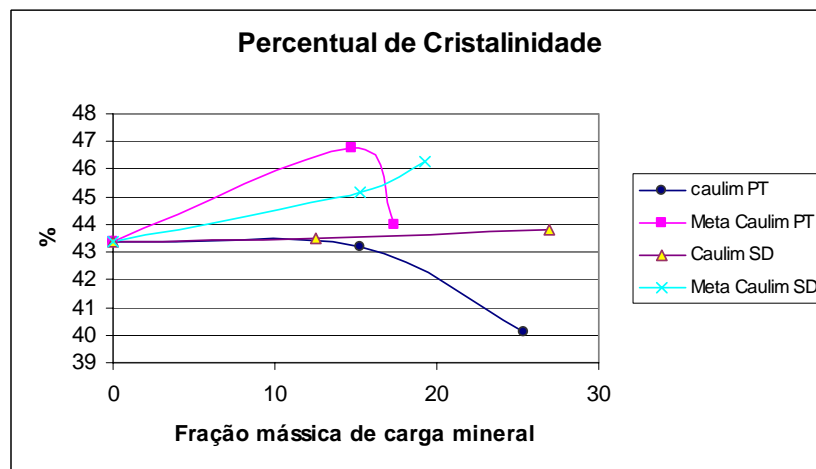


Figura 58 - Percentual de cristalinidade dos compósitos obtidos com diversas cargas em função da quantidade de carga para o PP H503.

A figura 59 mostra os resultados obtidos da análise DSC em relação ao percentual de cristalinidade dos compósitos obtidos com os talcos TF e TG em função da quantidade de carga. Observou-se uma tendência ao aumento da cristalinidade com o aumento do percentual de carga tanto para o talco TG como para o talco TF, mas ainda inferior ao aumento causado pelo metacaulim. Em síntese, o talco causa um maior aumento na temperatura de

cristalização, figura 55 e o metacaolim causa o maior aumento na cristalinidade do material, figura 58.

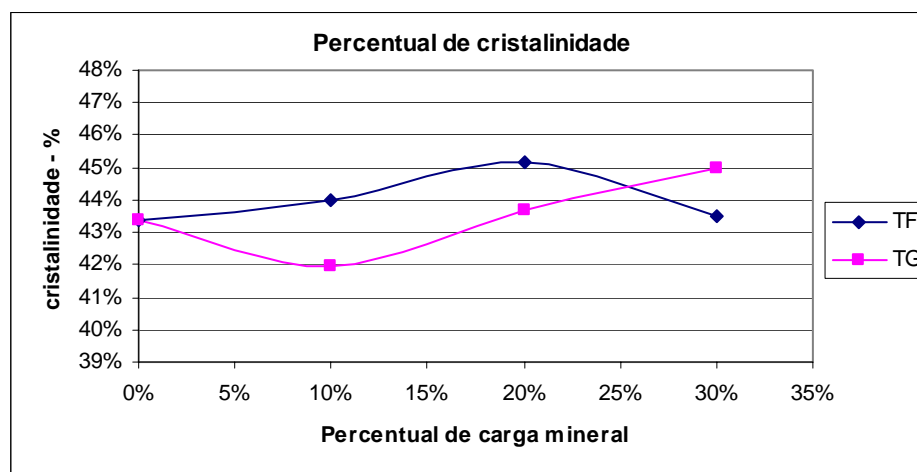
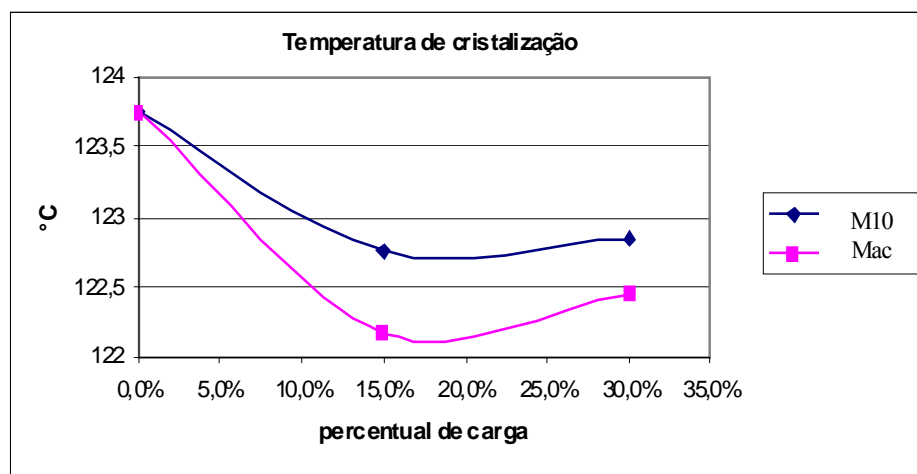


Figura 59 - Percentual de cristalinidade dos compósitos obtidos com os talcos TF e TG em função da quantidade de carga para o PP H503.

As figuras 60 e 61 trazem os valores obtidos de compósitos feitos com calcário incorporado ao polímero Appryl. Com a adição de calcário calcítico no polímero appryl nota-se uma redução da temperatura de cristalização. A carga Mac apresenta uma granulometria



ligeiramente inferior, mas tem capacidade nucleante ainda menor.

Figura 60 - Temperatura de cristalização em função do percentual em peso de carga mineral para o polímero Appryl.

Pode-se observar na figura 61 que a adição de carga reduz a cristalinidade do material. Provavelmente, para um polímero de alto índice de fluidez a presença de carga mineral acaba retardando a nucleação e também o crescimento. Em outras palavras, polímeros com maiores cadeias moleculares como o H503 podem ser “ajudados” no momento da cristalização, mas, por outro lado, polímeros com menores cadeias moleculares acabam sendo “atrapalhados” pelas cargas.

Da análise DSC de compósitos com o polímero Appryl carregado em diferentes percentuais de carga, nota-se que ao contrário do polímero OPPH503, o polímero April não aumenta sua temperatura de cristalização nem sua cristalinidade com a adição de cargas minerais. O reduzido tamanho das cadeias do PP Appryl evidenciado pelo alto índice de fluidez – cerca de 40 g/10min - faz com que a carga mineral não consiga incrementar a cristalização do material. Neste caso é reduzida a temperatura de cristalização e consequentemente atrasando o início da formação dos cristalitos, além de reduzir a cinética de crescimento.

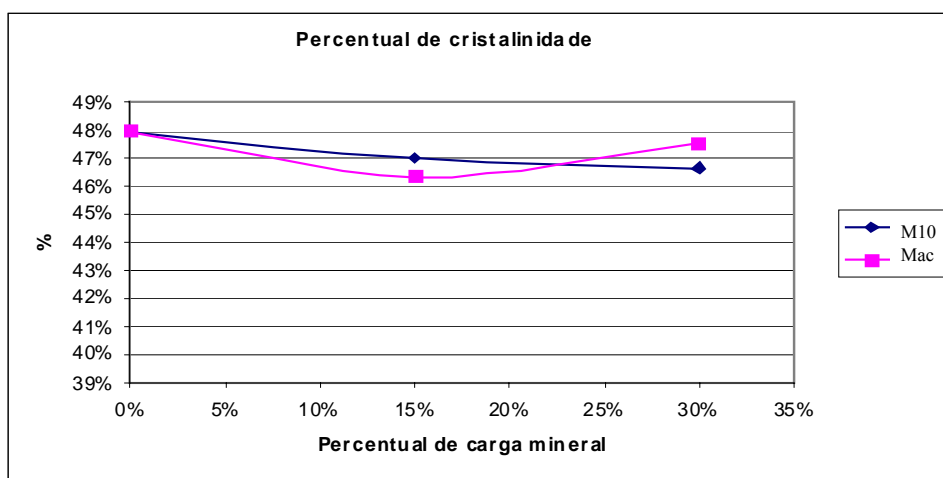


Figura 61 - Percentual de cristalinidade dos compósitos obtidos com os calcários calcíticos M10e Mac em função da quantidade de carga para o polímero Appryl

### III.1.3 Análise da microestrutura dos filmes

Alguns dos filmes usados na análise ótica foram submetidos a análise por DSC para ser avaliado o efeito da morfologia do filme no comportamento ótico. A tabela 12 mostra os filmes analisados.

Tabela 12 – Filmes analisados por DSC

|   | Material                 |
|---|--------------------------|
| 1 | PP H503 puro             |
| 2 | PP + 1% TiO <sub>2</sub> |
| 3 | PP + 10% PA 800          |
| 4 | PP + 10% M10             |
| 5 | PP + 10% PA              |

A figura 62 traz os valores obtidos para os percentuais de cristalinidade dos filmes, medidos. Observa-se que os filmes apresentaram variação no percentual de cristalinidade, sendo que amostras com caulim e TiO<sub>2</sub> apresentaram um ligeiro acréscimo, evidenciando nas amostras de numero 2 e 3. Tal fenômeno deve vir a contribuir com a opacidade.

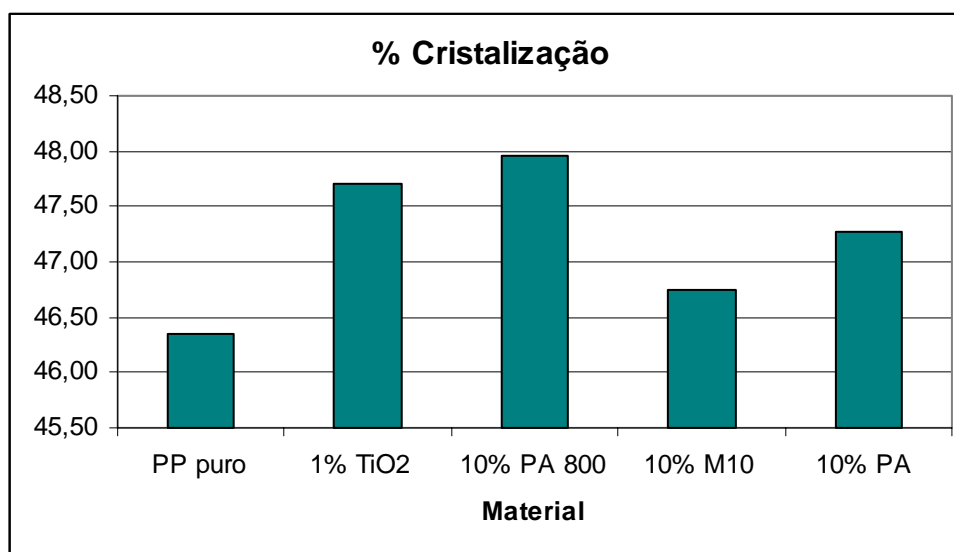


Figura 62 – Percentuais de cristalização dos filmes

A figura 63 traz as temperaturas de cristalização dos filmes. Observa-se um comportamento diferenciado pelas amostra com caulim. Os Filmes 3 e 5 evidenciaram um maior efeito nucleante.

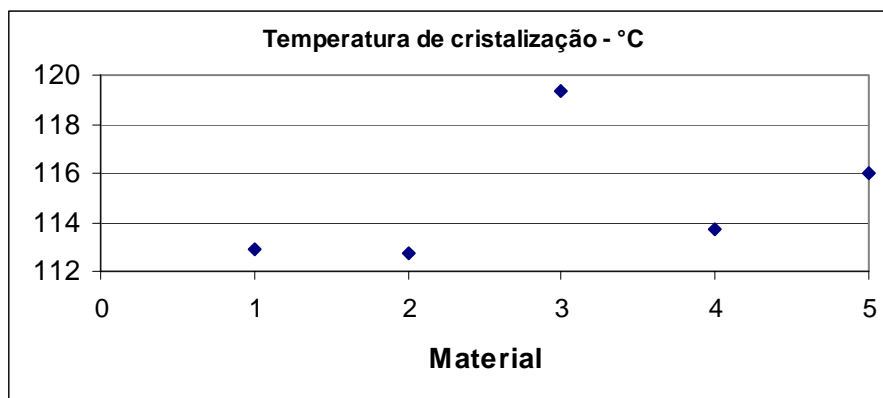


Figura 63 – Temperaturas de cristalização dos filmes

### Conclusões parciais:

1. Observou-se um comportamento semelhante dos calcários dolomíticos comparado com os calcários calcíticos em relação a temperatura de cristalização, o que indica uma capacidade de nucleação semelhante.
2. Calcários com menor granulometria tendem a apresentar maior temperatura de cristalização do que os mais grosseiras.
3. O talco apresentou para qualquer percentual, uma maior temperatura de cristalização. Pode-se afirmar que o talco possui uma maior capacidade de nucleação que os calcários e caulins.
4. Quanto a temperatura de onset de diversos materiais, pode-se observar o maior poder nucleante do talco seguido do metacaolim PT e do metacaolim SD. Comparando com o calcário G pode-se constatar que tanto o caolim quanto o metacaolim têm um maior poder de aumentar a cristalinidade do compósito.
5. Pode-se notar a maior cristalinidade dos compósitos com metacaulins.
6. Para polímeros de maior índice de fluidez a carga mineral não incrementa a cristalização do material. Neste caso a carga também reduz a temperatura de cristalização. Provavelmente, para um polímero de alto índice de fluidez a presença de carga mineral acabe retardando a nucleação e também o crescimento.



## **III.2 Propriedades Mecânicas**

As propriedades mecânicas dos plásticos rígidos é talvez o grupo de propriedades mais importantes já que a grande maioria desses materiais são usados para alguma aplicação onde são submetidos a um certo nível de tensão.

Neste trabalho, três parâmetros foram considerados, como propriedades mecânicas, a rigidez, a resistência mecânica e a resistência ao choque (tenacidade). Para materiais amorfos ou semicristalinos como o polipropileno também é interessante medir a resposta mecânica a partir de um carregamento dinâmico com amplitude e frequência conhecidas. Esta resposta é chamada de propriedade dinâmico-mecânica do material ou comportamento viscoelástico. A viscoelasticidade será tratada mais adiante em uma seção específica.

Nos materiais poliméricos o comportamento mecânico do material depende de fatores como a estrutura do monômero, a flexibilidade das cadeias, o peso molecular, a quantidade de ligações cruzadas, a cristalinidade, a orientação das cadeias e a temperatura de uso. Nos compósitos particulados de matriz polimérica soma-se a estes fatores as propriedades e características das cargas como a forma o tamanho das partículas, adesão superficial, etc.(Botelho et al., 2003)

A seguir serão apresentados e discutidos os resultados relacionados essas propriedades mecânicas.

### **III.2.1 Módulo de elasticidade**

A incorporação de partículas rígidas numa matriz dúctil geralmente aumenta o módulo de elasticidade. Este fenômeno foi confirmado em todos os compósitos estudados. Observou-se, porém que algumas cargas minerais induziam um maior aumento do módulo de elasticidade. Para compósitos com calcário a evolução do módulo de elasticidade em função da fração volumétrica de carga mineral pode ser observado na figura 64.

O aumento do módulo de elasticidade causado pela incorporação de partículas rígidas no PP depende das características intrínsecas das cargas assim como das possíveis modificações da matriz causada pela carga. Por exemplo, o tamanho das partículas influencia no módulo de elasticidade, mas não individualmente. Partículas menores devem ser melhores para aumentar o módulo de elasticidade. Porém, às vezes uma carga mais fina aglomera mais e produz um módulo de elasticidade menor. O fator de forma da carga também é um parâmetro importante no incremento do módulo de elasticidade. (Kuntharet, 1985; Rumpf & Schubert, 1978)

O sistema heterogêneo aqui estudado é formado pela fase calcário com E estimado de 80.000 MPa e da matriz (PP) com módulo de elasticidade medido de 1700 MPa. O calcário possui E superior ao PP, o que aumenta a rigidez do compósito. Na figura 64 se encontram os resultados experimentais comparados ao modelo de Kerner para inclusões rígidas e esféricas. A incorporação de 30% de calcário provoca um aumento de mais de 60% no módulo de elasticidade. Nota-se que a curva experimental se situa acima do modelo de Kerner. Isto se explica porque o  $\text{CaCO}_3$  possui um fator de forma superior a 1 e também possui uma superfície irregular e rugosa o que favorece o ancoramento das partículas com a matriz aumentando o E. (Gardolinsk, 2000; Hancock et al., 1980; Hindryckx, 1995; Latado, 2001)

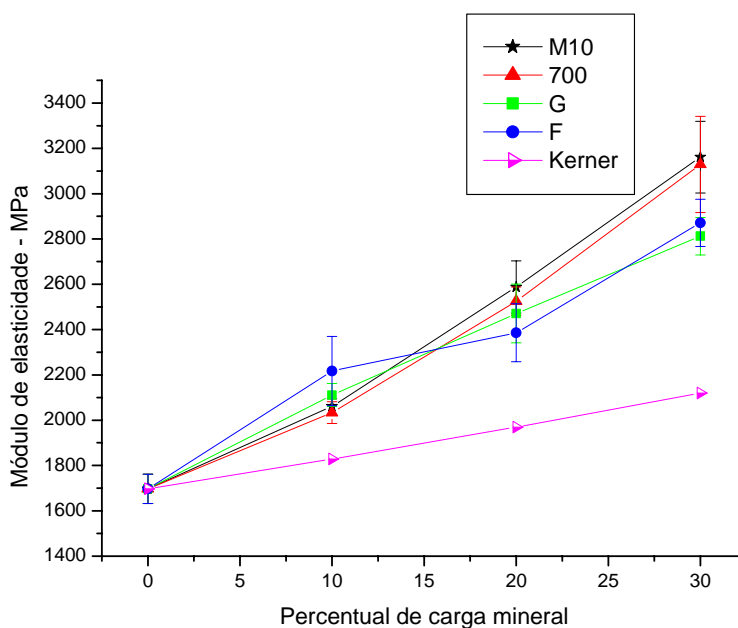


Figura 64 - Módulo de elasticidade de corpos de prova H503+calcário

Pode-se observar que o polímero francês Appryl tem influência semelhante ao polímero H503, figura 65. O calcário faz aumentar a rigidez do composto em quantidades semelhantes.

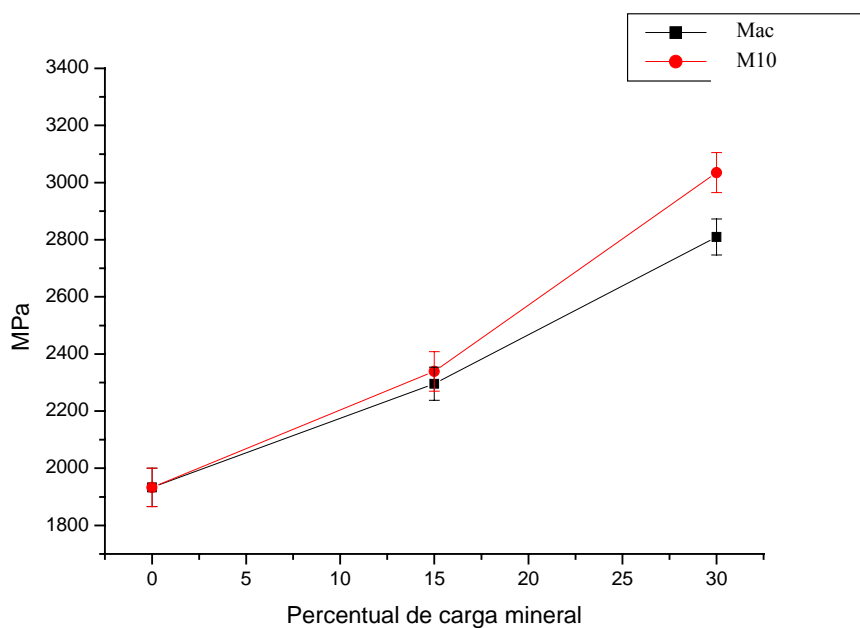


Figura 65 - Módulo de elasticidade de corpos de prova PPAppryl+calcário

A figura 66 mostra os valores experimentais de módulo de elasticidade obtidos para o caolim e para o metacaolim. Para essas cargas e incremento no módulo de elasticidade foi semelhante ao calcário. O metacaolim incrementou de maneira mais significativa o módulo de elasticidade que o caolim.

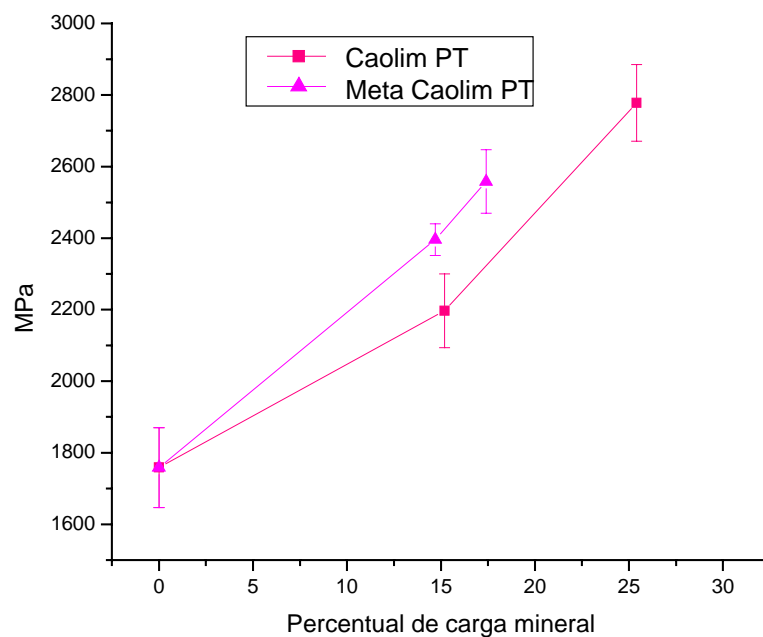


Figura 66 - Módulo de elasticidade de corpos de prova H503+caolim e H503+metacaolim

A figura 67 mostra os valores experimentais de módulo de elasticidade obtidos para o talco. Os valores experimentais foram comparados com o modelo de Tsai-Halpin. Observa-se um maior incremento no módulo de elasticidade, em relação a compósitos obtidos com outras cargas. Neste caso o fator de forma favorece bastante o incremento do módulo. Também o aumento do módulo de elasticidade é favorecido pela orientação das partículas de talco obtida durante o processamento. Tal orientação se dará próxima à parede do molde, sendo que no centro do corpo de prova a orientação das partículas é aleatória, como se pode constatar no anexo 2. Aumentando o alinhamento das partículas se aumenta suas características de reforço tais como o módulo de Young, resistência à tração e tenacidade.(Rybnicar, 1989) Portanto o talco possui uma característica de reforço por alinhamento e forma das partículas. Já foi constatado pelos ensaios DSC que o talco induz uma maior temperatura de cristalização o que pode melhorar as propriedades mecânicas do material. Quanto ao módulo de elasticidade, o talco foi a carga que, ao constituir o compósito, induziu o maior aumento do módulo de elasticidade. Neste caso a incorporação de 30% de talco ao PP puro provoca um aumento de mais de 200% no módulo de elasticidade.(Zihlif & Ragosta 1991).

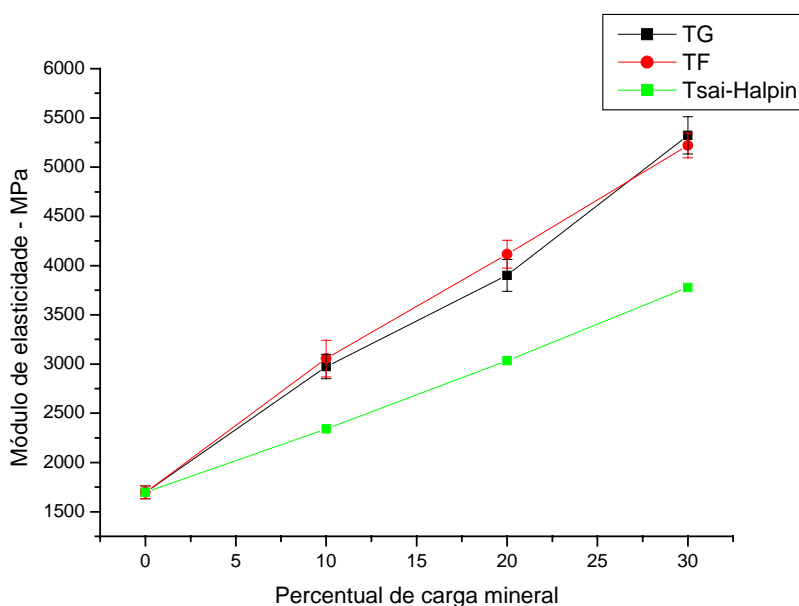


Figura 67 - Módulo de elasticidade obtidos para o H503+ talco.

A seguir, resolveu-se verificar a possibilidade de aumentar as características de reforço do caolim tratando sua superfície com 0,5% em peso de poliacrilato de sódio. (Mareri, 1998; Mareri et al., 1998) A figura 68 traz os resultados obtidos para módulo de elasticidade desses corpos de prova obtidos na forma de filmes usando o PP H503. O comportamento desses corpos de prova seguiu a mesma tendência dos corpos de prova Dambell tendo o talco como reforçador mais eficiente. Observou-se também uma maior variabilidade nos dados provavelmente devido a técnica de processamento aplicada - misturador Haak seguido de prensagem a quente. O tratamento do caolim com poliacrilato de sódio, um agente dispersante, não se mostrou eficaz, para o aumento do módulo de elasticidade do material, como se pode ver na figura 68.

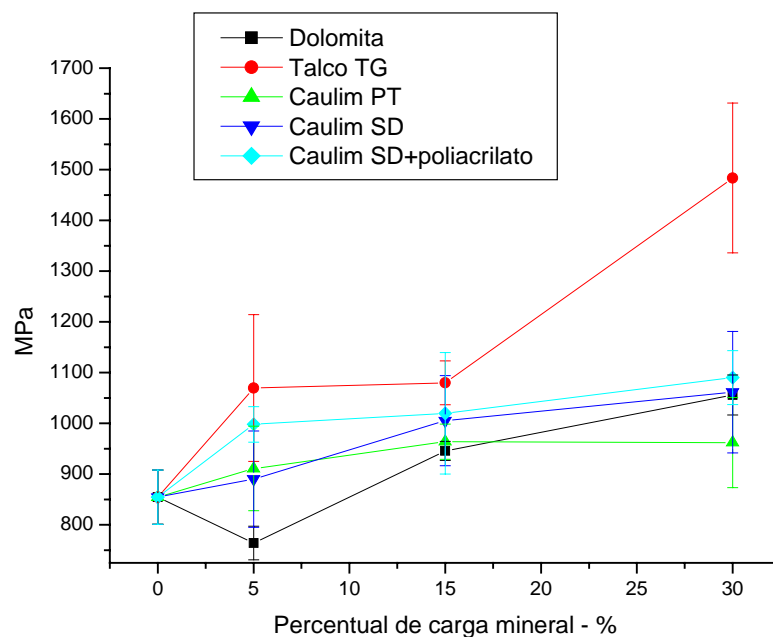


Figura 68 - Módulo de elasticidade de corpos de prova na forma de filmes

### III.2.2 Resistência à tração

A seguir estão os dados obtidos quanto à resistência a tração. Procurou-se comparar os valores experimentais com o modelo de Pukanszky (Pukanszky, 1990, Pukanszky, 1994; Pukanszky et al. 1994), desenvolvido para partículas esféricas, para estimar o grau de contribuição de cada partícula na resistência à tração do compósito.

Quando a interação entre as partículas e a matriz é nula, os esforços são suportados somente pela matriz. Assim a resistência à tração do compósito é proporcional à superfície de matriz na seção transversal do corpo de prova (termo multiplicador  $\sigma_m$  da equação de Pukanszky). Como já explicitado na revisão bibliográfica, o termo B reflete a influência da área superficial da carga e dá uma indicação do grau de interação partícula-carga. Esta interação pode ser de natureza física, química ou mecânica. Portanto baseado neste modelo pode-se dizer se houve ou não interação entre partícula e a matriz polimérica.

A figura 69 traz os valores de resistência à tração de compósitos com calcário G, F, M10 e 700. Pode-se observar que os compósitos formados por calcários calcíticos (M10 e 700) tiveram comportamento semelhante aos calcários dolomíticos (G e F).

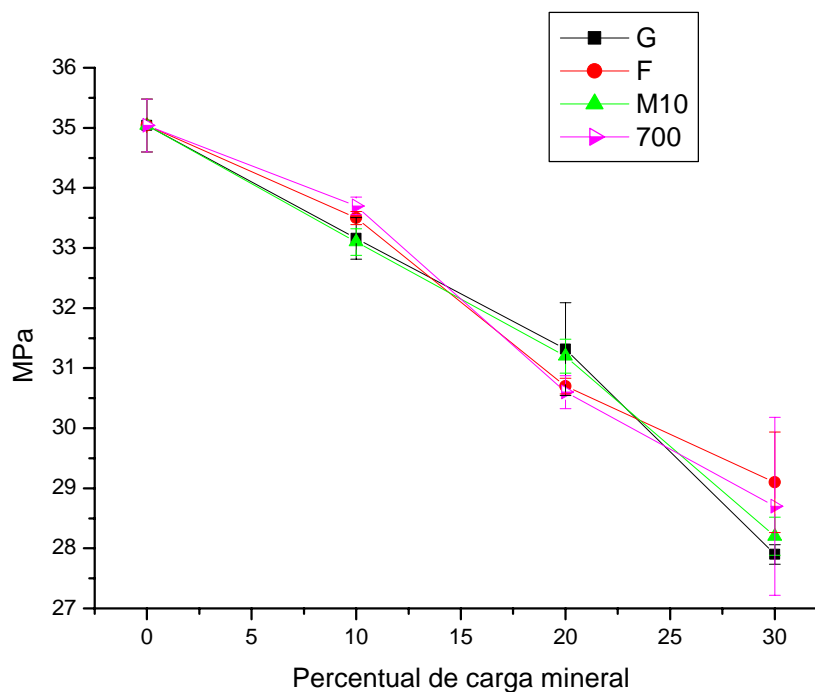


Figura 69 - Resistência à tração de compósitos com calcário G, F, M10 e 700.

No Anexo 4 estão algumas curvas tensão versus deformação específica obtidas neste estudo. Observa-se que com a adição de cargas minerais a forma da curva se altera. A ductilidade do material tende a diminuir com a adição de cargas, pois a deformação na ruptura diminui.

A figura 70 traz uma comparação entre o modelo de Pukanszky e os valores experimentais obtidos para compósitos com calcário.

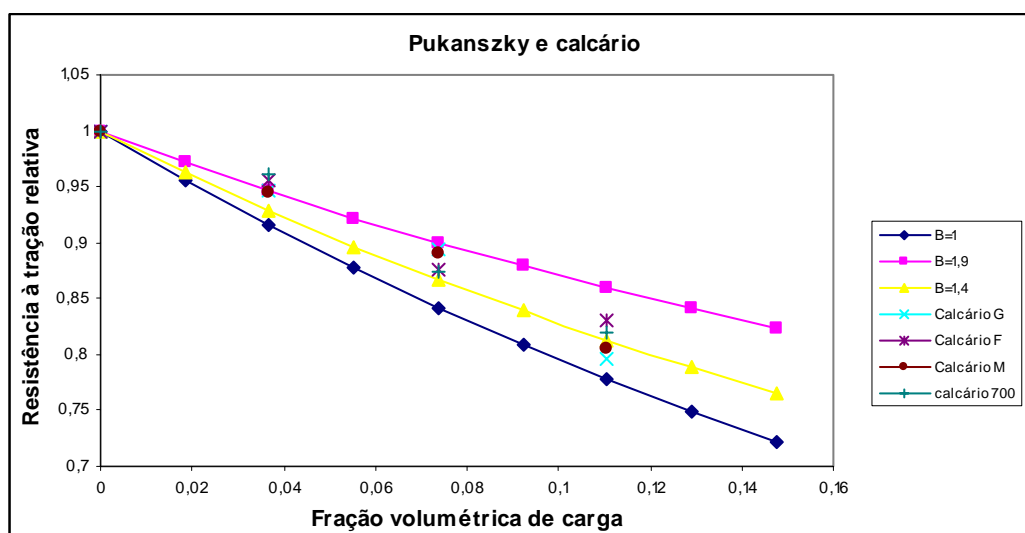


Figura 70 - Comparação entre o modelo de Pukanszky e os valores experimentais obtidos para compósitos com calcário.

Observa-se, na figura 70, que o valor de  $B > 1$  para o calcário é, principalmente, devido ao fator de forma ser maior que 1. Formas mais alongadas de partícula favorecem o ancoramento e aumentam o atrito diminuindo a porção da partícula que sofrerá com a decoesão. A decoesão nos pólos da partícula reduz o contato partícula matriz, reduzindo a resistência à tração. Pelo modelo, o parâmetro B pode chegar a 1,9, o que indica alguma adesão entre carga e polímero.

A figura 71 mostra os resultados de resistência a tração de compósitos particulados os quais diferem entre si somente pela granulometria. O material de granulometria mais fina “Fi” apresenta menos perda de resistência do que os mais grosseiros. O material mais fino consegue diminuir a concentração de tensões e manter mais alta a resistência à tração. (Gloaguen & Lefebvre 2001; Leider & Woodhams 1974; Levresse et al., 1999; Li, 2000)



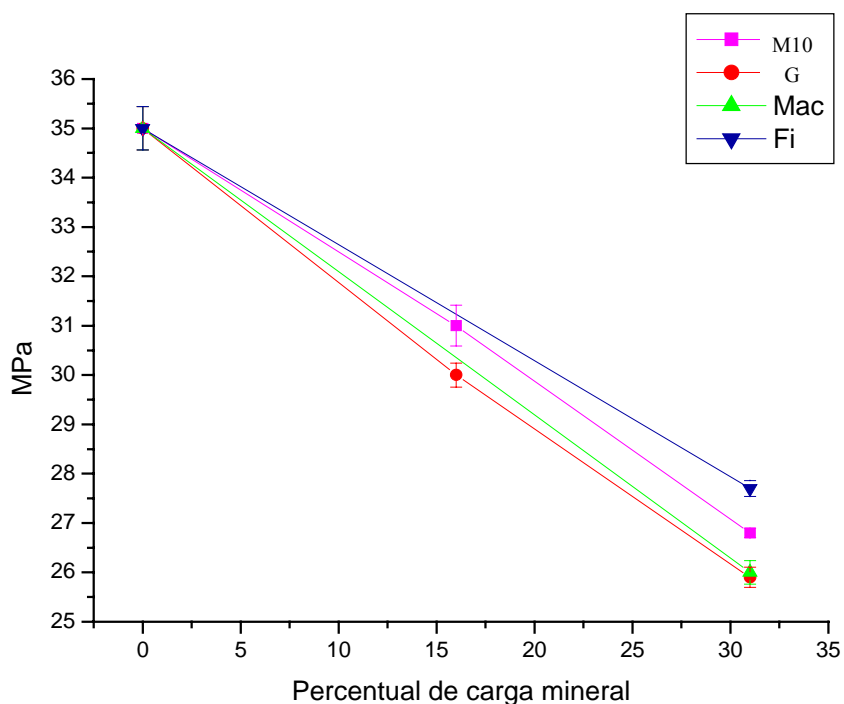


Figura 71 - Resistência à tração de compósitos com calcário calcítico com PP H503.

Pode-se observar na figura 72 que o polímero francês Appryl sofre influência semelhante ao polímero H503 quanto a perda de resistência à tração com a adição de calcário. Nota-se um decréscimo mais significativo da resistência à tração do polímero francês. Talvez o maior decréscimo seja devido ao polímero ser de maior índice de fluidez, assim a carga diminui a resistência à tração pelo mesmo motivo que piora o comportamento térmico obtido da análise DSC.

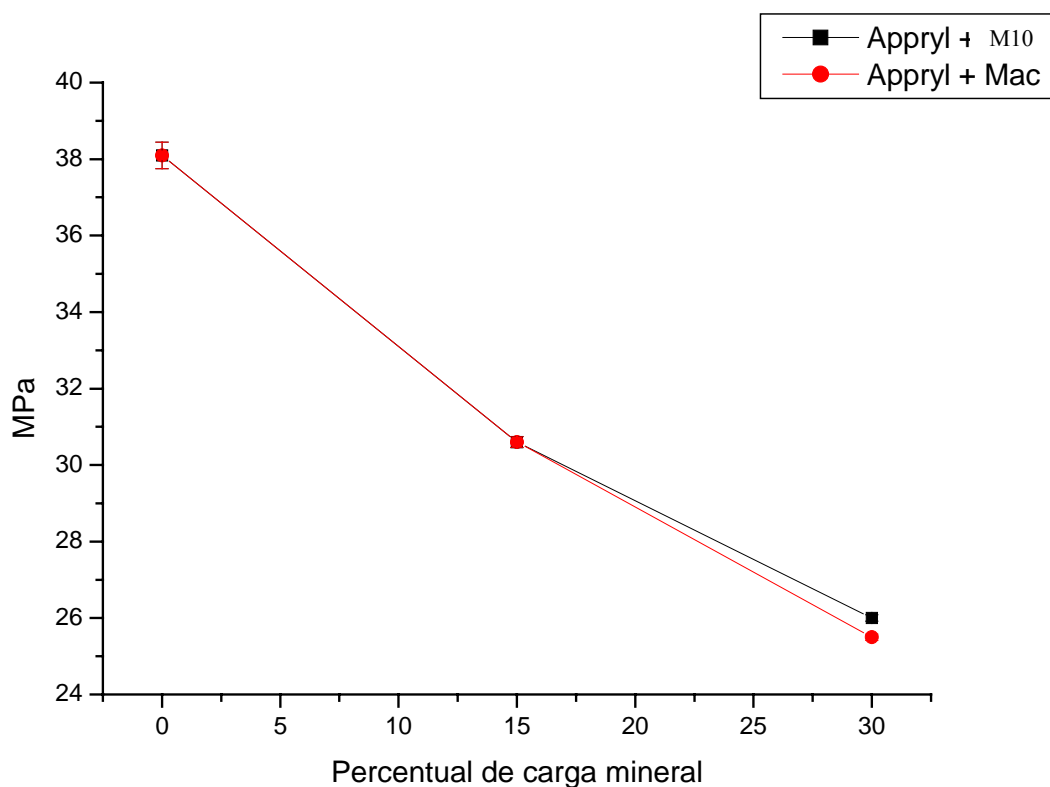


Figura 72 - Resistência à tração de compósitos com calcário calcítico + polímero Appryl.

A Figura 73 traz os resultados de resistência à tração de compósitos com talcos. Aqui se torna muito superior o efeito do talco comparado com o calcário, fazendo com que o material não perca tanto sua resistência mecânica. O talco apresenta também um efeito de reforço. Acredita-se que tal comportamento seja devido à melhor adesão interfacial do talco com o PP e pelo o alinhamento das lamelas de talco no processamento, como se pode ver no Anexo 2. Partículas com maior fator de forma contribuem mais significativamente à resistência a tração do material. Este fenômeno é atribuído a uma melhor transmissão dos esforços de cisalhamento interfacial exercido pela matriz ao longo da carga. O fenômeno de fricção interfacial também contribui para este aumento de resistência. (Ségard et al., 2002; Silva et al., 2002)

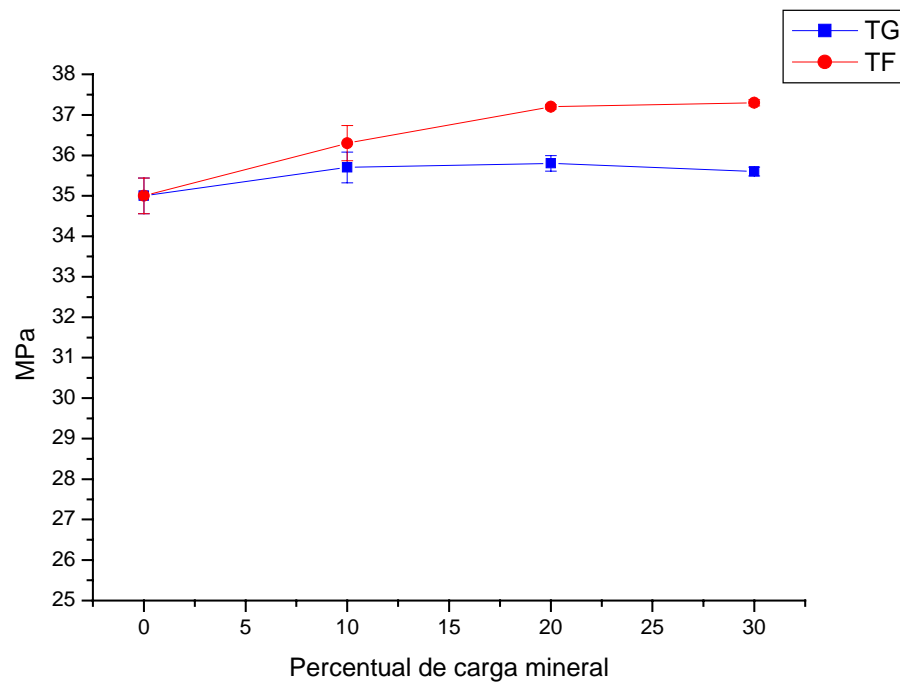


Figura 73 - Resistência à tração de compósitos com talcos em PP H503.

Segundo o modelo de Pukanszky, figura 74, o talco deve apresentar o parâmetro B entre 3,5 e 4,5 o que indica maior interação polímero/carga que o calcário.

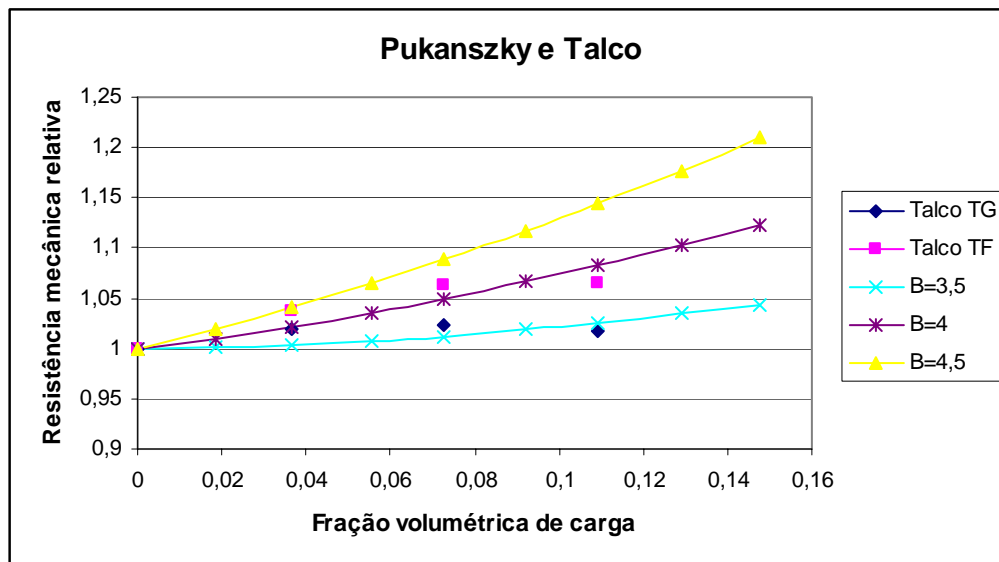


Figura 74 - Comparação do modelo de Pukanszky com os dados experimentais para compósitos com talcos.

O metacaolim, figura 75, apresentou resultados interessantes em relação a resistência a tração. Assim como o talco o metacaolim PT fez a resistência à tração do material sofrer um incremento. Neste caso, como as partículas não são lamelares como o talco, o fator de forma não foi tão significativo para o aumento da resistência à tração. Neste caso a adesão do metacaolim com o polímero deve ser superior ao talco e, conseqüentemente, que o calcário.

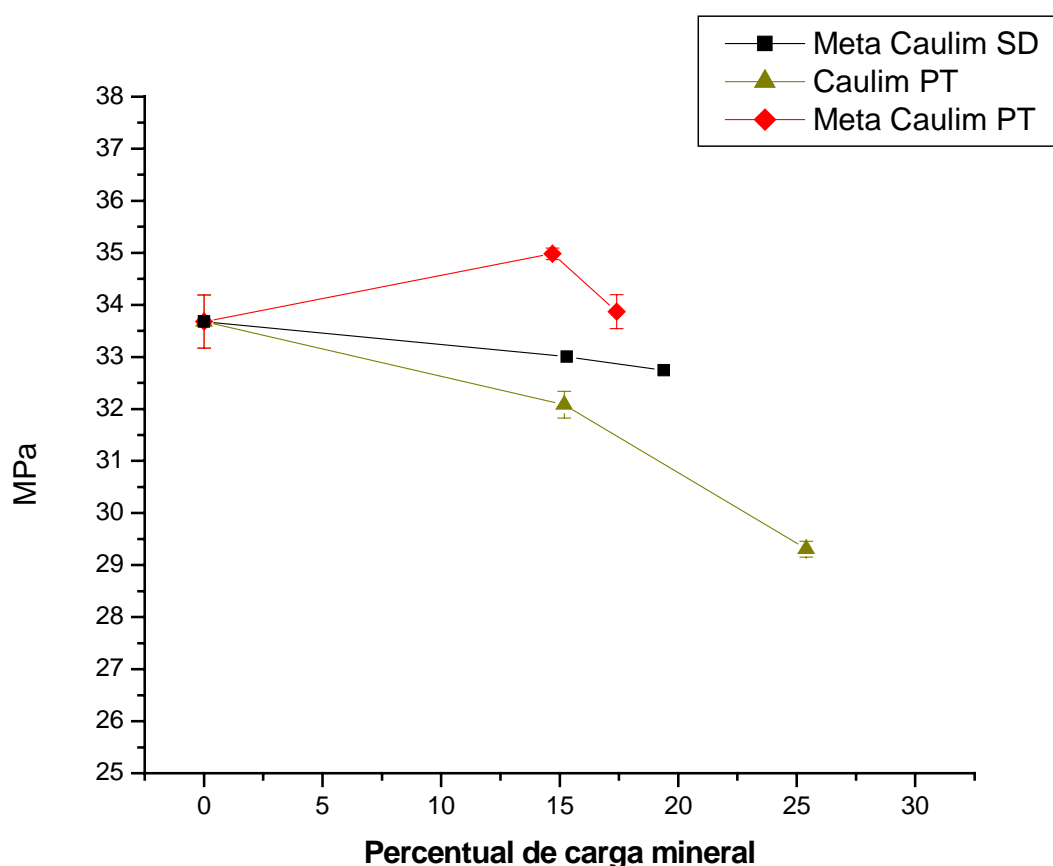


Figura 75 - Resistência à tração de compósitos com caulim e metacaolim.

Melhorando a adesão interfacial aumenta-se a resistência à tração retardando a decoesão na interface do material e assim transmitindo melhor os esforços de tração através da carga. Este fenômeno deve explicar o comportamento dos compósitos com metacaolim.

Assim como para mensurar o módulo de elasticidade, foram feitos corpos de prova na forma de filmes para verificar se a resistência à tração apresentava o mesmo comportamento notado com os corpos de prova Dambell. A figura 76 mostra os resultados obtidos. Observa-se o melhor resultado para o Talco e também neste caso o poliacrilato de sódio não melhorou o efeito do caulim.

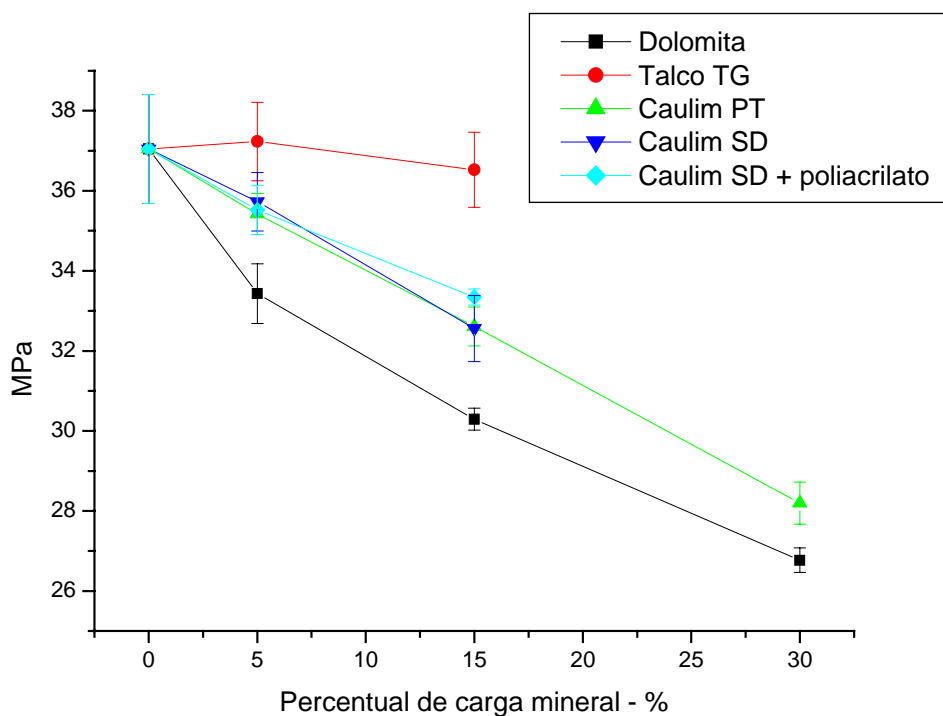


Figura 76 - Resistência à tração de compósitos na forma de filmes.

Neste trabalho, o modelamento, tanto do módulo de elasticidade como da resistência à tração, serviu apenas para verificar a eficácia do processamento servindo como uma referência para o comportamento do material.

Em relação à resistência à tração, pode-se dizer que esta propriedade depende da forma das partículas e da adesão interfacial, como considerado nos modelos. As partículas mais esféricas ou de baixo fator de forma possuem pouca adesão à matriz e causam uma maior diminuição da resistência à tração do material. (Turcsanyi et al., 1988)

### III.2.2.1 Influência da granulometria da carga

Resolveu-se, a seguir, verificar a influência da granulometria da carga na resistência à tração do compósito. Os resultados já apontavam para a resistência mecânica superior em compósitos com carga de granulometria menor. Testaram-se então diversas condições de extrusão do compósito para afastar a possibilidade de aglomeração da carga.

Quanto à influência do tamanho das partículas sobre a resistência à tração, pode-se dizer que a resistência à tração diminui à medida que o tamanho das partículas aumenta. Alguns estudos sugerem uma relação linear entre  $\sigma_t$  e o diâmetro das partículas ( $d^{-1}$ ). Outros sugerem uma relação com a raiz quadrada do diâmetro ( $d^{-1/2}$ ). Apesar de existir outros modelos, o consenso é que a redução do diâmetro aumenta a área superficial da carga, reduz a concentração de tensões aumenta a interação carga-matriz, conseqüentemente aumentando a resistência à tração.(Sahnoune, 1998)

Para estudar o efeito dos parâmetros de extrusão do compósito fabricaram-se corpos de prova Dambell com calcário calcítico a 20% em peso, mantendo iguais os parâmetros de injeção sendo que os parâmetros de extrusão foram variados e estão mostrados na Tabela 13:

Tabela13- Parâmetros de extrusão usados

| Corpo de prova | Velocidade parafuso - RPM | Fluxo Kg/h | Temperatura °C |
|----------------|---------------------------|------------|----------------|
| A              | 200                       | 5          | 190            |
| B              | 450                       | 5          | 190            |
| C              | 200                       | 10         | 190            |
| D              | 450                       | 10         | 190            |
| E              | 200                       | 5          | 240            |
| F              | 450                       | 5          | 240            |
| G              | 200                       | 10         | 240            |
| H              | 450                       | 10         | 240            |

Portanto foram feitos oito corpos de prova com calcário de  $D_{50}=2,5\mu\text{m}$  e oito com  $D_{50}=10\mu\text{m}$ . A figura 77 traz os resultados obtidos de resistência à tração desses corpos de prova. Observa-se que em todas as condições de extrusão a menor granulometria favoreceu o aumento da resistência à tração. Partículas maiores tendem a concentrar mais tensões provocando a decoesão da interface polímero/carga num nível de tensão inferior.

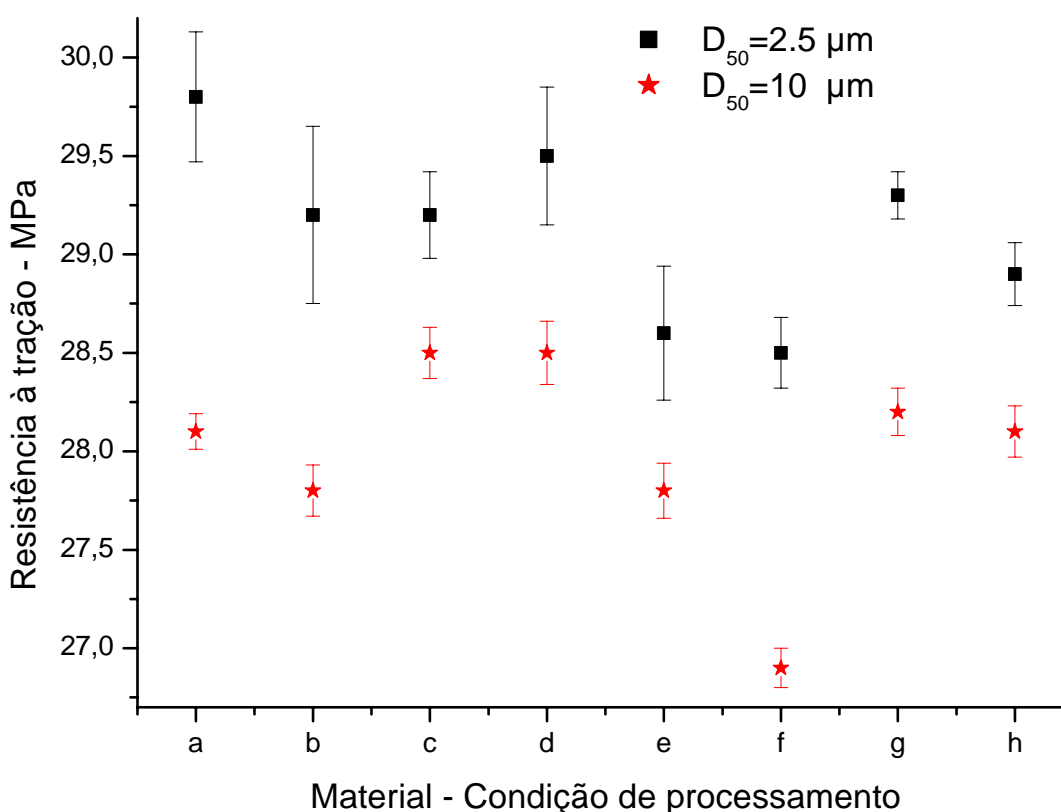


Figura 77 - Resistência à tração em função da granulometria e condições de extrusão.

### III.2.3 Ensaio de impacto - charpy

A capacidade de absorver energia de impacto pode ser um critério decisivo na seleção de um material. De um modo geral, a incorporação de partículas rígidas em uma matriz dúctil, com raras exceções, induz a uma deterioração da resistência ao choque. As partículas se comportariam como fissuras ou defeitos que enfraquecem a coesão do material. Sendo assim quanto maior o tamanho da partícula ou do aglomerado, a resistência ao choque diminui. Observou-se que, para o  $\text{CaCO}_3$ , existe um tamanho ótimo de 1 micrometro para a resistência ao choque. Abaixo de 1 micrometro existem fenômenos de agregação que fragilizam o material. Como *top size*, alguns autores sugerem 10 micrometros também para o  $\text{CaCO}_3$ . Um aglomerado pode reduzir a tenacidade, por isso partículas mais finas nem sempre resultam em

maior tenacidade, pois mais fino é mais difícil de dispersar na matriz polimérica.(Riley et al., 1990; Tai, 2000; Fernandez, 2002)

A evolução da resistência ao choque em função da fração volumétrica da carga é dada na figura 78. O aumento do percentual de calcário favorece a propagação de trincas. Alguns autores reportaram que o avanço da trinca pode ser freado pela partícula.(Hancock, 1980) Outros tiveram resultados interessantes em relação à resistência ao choque. Até 10% em massa de  $\text{CaCO}_3$  a resistência ao choque não muda.(Sahnoune, 1998) A partir desse valor a resistência ao choque tende a diminuir. A baixas concentrações de  $\text{CaCO}_3$  a partícula retarda o avanço da trinca. A partir de um certo percentual as partículas tendem a favorecer a fratura. Confirmou-se esses resultados com o calcário dolomítico “G” mostrado na figura 78. (Thio, 2002, Zuiderduin, 2003)

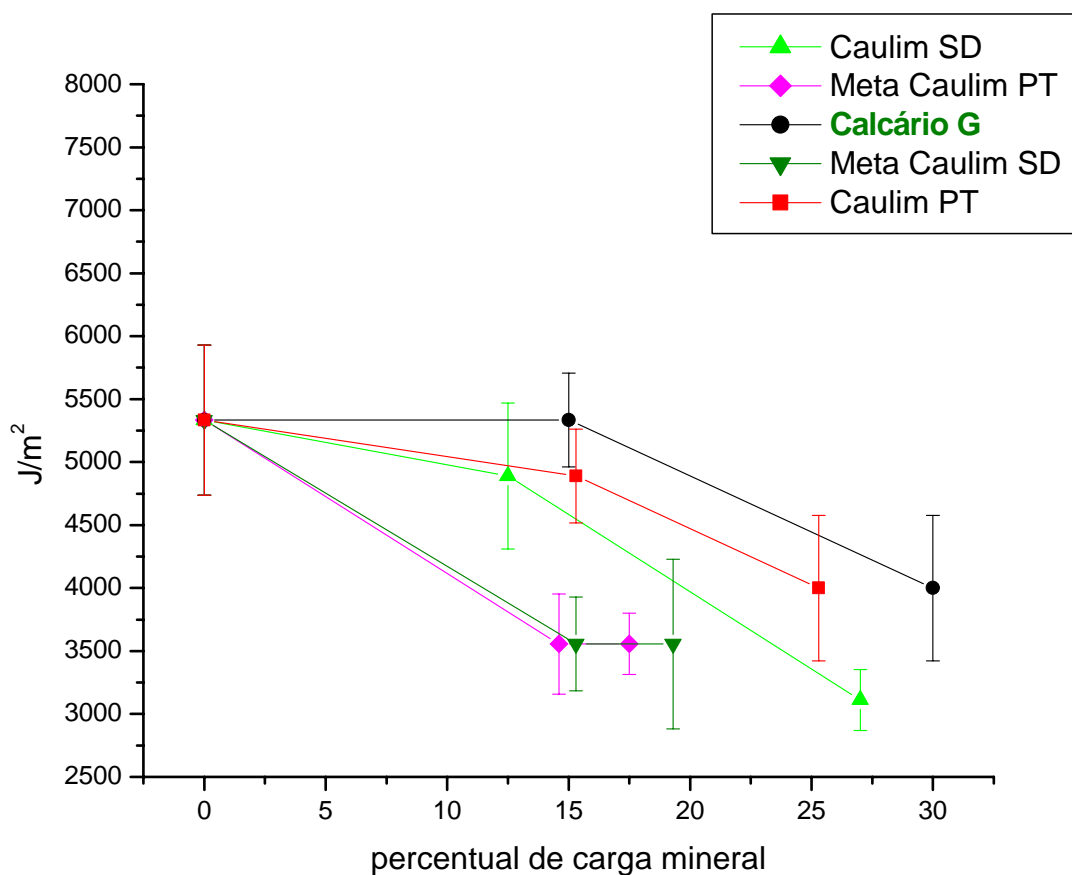


Figura 78 - Resistência ao choque em função da fração mássica de carga



Observando a figura 78, pode-se ver que para o metacaolim a energia absorvida na fratura é a menor entre os compósitos estudados e inversamente proporcional à quantidade de carga. Para esse material - compósitos com metacaolim - ocorreu o paradoxo do aumento da resistência a tração em detrimento à tenacidade do material. O calcário dolomítico apresentou um decréscimo de resistência ao choque mais atenuado, porém somente a partir de 15% de percentual mássico. Este comportamento do metacaolim pode ser explicado pelo aumento da cristalinidade da matriz com a adição do metacaolim. A resistência ao impacto está diretamente relacionada com a cristalinidade da matriz polimérica. Quanto mais cristalina a matriz polimérica, menor a resistência ao impacto. O talco também aumenta em menor intensidade que o metacaolim a cristalinidade, mas, por sua vez, não reduz significativamente a resistência ao choque devido a sua anisotropia. Já caolim apresentou comportamento intermediário entre o calcário e o metacaolim.

A figura 79 traz outros dados de resistência ao choque buscando evidenciar a influência da granulometria do calcário na resistência ao choque. Pôde-se constatar que partículas maiores - carga G - absorveram mais energia. Explica-se este fenômeno pela hipótese da existência de alguma adesão entre o calcário e o PP. Se a adesão é significativa, partículas maiores teriam maior capacidade de absorver energia pelo aumento do livre caminho médio entre as partículas. Partículas mais finas deveriam melhorar a tenacidade. Porém a aglomeração pode inverter este efeito. A 30% de carga a resistência ao choque foi idêntica para os dois calcários.

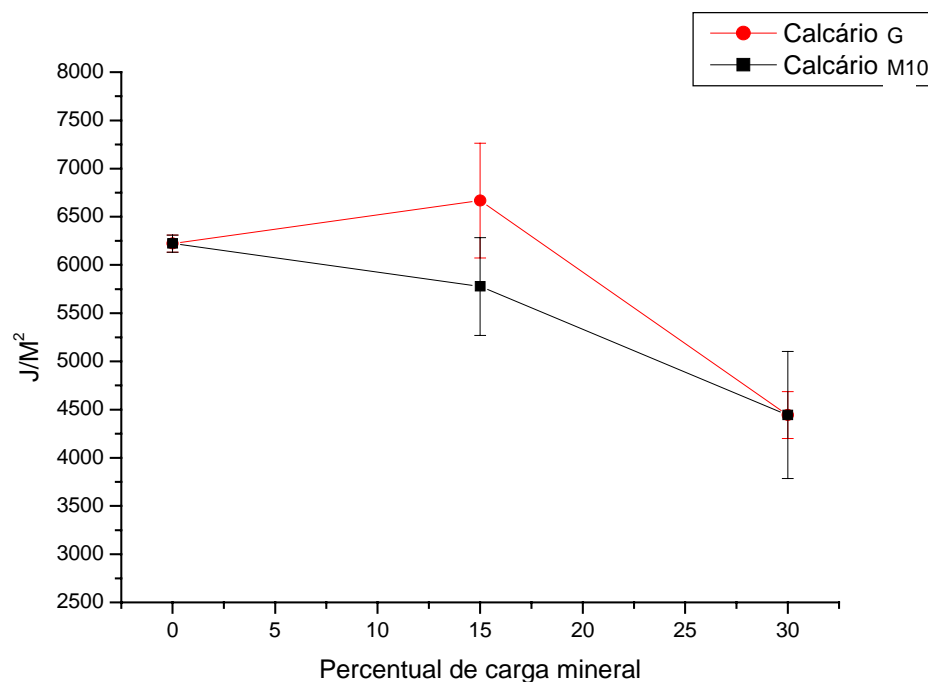


Figura 79 - Resistência ao choque em função da granulometria

A propagação das fissuras normalmente se dá por decoesão da partícula na interface com a matriz. Porém com talco a decoesão nem sempre ocorre aumentando a resistência ao choque tendo que quebrar a partícula para romper. O anexo 3 mostra algumas fraturas de compósitos com talco mostrando a boa adesão do talco no polipropileno. Os fatores que governam a propagação da trinca são a distância interparticular, a presença de microfissuras e concentração de tensões e a microestrutura da matriz.

Quando o volume de carga aumenta, diminui a distância interparticular, com isso a distância percorrida pela fissura entre duas partículas é menor, então a propagação da fissura é facilitada. Além disso, quanto mais carga mais concentração de tensões e microfissuras. Normalmente a resistência ao choque vem associada a aumento de resistência à tração. Porém esse efeito não foi observado nos compósitos com metacaolím, tendo este material apresentado um comportamento inverso.

O fator de forma é de vital importância para a resistência ao choque. A concentração de tensões é um parâmetro facilitador da ruptura do material. Alguns autores (Sahnoune,1998,

Saujanya, 2001) sugerem que cargas lamelares como o talco diminuem a resistência ao choque devido ao efeito nucleante que aumenta a cristalinidade e fragiliza o material. Neste trabalho não foi observado tal efeito. O efeito do talco, observado neste trabalho, foi de aumentar a tenacidade. A influência das características de interface é bastante contraditória. Porém aumentar a adesão com aumento da flexibilidade interfacial aumenta a tenacidade. O efeito da partícula varia dependendo do seu tamanho e da forma

A figura 80 mostra o comportamento em relação à resistência ao choque de compósitos com talco. Para até 15% de carga tanto o talco TF como o talco TG aumentaram a resistência ao choque do compósito. O melhor desempenho de compósitos com o talco TG se deve, em contradição ao fenômeno que menores partículas teriam maior capacidade de absorver energia, ao fato que o talco TG é mais anisotrópico que o talco TF. Em outras palavras a espessura dos dois é semelhante sendo que a diferença granulométrica principal entre os dois materiais se dá no tamanho da lamela. Portanto lamelas maiores seriam mais benéficas do ponto de vista de resistência a choque. A medida que o percentual de carga aumenta a resistência ao choque tende a se igualar para os dois talcos.

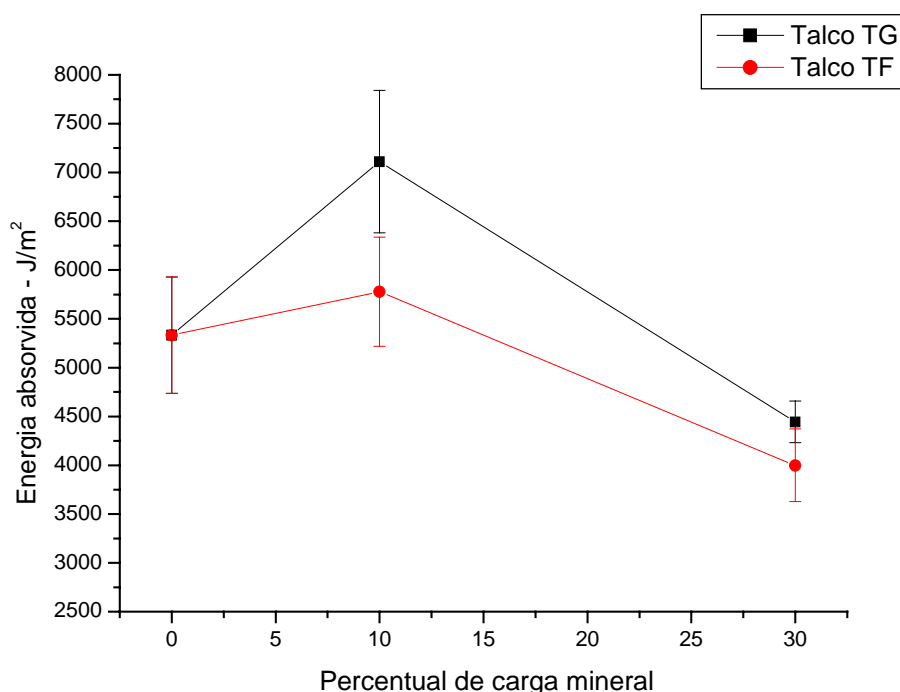


Figura 80 - Resistência ao choque de compósitos com talco em função da quantidade e granulometria da carga.

### III.2.4 Conclusões parciais

1. Para os calcários estudados notou-se um aumento do módulo de elasticidade com o aumento do percentual de carga. A curva experimental do módulo de elasticidade se situa acima do modelo de kerner que indica que o calcário tenha um fator de forma superior a 1 e também possui uma superfície irregular e rugosa o que favorece o ancoramento das partículas com a matriz aumentando o E. O efeito da dolomita foi semelhante ao da calcita.
2. Pode-se observar que o polímero francês Appryl tem influência semelhante ao polímero H503 em relação a rigidez. O calcário faz aumentar a rigidez do compósito em quantidades semelhantes.
3. O metacaolim incrementou de maneira mais significativa o módulo de elasticidade que o caolim no PP H503.
4. O talco provoca um maior incremento no módulo de elasticidade, em relação a compósitos obtidos com outras cargas. Os valores experimentais foram comparados com o modelo de Tsai-Halpin. Neste caso o fator de forma influencia bastante, além da orientação das partículas de talco obtida no processamento. O talco foi a carga entre as estudadas que induziu o maior aumento do módulo de elasticidade do compósito.
5. Compósitos formados por calcários calcíticos (M10 e 700) tiveram resistência à tração semelhante aos calcários dolomíticos (G e F).
6. A forma das curvas de tensão versus deformação foi alterada com a adição de cargas minerais. A ductilidade do polímero H503 tende a diminuir com a adição de cargas, pois a deformação na ruptura diminui. Já para o polímero Appryl a deformação na ruptura tende a aumentar com a adição de cargas.
7. Nota-se um decréscimo mais significativo da resistência à tração do polímero francês. Talvez o maior decréscimo seja devido ao polímero ser de maior índice de fluidez, assim a carga diminui a resistência á tração pelo mesmo motivo que piora o comportamento térmico obtido da análise DSC.

8. Segundo o modelo de Pukanszky, o talco deve apresentar o parâmetro B entre 3,5 e 4,5 o que indica maior interação polímero/carga que o calcário.

9. O metacaolim, apresentou os melhores resultados em relação à resistência a tração. Assim como o talco, o metacaolim PT fez a resistência à tração do material sofrer um incremento. Neste caso, como as partículas não são lamelares como o talco, o fator de forma não foi tão significativo para o aumento da resistência a tração. A adesão do metacaolim com o polímero deve ser superior ao talco e, conseqüentemente, que o calcário.

10. A resistência à tração dos compósitos com calcário e H503 diminui a medida que o tamanho das partículas aumenta.

11. Em compósitos com o metacaolim a energia absorvida na fratura é a menor entre os compósitos estudados e inversamente proporcional à quantidade de carga. Para esse material - compósitos com metacaolim - ocorreu o paradoxo do aumento da resistência a tração em detrimento à tenacidade do material. O calcário dolomítico apresentou um decréscimo de resistência ao choque mais atenuado, porém somente a partir de 15% de percentual mássico.

12. A figura 79 traz outros dados de resistência ao choque buscando evidenciar a influencia da granulometria do calcário na resistência ao choque. Pôde-se constatar que partículas maiores - carga G - absorveram mais energia para as menores concentrações de carga.

13 O efeito do talco, observado neste trabalho, foi de aumentar a tenacidade do compósito.

### III.3 Estudo do torque do polímero fundido

As figuras 81, 82 e 83 mostram os dados de torque obtidos durante o processamento de alguns compósitos com o PP H503. Na figura 81 pode-se observar o comportamento de compósitos carregados com 15% em massa, com diferentes cargas - carbonato, caulim e talco. O caulim SDPA é o caulim SD tratado superficialmente com poliacrilato de sódio. Observa-se que com exceção do talco, a adição de cargas minerais diminui a viscosidade – torque - do polímero fundido. Alguns autores reportaram um aumento do torque com a adição de carbonato de cálcio, porém neste trabalho foi notado um comportamento inverso. Observou-se que, no caso do talco, o fator de forma pode ter sido um parâmetro que contribuiu para o aumento da viscosidade além de uma possível interação entre o talco e o PP. É interessante salientar que a resistência à tração acompanhou este comportamento já que ela é relacionada com a interação do polímero com a carga. (Barbosa, 2001; Demjem et al. 1998)

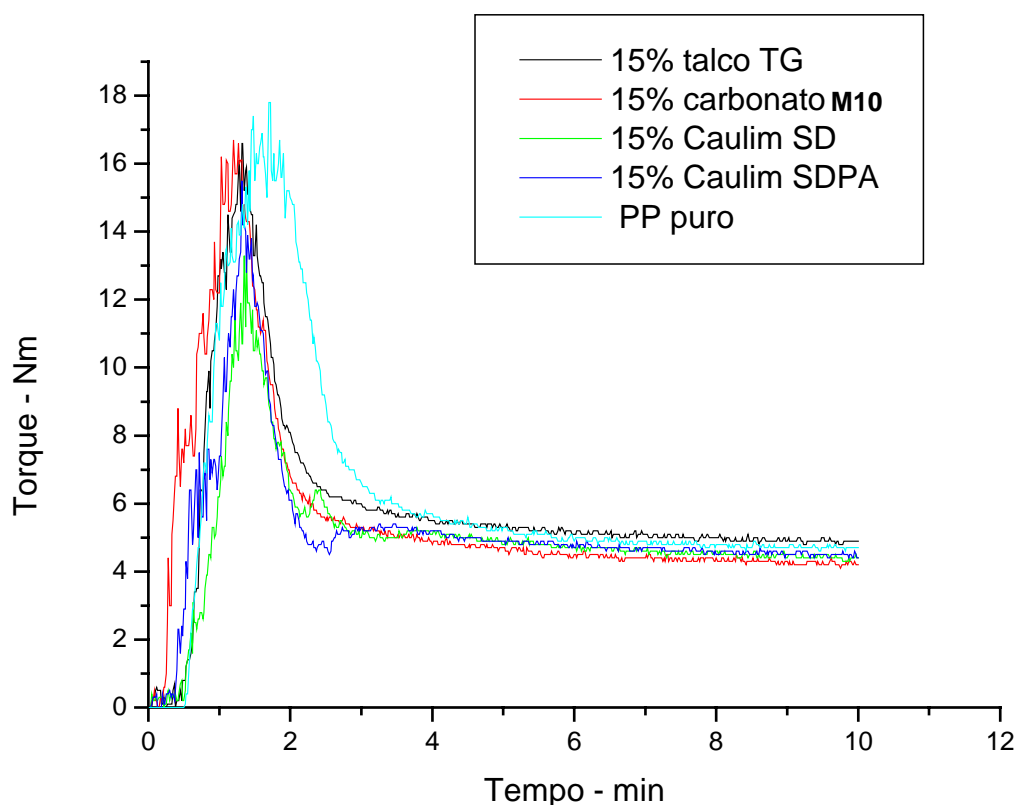


Figura 81- Comportamento de compósitos carregados com 15% em massa, com diferentes cargas - carbonato, caulim e talco.

A figura 82 traz as curvas de torque para o caso compósitos com caulim carregados com 6% em massa de carga. Neste grupo de amostras comparou-se o caulim PA, o caulim PA calcinado em duas temperaturas e o carbonato calcítico M10. Observou-se que o compósito com caulim PA foi o que apresentou a menor viscosidade e, por outro lado, o compósito com caulim calcinado a 800°C - metacaolim - apresentou a maior viscosidade. O metacaolim apresenta uma estrutura amorfa com a destruição dos grupos hidroxila. A ausência da água estrutural no metacaolim pode ser um fator que aumentou a interação da carga com a matriz, tornando a carga mais hidrofóbica.

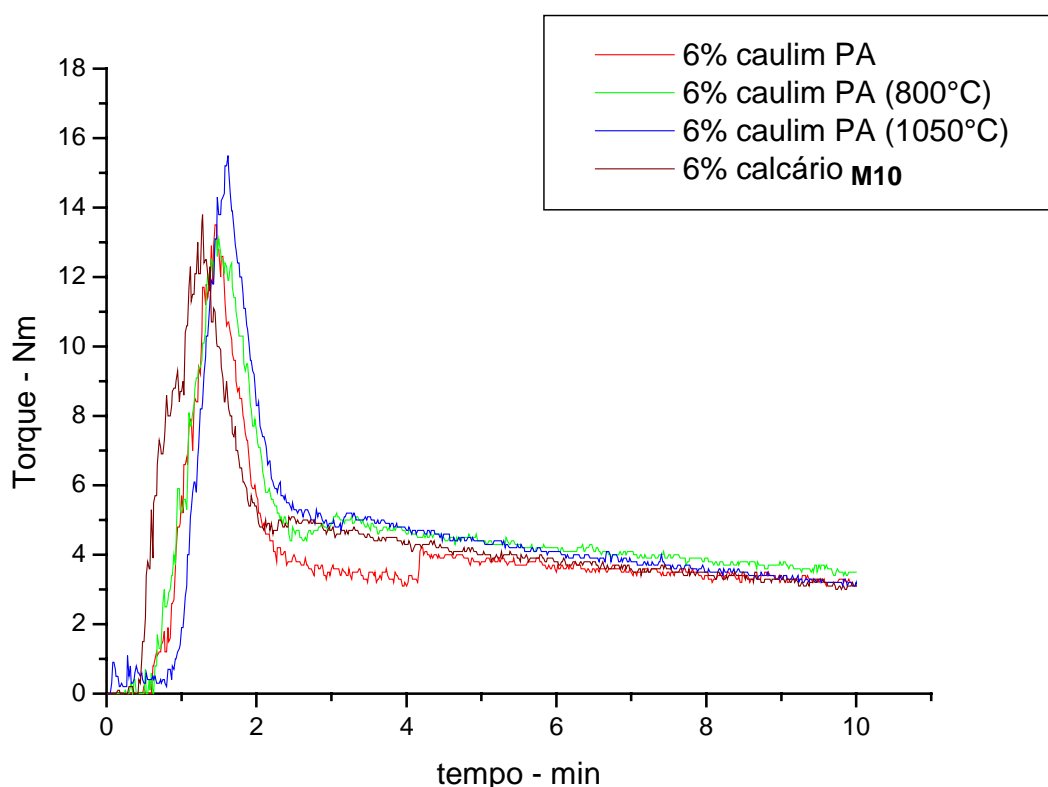


Figura 82 - Curvas de torque para o caso compósitos com caulim carregados com 6% em massa de carga.

A figura 83 mostra as curvas de torque obtidas para o caso compósitos carregados com 10% em massa de carga. Comparou-se o caulim PA, o caulim PA calcinado a 800°C e o caulim PA calcinado a 1050°C. Observou-se neste caso o mesmo comportamento para o caso de carregamento a 6% porém com um comportamento mais salientado pela maior quantidade de carga. O compósito com caulim PA calcinado a 1050°C foi o que apresentou a menor

viscosidade, sendo que, como na figura 82, o compósito com caulim calcinado a 800°C apresentou a maior viscosidade. No caso do caulim PA sem tratamento térmico, obteve-se o comportamento intermediário. Constatou-se uma maior interação da carga com o PP no caso do uso do metacaolim, evidenciado por um comportamento mais viscoso medido pelo torque nos parafusos da cabeça de mistura. Atribui-se o aumento de torque a maior interação entre o metacaolim e o PP. A resistência a tração do metacaolim foi superior até mesmo que o PP puro o que evidencia boa adesão entre partícula e matriz. Portanto o uso do metacaolim como carga em PP pode ser uma boa alternativa, principalmente quando o compósito não precisa de alvura alta.

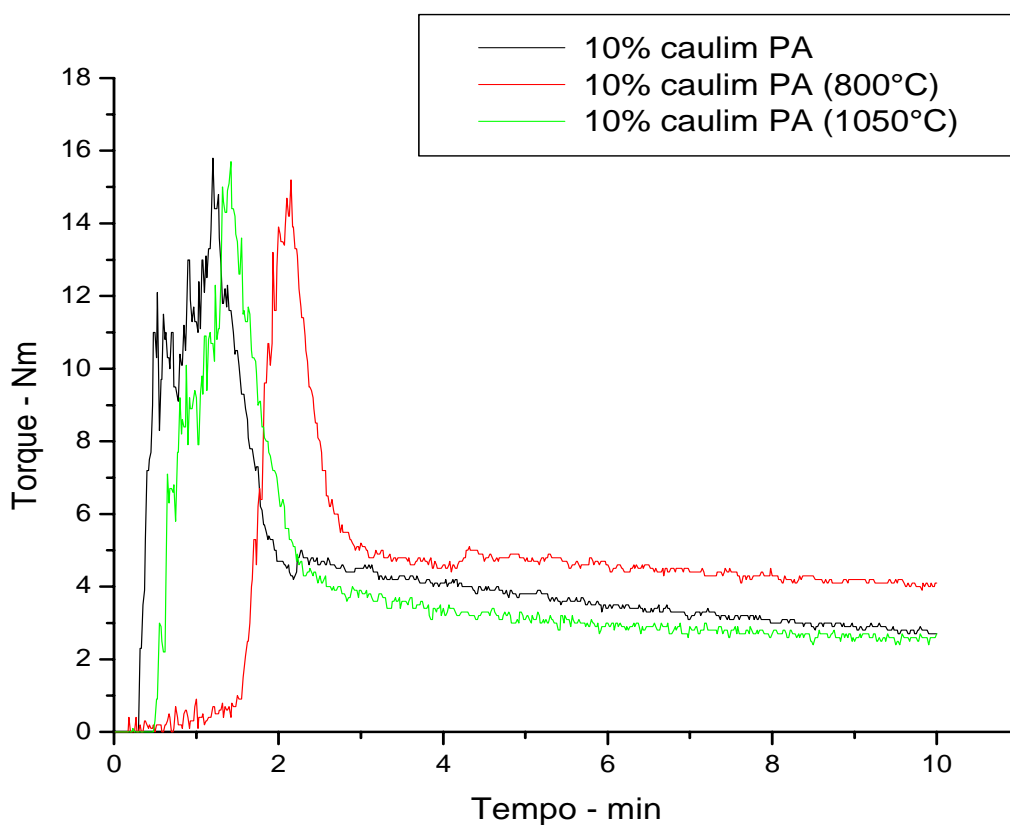


Figura 83 - Curvas de torque obtidas para o caso de compósitos carregados com 10% em massa de carga.



### **III.3.1 Conclusões parciais:**

**1.** Constatou-se uma maior interação da carga com o PP H503 no caso do uso do metacaolim, evidenciado por um comportamento mais viscoso medido pelo torque nos parafusos da câmara de mistura. Atribui-se o aumento de torque a maior interação entre o metacaolim e o PP. Este fenômeno vem ao encontro dos resultados de morfologia e resistência à tração obtidos com este mesmo material.

### III.4 Análise dinâmico mecânica - DMTA

Neste trabalho a análise DMTA foi utilizada para medir a resposta viscoelástica dos compósitos em função da natureza e da quantidade de carga mineral, por esta técnica permitir o estudo da mobilidade molecular e da transição vítrea.

Três parâmetros foram estudados na análise por DMTA: a temperatura de transição vítrea – Tg, a intensidade de transição (*S*) e a magnitude/valor absoluto da Tan delta.

A temperatura de transição vítrea (Tg) pode ser definida como o ponto de máximo da curva do módulo elástico dissipativo ou da curva da Tan delta. Neste trabalho, a Tg foi tomada como sendo o ponto de máximo da curva do E''.

Alguns compósitos apresentaram um segundo pico de transição mais facilmente notado na curva de E'' mas também na tan delta. Normalmente este pico é associado a movimento de cadeias de mais baixa mobilidade e também associada a uma maior cristalinidade. No caso de compósitos particulados, o movimento das cadeias moleculares é reduzido pela presença da carga ou por uma maior cristalinidade. (Tsagaropoulos & Eisenberg, 1995)

Foi proposto um parâmetro *S* para quantificar a intensidade da transição. Este parâmetro foi definido neste trabalho pela equação 73.

$$S = \frac{E'_a - E'_d}{E'_d} \quad (73)$$

O parâmetro *S* é relacionado à mobilidade e conteúdo da fase amorfa e mede a intensidade da redução do módulo elástico conservativo com o aumento da temperatura. Alto valor de *S* indica uma mobilidade superior ou um alto conteúdo da fase amorfa. (Díez-Gutiérrez, 1999) Onde  $E'_a$  e  $E'_d$  são respectivamente o módulo de elasticidade conservativo antes e depois da transição vítrea. Neste trabalho estes valores foram tomados em temperaturas fixas de -40°C e 60°C para  $E'_a$  e  $E'_d$  respectivamente. Tais temperaturas foram escolhidas supondo 50°C antes e depois da Tg. Esta análise em relação ao parâmetro *S* foi feita somente para corpos de prova selecionados em função de sua especificidade. Ou seja,

foram selecionados corpos de prova dentro do grupo dos calcários, dos caulins e dos talcos. O Anexo 07 traz todas as curvas obtidas na análise DMTA. Para tal análise usou-se corpos de prova Dambell solicitados em flexão a dois pontos.

### III.4.1- Polímeros

Também nesta análise usou-se os dois polímeros propostos: o H503 e o Appryl 3400. Quanto aos módulos de elasticidade conservativo e dissipativo estes dois polímeros apresentaram comportamento semelhante. Porém quanto a Tan delta o polímero Appryl apresentou um pico menos pronunciado, figura 84. Este fenômeno pode ser explicado pela maior cristalinidade do polímero Appryl o que leva a uma menor dissipação de energia. Analisando a figura 84 nota-se também que a Tg dos dois polímeros foi da ordem de 10°C como se pode observar pelo primeiro pico da curva de tan delta.

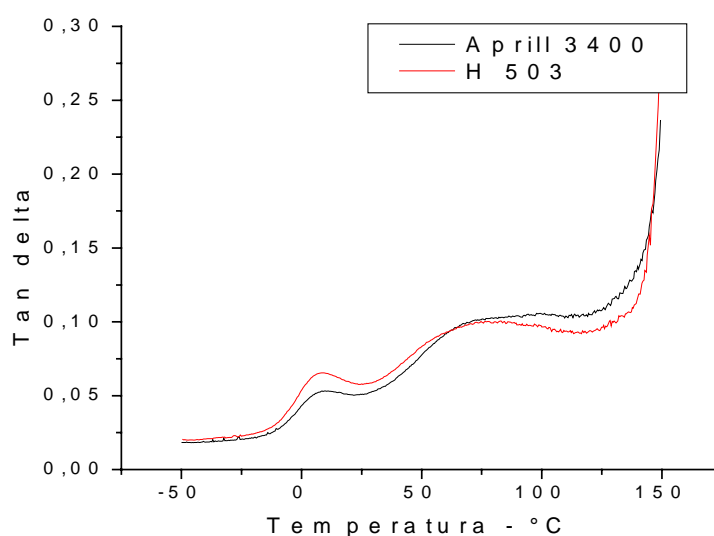


Figura 84 - Curva de tan delta versus temperatura para os dois polímeros estudados

### III.4.2 Compósitos com Calcário

Foram estudados os calcários calcíticos M10 e 700 e os dolomíticos G e F. Procurou-se sempre estabelecer uma comparação entre os calcários calcíticos e os dolomíticos principalmente para testar a viabilidade técnica da dolomita do estado do RS. As figuras 85, 86 e 87, trazem os valores obtidos para o calcário M10. No anexo 7 estão todas as outras curvas para os outros calcários.

Analisando este grupo de corpos de prova, percebe-se em alguns grupos de amostras uma tendência a redução da temperatura de transição vítrea -  $T_g$  - com a adição da calcário tanto calcítico como dolomítico. Em outros grupos percebe-se uma manutenção da  $T_g$ , como é o caso mostrado na figura 85.

O módulo de elasticidade conservativo aumenta com o percentual de carga mineral e diminui com a temperatura, tanto para os calcários calcíticos (M10 e 700) como para os dolomíticos (G e F). Tal efeito é mostrado na figura 86 e nas figuras E, F, G e H do anexo 7. O efeito da quantidade de carga mineral é mais evidente para baixas temperaturas, sendo minimizado quando a temperatura cresce. No limite ( $150^\circ\text{C}$ ) as curvas convergem independente da quantidade de carga.

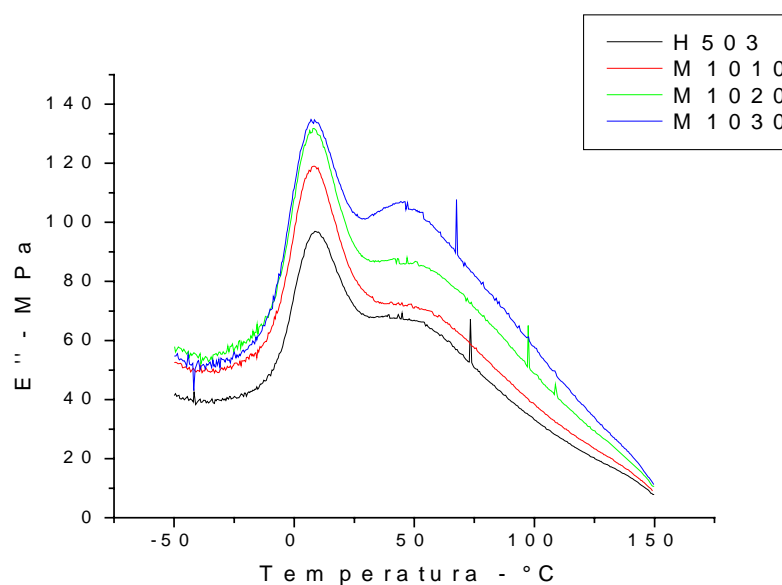


Figura 85 - Módulo elástico dissipativo em função da temperatura de compósitos com calcário calcítico M10 em PP em 0, 10(M1010), 20(M1020)e 30%(M1030).

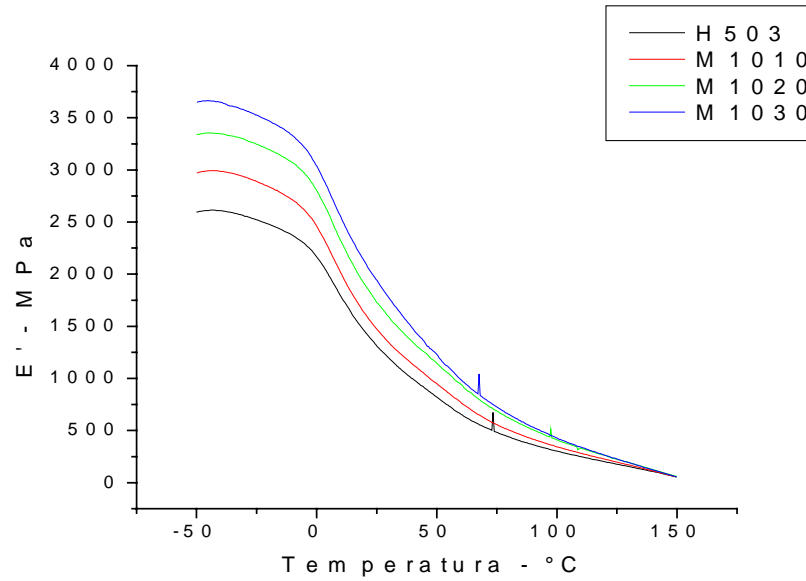


Figura 86 - Módulo elástico conservativo em função da temperatura de compósitos com calcário calcítico M10 em PP em 0, 10(M1010), 20(M1020) e 30%(M1030).

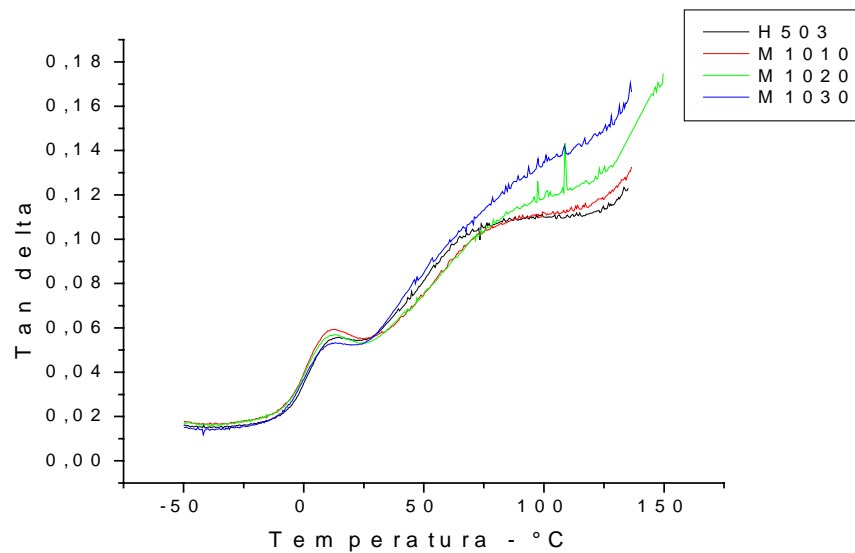


Figura 87- Tan delta de compósitos com calcário calcítico M10 em PP em 0, 10(M1010), 20(M1020) e 30%(M1030).

A figura 88 traz uma análise do efeito da granulometria do calcário. Nessa figura estão plotadas as curvas de tan delta para os calcários calcíticos G, M, Fi e Mac a 30% em massa. Observa-se que para os quatro calcários a tan delta, em torno da Tg, foi reduzida. O calcário mais fino – Fi - é o que provoca uma menor perda em Tan delta.

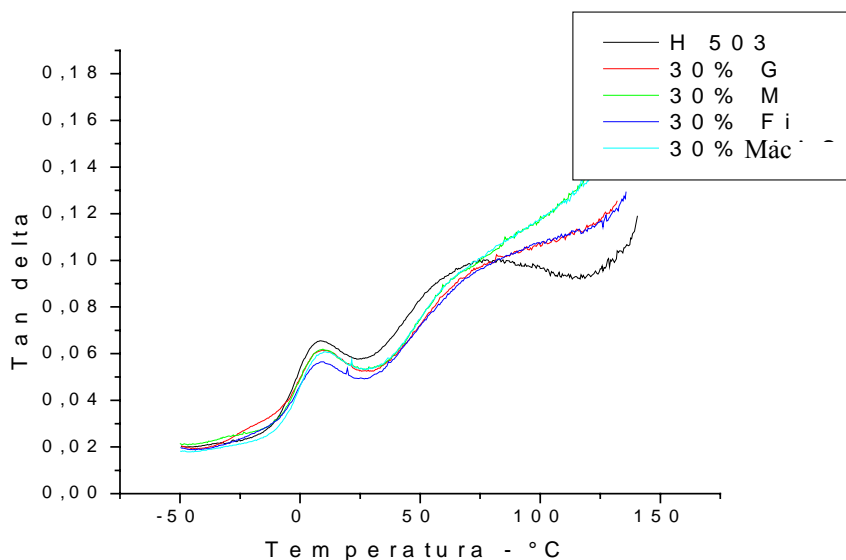


Figura 88- Tan delta de compósitos com calcário calcítico M, Gr, Fi e Mac em PP a 30%.

As figuras 89, 90 e 91 trazem os dados obtidos com os calcários Mac e M em polímero Appryl. O polímero Appryl apresentou um aumento dos valores de tan delta com a adição de carga mineral, fenômeno inverso ao encontrado com o polímero H503. Este fenômeno também foi confirmado quando mediu-se o percentual de cristalinidade dos compósitos com este polímero. A carga mineral dificultou a cristalização e logo uma porção amorfa maior tende a apresentar uma maior Tan delta. Na análise do comportamento mecânico em tração foi notado um aumento do alongamento na ruptura com o polímero Appryl carregado, como se pode notar no anexo 4.

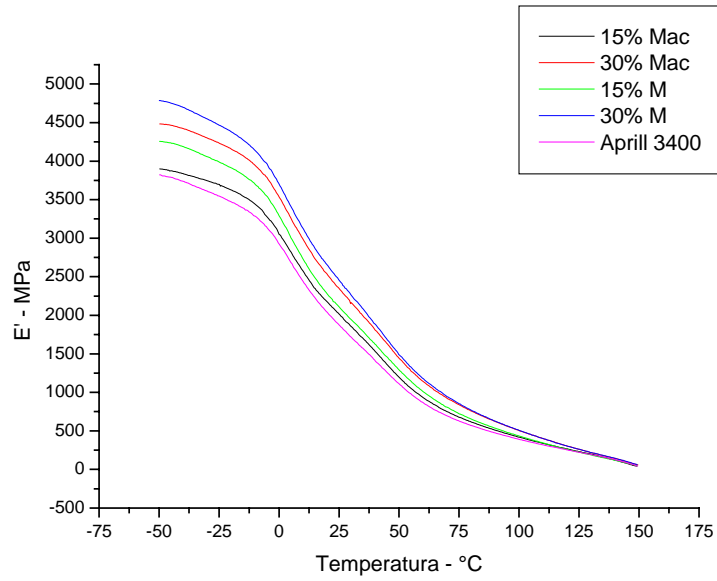


Figura 89 - Módulo elástico conservativo em função da temperatura de compósitos com calcário calcítico M e Mac em PP Apryl 3400 a 0, 15e 30%.

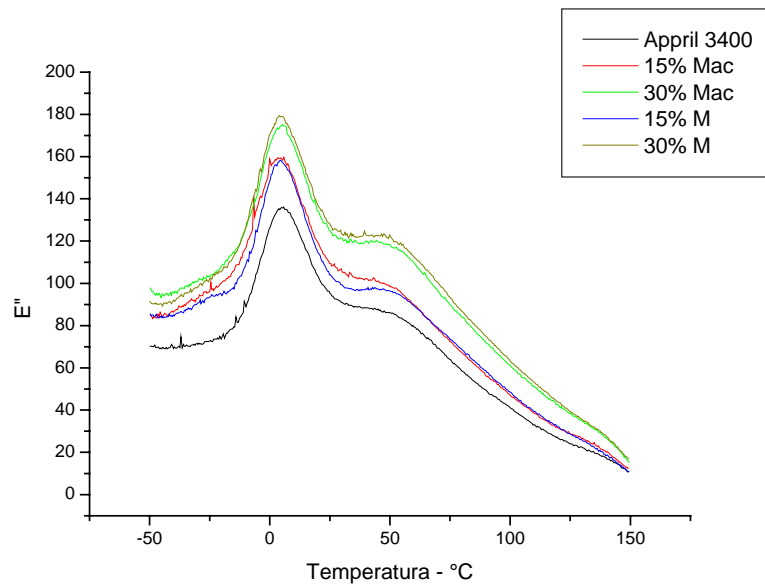


Figura 90 - Módulo elástico dissipativo em função da temperatura de compósitos com calcário calcítico M e Mac em PP Apryl 3400 a 0, 15e 30%.

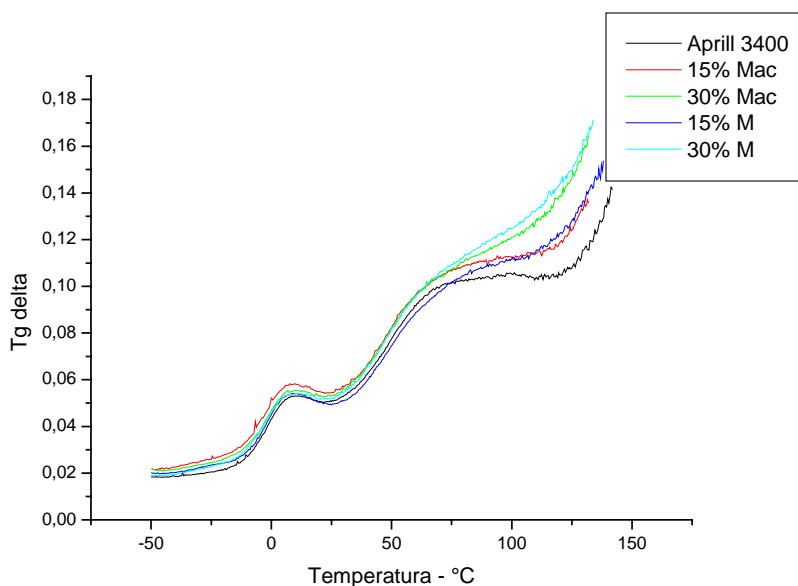


Figura 91 - Tan delta em função da temperatura de compósitos com calcário calcítico M e Mac em PP Aprill 3400 a 0, 15e 30%.

Até aqui, para a análise DMTA, usou-se corpos de prova Dambell solicitados em flexão a dois pontos. A figura 92 traz os valores obtidos de deformação dinâmica de corpos de Prova na forma de filme com calcário dolomítico - carga G - da região de Caçapava do Sul, obtidos pelo ensaio DMTA no módulo em tensão. Pode-se ver nesta figura que a adição de partículas de dolomita diminui a deformação permanente do material.

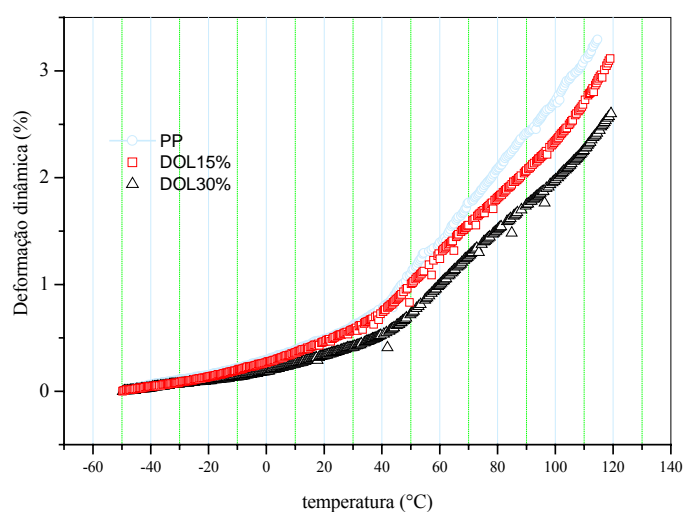


Figura 92 - Deformação dinâmica de compósitos com calcário dolomítico da região de Pantano Grande



### III.4.3 Compósitos com Talco

O efeito de uma carga mineral sobre a Tg é bastante contraditório. (Díez-Gutiérrez, 1999; Guerrica-echevarriá, 1998) Como confirmado pelos dados experimentais o talco induz uma alta temperatura de cristalização, o que pode aumentar a cinética e gerar uma fase amorfa com alta mobilidade, o que reduziria a Tg. Cargas nucleantes tenderiam diminuir a Tg. (Lewis & Nielsen, 1970) Neste trabalho chegou-se a valores maiores de Tg com a adição de talco.

As figura 93 e 94 mostram o andamento do módulo elástico dissipativo -  $E''$  - medidos em corpos de prova dambbel segundo norma ISO, em função da temperatura e percentual de carga mineral.

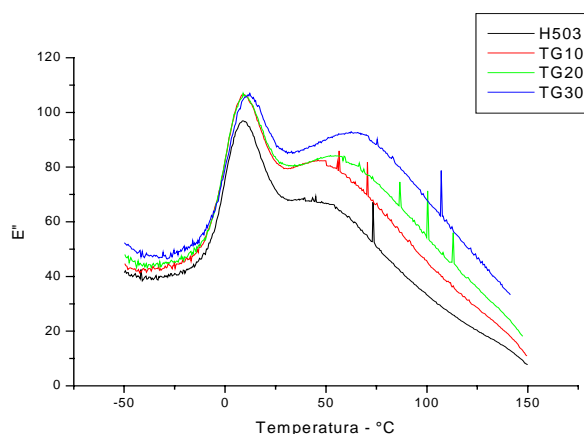


Figura 93 - Efeito do Talco TG no módulo elástico dissipativo do polipropileno

Observa-se, na figura 93, uma tendência ao aumento da temperatura de transição vítrea - Tg - com o aumento do percentual de talco TG.

Na figura 94 a qual traz os valores do módulo elástico dissipativo -  $E''$  - em compósitos dos talco TF, pode-se notar igualmente uma de aumento da Tg com a adição de talco TF.

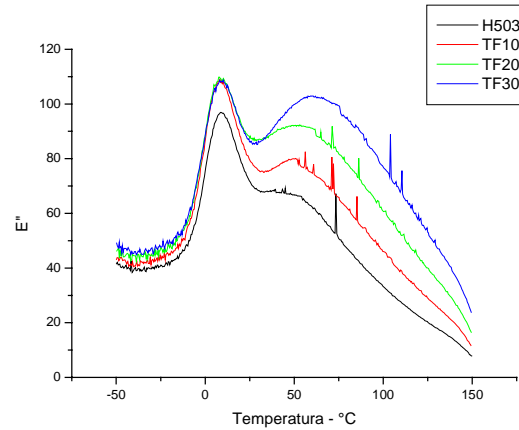


Figura 94 - Módulo elástico dissipativo em função da temperatura de compósitos com talco TF em PP em 0,10,20 e 30%.

As figuras 95 e 96 mostram o andamento do módulo elástico conservativo -  $E'$  - medidos em corpos de prova dambell segundo norma ISO, em função da temperatura e percentual de carga mineral.

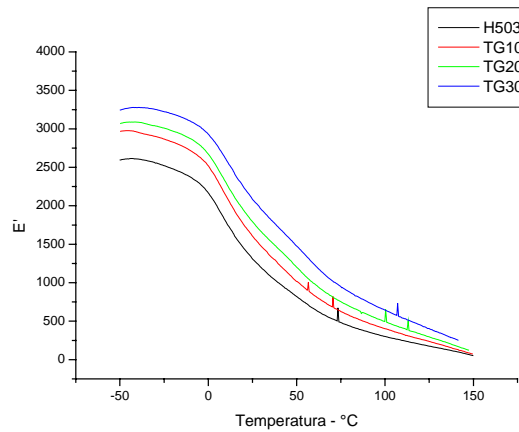


Figura 95 - Módulo elástico conservativo em função da temperatura de compósitos com talco TF em PP em 0,10,20 e 30%.

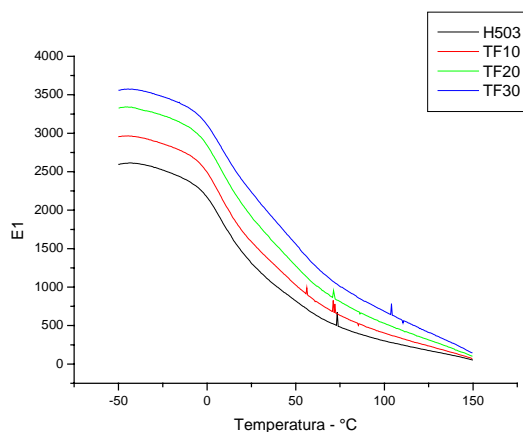


Figura 96 - Módulo elástico conservativo em função da temperatura de compósitos com talco TF em PP em 0,10,20 e 30%.

Para os dois talcos observou-se um comportamento semelhante em relação ao módulo elástico conservativo:  $E'$  cresce com o aumento da quantidade de talco. Esta tendência é também verificada nos ensaios de tração convencional, onde o módulo de elasticidade é proporcional ao percentual de carga.

As figuras 97 e 98 mostram o andamento da Tan delta em função da temperatura e percentual de carga mineral.

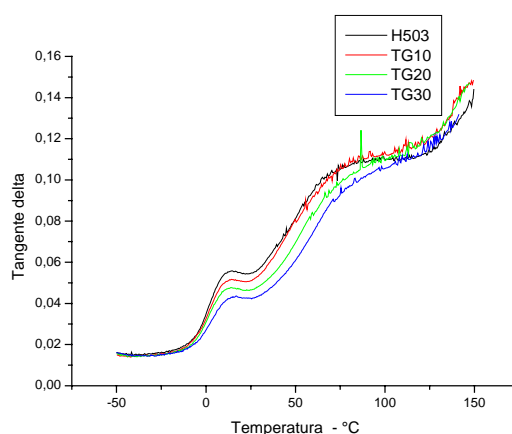


Figura 97 - Tangente  $\delta$  em função da temperatura de compósitos com talco TG em PP em 0,10,20 e 30%.

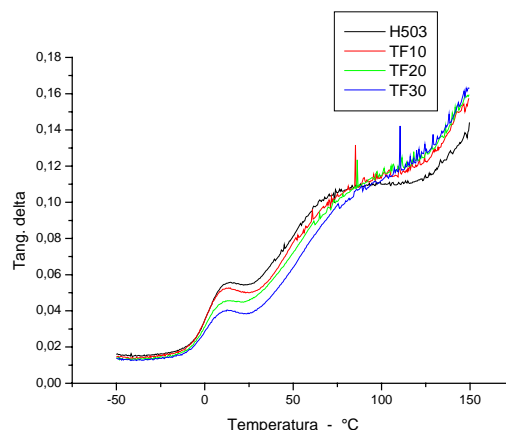


Figura 98 - Tangente  $\delta$  em função da temperatura de compósitos com talco TF em PP em 0,10,20 e 30%.

Observa-se uma redução do ângulo de defasagem (tan delta) em relação ao PP H503 puro. Este fenômeno é ligado à cristalinidade do material e à interação polímero carga. Pode-se observar nas figuras acima que a adição de talco ao PP reduz significativamente a perda interna (tan delta).

O Anexo 8 traz os resultados de análise DMTA de talcos e caulins na forma de filmes. Os resultados de corpos de prova na forma de filmes seguiu a mesma tendência que os corpos de prova Dambell.

#### III.4.4 Análise do parâmetro S

Para uma análise adicional das curvas DMTA foi proposto um parâmetro aqui chamado de parâmetro *S*. Este é relacionado à mobilidade e conteúdo da fase amorfa e mede a intensidade da redução do módulo elástico conservativo com o aumento da temperatura. Alto valor de *S* indica maior intensidade na transformação e, conseqüentemente, uma mobilidade superior ou um alto conteúdo da fase amorfa. (Díez-Gutiérrez, 1999)

Os valores de *S* calculados pela equação 73 estão tabulados nas tabelas 14, 15 e 16. Como já foi dito, os valores de *S* foram somente tabulados para alguns compósitos, porque notou-se que a variação deste parâmetro foi mais significativa em função da natureza da carga e do tipo de matriz. As tabelas 14, 15 e 16 trazem os valores de *S* para os compósitos. Para a análise resolveu-se dividir os corpos de prova estudados em três grupos chamados 1, 2 e 3. O

grupo 1 é formado por compósitos de PP H503 com calcário calcítico (M10 e G) e talco (TF e TG). O grupo 2 é formado por compósitos de PP Appryl com calcário calcítico (M10 e Mac). O grupo 3 é formado por compósitos de PP H503 com caolim e metacaolim.

É importante medir a intensidade da transição na curva de  $E'$  porque a  $T_g$  se encontra na temperatura ambiente e pode ser um bom indicador da influência da temperatura nas condições de uso. Para todos os casos o valor de  $S$  para o PP puro foi superior ao PP carregado. Existem pelo menos duas razões para fenômeno ter ocorrido. A primeira é que a transição vítrea ocorre na fase amorfa do PP e uma maior quantidade de PP na amostra aumentaria a intensidade da transição. Em segundo lugar a adição de partículas rígidas diminui a mobilidade das cadeias o que reduziria a intensidade desta transição.

A tabela 14 traz os valores de  $S$  calculados a partir de compósitos do Grupo 1. Observa-se que a quantidade de carga mineral faz reduzir o  $S$ . Comparando as cargas calcárias M10 e G, observa-se há uma pequena redução do  $S$ , o que indica uma fraca interação entre o polímero e a carga. No caso da carga G houve até um aumento o que pode-se entender como variação quase nula. Foram também analisadas as variações percentuais do parâmetro  $S$  em relação à matriz e dentro de cada grupo. Os valores percentuais foram calculados dividindo o valor de  $S$  da matriz pelo valor de  $S$  do compósito.

Tabela 14 - Valores de  $S$  calculados a partir de compósitos do Grupo 1

| Material | $E_{-40}$ | $E_{+60}$ | $S$  | % $S_{H503}$ |
|----------|-----------|-----------|------|--------------|
| H503     | 2598      | 652       | 2,98 | 1,00         |
| M1010    | 2987      | 767       | 2,89 | 0,97         |
| M1020    | 3347      | 930       | 2,60 | 0,87         |
| M1030    | 3642      | 996       | 2,66 | 0,89         |
| H503     | 2598      | 652       | 2,98 | 1,00         |
| G10      | 3269      | 789       | 3,14 | 1,05         |
| G20      | 3434      | 838       | 3,10 | 1,04         |
| G30      | 3580      | 1035      | 2,46 | 0,82         |
| H503     | 2598      | 652       | 2,98 | 1,00         |
| TF10     | 2954      | 828       | 2,57 | 0,86         |
| TF20     | 3315      | 1041      | 2,18 | 0,73         |
| TF30     | 3576      | 1286      | 1,78 | 0,60         |
| H503     | 2598      | 652       | 2,98 | 1,00         |
| TG10     | 2954      | 820       | 2,60 | 0,87         |
| TG20     | 3069      | 970       | 2,16 | 0,73         |
| TG30     | 3266      | 1229      | 1,66 | 0,56         |

Pode-se ainda observar na tabela 14 que o talco reduz mais significativamente o parâmetro S, indicando que o talco reduz mais intensamente a mobilidade molecular do material. Este fenômeno também é notado na medida da Tan delta de compósitos com talco.

A tabela 15 traz os valores de S calculados a partir de compósitos do Grupo 2. Observa-se uma comparação entre os compósitos produzidos com o polímero Apryll. Também neste caso houve também redução da mobilidade pela adição de carga calcítica.

Tabela 15 - Valores de S calculados a partir de compósitos do Grupo 2

| Material | E <sub>-40</sub> | E <sub>+60</sub> | S    | %S <sub>Aprill</sub> |
|----------|------------------|------------------|------|----------------------|
| Aprill   | 3738             | 851              | 3,39 | 1,00                 |
| A15M10   | 4181             | 1006             | 3,16 | 0,93                 |
| A30M10   | 4690             | 1165             | 3,03 | 0,89                 |
| A15Mac   | 3827             | 938              | 3,08 | 0,91                 |
| A30Mac   | 4402             | 1128             | 2,90 | 0,86                 |

A tabela 16 traz os valores e S calculados a partir de compósitos do Grupo 3. Pode-se observar que o metacaulim PT é a carga que provoca a maior redução do parâmetro. Também pela análise do S o meta caulim se mostra como uma carga de alta interação com o polímero.

Em resumo, pode se afirmar que as cargas provocaram uma maior redução do S foram os talcos e os metacaulins, seguidos do caulim PT e do calcário.

Tabela 16 - Valores de S calculados a partir de compósitos do Grupo 3

| Material           | E <sub>-40</sub> | E <sub>+60</sub> | S    | %S <sub>H503</sub> |
|--------------------|------------------|------------------|------|--------------------|
| H503               | 2598             | 652              | 2,98 | 1,00               |
| G 15%              | 2423             | 641              | 2,78 | 0,93               |
| G 30%              | 3003             | 895              | 2,36 | 0,79               |
| Caulim PT 15%      | 2846             | 815              | 2,49 | 0,83               |
| Caulim PT 25%      | 3032             | 969              | 2,13 | 0,71               |
| Meta Caulim PT 15% | 2475             | 785              | 2,15 | 0,72               |
| Meta Caulim PT 17% | 3216             | 1037             | 2,10 | 0,70               |
| Meta Caulim SD15%  | 2583             | 790              | 2,27 | 0,76               |
| Meta Caulim SD19%  | 3172             | 1023             | 2,10 | 0,70               |

Analisando os valores percentuais de S do grupo 1 e do grupo 2, pode-se observar que o talco e o metacaulim provocaram uma maior redução percentual do S, considerando o

mesmo valor percentual de cada carga. Este fenômeno confirma a maior interação entre PP e metacaulim e PP e talco comparado com a interação entre PP e calcário, observado nas medidas de resistência a tração e do torque do polímero fundido.

A figura 99 mostra o efeito da frequência de carregamento no valor do módulo de elasticidade conservativo -  $E'$  - à temperatura ambiente de 24°C. Pode-se notar como esperado que o módulo de elasticidade conservativo aumenta com a frequência e apresenta uma relação linear numa escala logarítmica. Nota-se, também, na figura 99 que a inclinação da curva é sempre a mesma independente da carga.

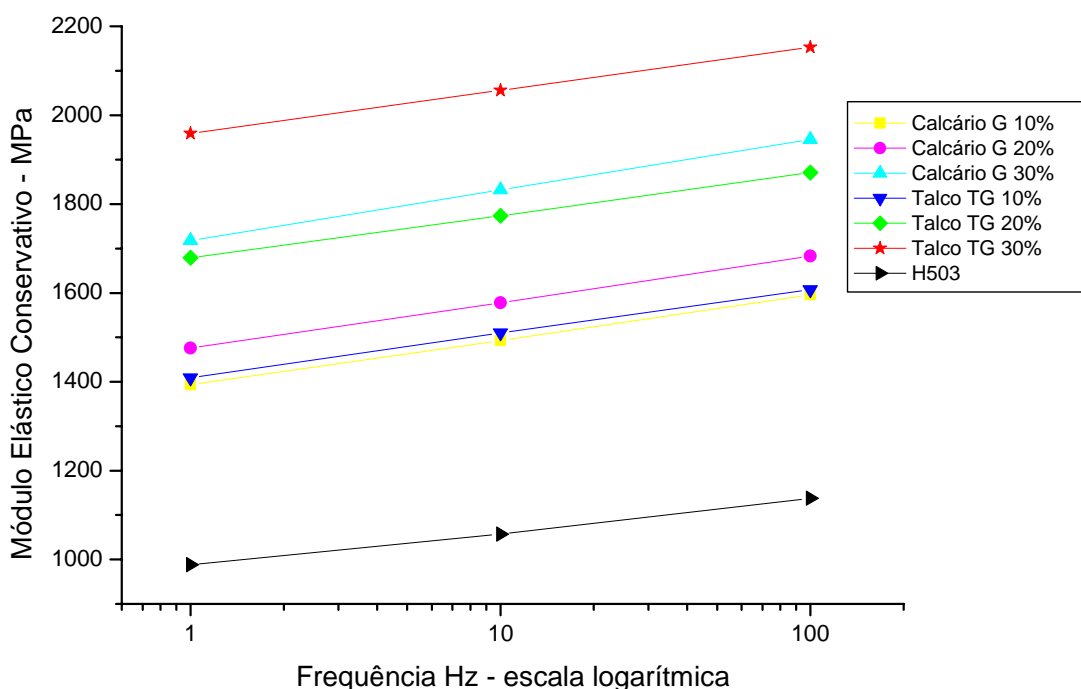


Figura 99 - Efeito da frequência no valor do módulo de elasticidade conservativo -  $E'$  - a 26°C.

#### III.4.5 Conclusões parciais:

1. O efeito da quantidade de carga mineral no  $E'$  é mais evidente para baixas temperaturas, sendo minimizado quando a temperatura cresce. O  $E'$  cresce com mais significativamente com a adição de talco no material.

2. O calcário mais fino tende a reduzir a tan delta independente de ser dolomítico ou calcítico. O resultados experimentais da análise DMTA apontam para, no caso de cargas compostas de calcário, que a granulometria seja mais relevante que a composição química.
3. A carga mineral pode dificultar a cristalização do material tornando maior sua porção amorfa, evidenciada pela maior Tan delta. Este fenômeno ocorreu com o polímero de mais baixo peso molecular. No caso do talco, pôde-se observar que sua adição ao PP de alto peso molecular reduz significativamente a perda interna (tan delta).
4. A deformação dinâmica de compósitos com calcário dolomítico - carga G - da região de Caçapava do Sul, obtidos pelo ensaio DMTA no módulo em tensão foi diminuída com maiores percentuais de carga. A adição de partículas de dolomita diminuem a deformação permanente do material o que vem a ser uma melhoria na resposta mecânica do mesmo.
5. A temperatura de transição vítrea aumentou com a adição de cargas minerais, contrariando alguns estudos em relação ao efeito do talco.
6. Quanto ao parâmetro S, pode-se ainda observar na que o talco reduz mais significativamente o parâmetro S, indicando que o talco reduz mais intensamente a mobilidade molecular do material. Este fenômeno também é notado na medida da Tan delta de compósitos com talco. O valor de S para o PP puro foi sempre superior ao PP carregado.
7. Pode se afirmar que as cargas que provocaram uma maior redução do S foram os talcos e os metacaulins, seguidos do caulim PT e do calcário.
8. Com base nos dados experimentais o parâmetro S se mostrou um bom indicador do comportamento viscoelástico de materiais compósitos e pode servir para estimar a manutenção do  $E'$  à temperatura ambiente.



### III.5 Estudo do comportamento óptico de compósitos poliméricos

Especificamente, para a indústria de plásticos é de vital importância o controle colorimétrico de produtos coloridos ou translúcidos como eletrodomésticos, componentes automotivos, peças de computadores, etc. Porém nota-se que tal controle industrial se baseia principalmente nos parâmetros  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  ou alvura. Como descrito na revisão bibliográfica, o sistema  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  tenta traduzir numericamente a nossa sensação em relação às cores. Tais parâmetros são baseados em modelos e não são propriedades físicas. (Gliese, 2003) Por isso neste trabalho é proposto como indicador do comportamento ótico, ao contrário de outros pesquisadores, todo o espectro de reflectância. Procurou-se anular, então, a componente subjetiva da avaliação do comportamento ótico. O modelamento do espectro de reflectância deve aumentar a exatidão tanto das medidas como da previsão do comportamento ótico dos materiais. Observou-se que poucos pesquisadores se ocupam de tal assunto: o modelamento do comportamento ótico de filmes compósitos poliméricos. (Larena, 2001)

O valor econômico de diversos minerais industriais está diretamente associado as suas propriedades óticas. A tendência dos mercados consumidores de produtos como talco, gesso, caulim, carbonato de cálcio e outros minerais é de estabelecer especificações progressivamente mais rigorosas de parâmetros colorimétricos como alvura, amarelamento, opacidade,  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  e outros. Isso se deve ao fato de que a maioria das indústrias consumidoras desses minerais industriais usa as cargas em produtos nos quais a aparência visual é controlada, como é o caso de filmes compósitos poliméricos. Para essas indústrias, dentre as quais as mais importantes são as que produzem plásticos, borrachas, papel, tintas e cerâmicos, variações na coloração das matérias-primas minerais implicam em dificuldades no acerto da cor do produto final. Para o produtor e também para o consumidor desses minerais, a dificuldade que surge é o desconhecimento do significado dos parâmetros e a influência de fatores tecnológicos, tais como a distribuição granulométrica, a forma das partículas e a presença de contaminantes.

Do ponto de vista das propriedades óticas, os minerais industriais - cargas minerais - como, por exemplo, o caulim e os carbonatos, têm como características mais importantes a sua cor e, mais especificamente, a sua alvura. Quando esses minerais são usados como cargas inorgânicas em polímeros, eles devem apresentar características óticas apropriadas à aplicação industrial. No presente trabalho, estudou-se a aplicabilidade do modelo de Kubelka-Munk na

previsão de propriedades óticas de filmes compósitos particulados em matriz de polipropileno. Uma vez que a teoria de Kubelka-Munk vem sendo utilizada com sucesso na indústria de tintas e de papel, buscou-se analisá-la de forma a viabilizar a sua utilização em maior escala na indústria dos minerais industriais, ampliando seu uso para a indústria de plásticos.

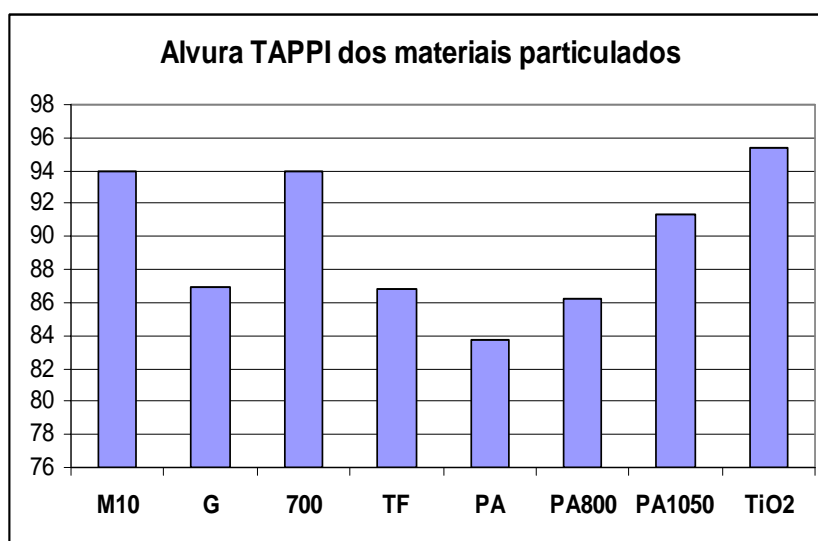
Assim, o objetivo desta etapa do trabalho foi o de avaliar a resposta ótica - espectro de reflectância - de compósitos de polipropileno PP com minerais industriais. Inicialmente, foram beneficiadas e caracterizadas as cargas minerais. Em seguida, tais cargas foram submetidas à análise de suas propriedades óticas antes de sua incorporação ao PP com o uso de um espectrofotômetro. Posteriormente, essas cargas foram incorporadas em um polipropileno homopolímero, com o qual foi produzida uma série de filmes compósitos translúcidos que, por sua vez, foram também submetidos à análise espectrofotométrica. Finalmente, procurou-se modelar os resultados do espectro de reflectância dos materiais com o modelo de Kubelka-Munk. Os resultados alcançados conseguiram relacionar de maneira bastante satisfatória a quantidade e a característica do mineral industrial com o comportamento ótico.

Foram estudados as seguintes cargas em polipropileno H503: TiO<sub>2</sub> - rutilo (como referência); caulim da empresa Vale do Rio Doce, calcário dolomítico região de Caçapava do Sul e calcário calcítico comercial. Particularmente para o rutilo, a previsão do comportamento ótico de compósitos que o usem como carga, pode ser útil para a redução ou otimização da quantidade de rutilo no compósito, já que este material é a carga de maior custo presente no compósito.

Para a análise do comportamento ótico dos compósitos foram produzidos filmes por prensagem a quente como descrito na metodologia. Mediu-se e modelou-se  $R_{\infty}$  (espectro de reflectância de um meio de espessura considerada infinita). Além do  $R_{\infty}$ , e a partir de uma ponderação das reflectâncias no intervalo de 400 a 510nm (alvura TAPPI), foi medida e calculada a alvura dos filmes. Também, para quantificar a opacidade do material, foi usada a equação 71, a qual define a relação de contraste.

### III.5.1 Análise da alvura

Antes da incorporação em PP mediu-se a alvura das cargas minerais. A figura 100 mostra a alvura dos diversos materiais particulados utilizados neste trabalho obtidos através de medição a seco em pastilha, conforme descrito no procedimento experimental. Salienta-se que o  $\text{TiO}_2$  apresentou maior alvura, seguido do carbonato calcítico M10 e 700. Observa-se também nesta figura que o caulim in natura (Proto A) apresentou menor alvura. Os caulins calcinados aumentaram a alvura com o aumento da temperatura de calcinação.



**Figura 100** – Alvura das cargas minerais medidas em pastilha.

Estes minerais foram incorporados no PP individualmente e a tabela 17 mostra as alvuras obtidos para os filmes das misturas binárias PP + carga mineral. Estas alvuras foram calculadas a partir dos valores de reflectância ( $R_\infty$ ) correspondente a ponderação das reflectâncias medidas no intervalo 400 a 510nm, conforme tabela 5 – Alvura TAPPI. Observando a alvura do filme com o caulim Proto A in natura e comparando com a alvura de filmes com este caulim calcinado vê-se que a alvura do filme tende a diminuir com a temperatura de calcinação do caulim, apesar dos materiais particulados apresentarem um comportamento inverso. Este fenômeno indica que a alvura do pó é apenas uma indicação para a alvura resultante do filme, já que a alvura do compósito é influenciada pelo espalhamento provocado pela partícula dentro da matriz e depende da diferença de índice de refração entre a carga e a matriz.

Tabela 17 - Alvuras Obtidas para os Filmes com Base no  $R_{\infty}$ 

| Material                       | Alvura |
|--------------------------------|--------|
| H503                           | 30,0   |
| TiO <sub>2</sub> a 0,5%        | 64,8   |
| TiO <sub>2</sub> a 1%          | 70,2   |
| TiO <sub>2</sub> a 1,5%        | 74,0   |
| Calcário 700 a 10%             | 58,1   |
| Calcário 700 a 30%             | 70,7   |
| Calcário M10 a 10%             | 59,7   |
| Calcário M10 a 30%             | 68,0   |
| Calcário G a 15%               | 56,8   |
| Calcário G a 30%               | 58,6   |
| Talco TF a 10%                 | 37,7   |
| Talco TF a 30%                 | 42,7   |
| Caulim PA a 6%                 | 44,0   |
| Caulim PA a 10%                | 45,8   |
| Meta Caulim PA a 6%            | 33,8   |
| Meta Caulim PA a 10%           | 32,7   |
| Caulim Calcinado 1050 PA a 6%  | 24,1   |
| Caulim Calcinado 1050 PA a 10% | 24,7   |

Analisando a alvura obtida com o filme produzido com a carga M10 constata-se que este calcário produziu compósitos mais alvos quando comparados com aqueles produzidos com caulim. Já as alvuras obtidas com filmes de PP+TiO<sub>2</sub> são superiores, já que o índice de refração do rutilo é o maior entre as cargas estudadas.

No caso de misturas com o meta caulim Proto A, maiores percentuais de carga tendem a diminuir a alvura da carga. Este fenômeno pode ser explicado devido ao maior índice de amarelamento do meta caulim em relação às outras cargas. Já para o calcário M10, o aumento do percentual da carga tende a aumentar a alvura do material.

O anexo 1 traz as imagens das cargas minerais utilizadas, obtidas no Microscópio Eletrônico de Varredura. Observa-se nestas fotos as diferenças de forma das partículas. Salienta-se que o TiO<sub>2</sub>, tem forma bastante esférica, e o calcário tanto calcítico como

dolomítico, possui forma bastante irregular, pois é um material obtido por moagem. Já o caulim possui forma hexagonal. O efeito da forma da partícula no comportamento ótico ainda não é perfeitamente compreendido. De um modo geral, para tamanhos de partícula maiores que o comprimento de onda da luz ( $0,4\mu\text{m}$ ), quanto menor o tamanho da partícula maior o espalhamento causado em um feixe de luz incidente. Para tamanhos médios menores que  $0,4\mu\text{m}$  o comportamento ainda é bastante controverso. (Tontrup, 1999)

### III.5.2 Análise da razão de contraste

A razão de contraste de um filme compósito está relacionada à medida da opacidade deste filme. Quanto maior a razão de contraste maior o valor da opacidade e menor será a translucidez deste filme. A opacidade aumenta com maiores diferenças entre o índice de refração da partícula e o da matriz ou se o tamanho das partículas for o menor possível. Quando se cominui um material transparente e incolor (quartzo, por exemplo), quanto mais fina a granulometria, mais branco se torna o material. Neste caso, está-se na verdade aumentando o poder de espalhamento da luz pelas partículas (o poder de difusão da luz por particulados é proporcional ao inverso do diâmetro das partículas, atingindo um máximo quando este tamanho é da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda da luz incidente -  $0,4$  a  $0,7$  micrometros -). isto repercute fortemente sobre a opacidade (em oposição à transparência) do meio onde o mineral está sendo incorporado. Industrialmente se corrige distorções em nível de opacidade, incorporando quantidades de  $\text{TiO}_2$ , uma carga muito mais cara, mas com um poder opacificante muito maior que o carbonato de cálcio ou o caulim. Em se tratando do  $\text{TiO}_2$  o alto índice de refração ( $\sim 2,7$  contra  $1,6$  do carbonato de cálcio) é o principal responsável pela opacidade. Disto resulta que as interações da luz com o conjunto mineral/polímero estarão definitivamente alteradas em termos de absorção da luz (o outro parâmetro que juntamente com o espalhamento, determinam a cor resultante de um material segundo a teoria de K-M), pois a luz incidente penetrará menos profundamente no material. (Bozec-Garay, 2000 ; Christy et al., 1995; Gliese, 2003; Gosh et al., 1990)

A seguir estão os dados obtidos de razão de contraste dos filmes. Os valores da razão de contraste presentes nas figuras 101 a 105 foram obtidos pela média de três medidas, conforme equação 71. O anexo 5 traz adicionalmente os valores de razão de contraste de obtidos com prensagem de corpos de prova Dambell, evidenciando a baixa razão de contraste do talco. Na figura 101 pode-se observar o alto efeito opacificante do  $\text{TiO}_2$ . Foram feitas três

misturas binárias com percentuais de 0,5, 1 e 1,5%. A razão de contraste aumentou significativamente com o aumento do percentual de  $\text{TiO}_2$ . Pode-se também observar na figura 101 que para maiores comprimentos de onda o material se apresenta mais translúcido, pois apresenta uma relação de contraste menor e, conseqüentemente uma maior opacidade para comprimentos de onda menor.

Nas figuras 102 a 105 estão plotados os gráficos da razão de contraste de outras misturas binárias (PP + carga). A figura 102 ilustra a razão de contraste obtida com o filme produzido com a carga Proto A. Este resultado indica, depois do  $\text{TiO}_2$ , um dos melhores resultados entre todas as cargas utilizadas, seguido do calcário M10 (Figura 105), o que mostra que o caulim pode ser uma carga que do ponto de vista de opacidade é superior ao calcário.

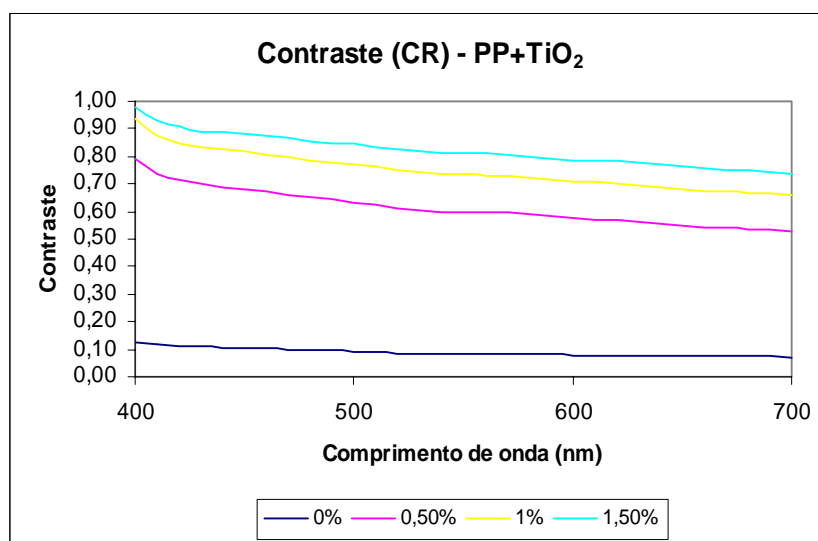


Figura 101 – Razão de contraste dos filmes de PP+ $\text{TiO}_2$  para diversos percentuais de  $\text{TiO}_2$ .

Observa-se na figura 102 e 103 que o caulim tem um maior poder opacificante que o calcário M10, mas por outro lado provoca uma menor alvura no filme. Salienta-se que as granulometrias das cargas são diferentes, bem como suas áreas superficiais.

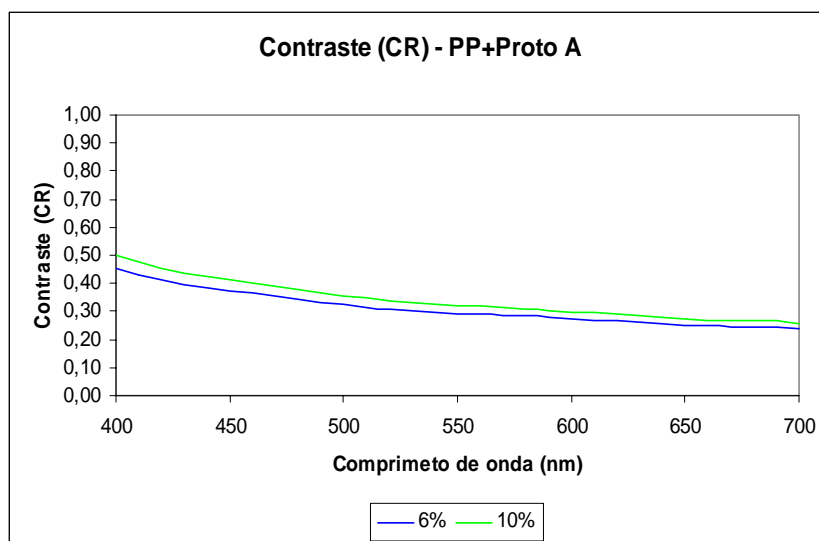


Figura 102 – Razão de contraste dos filmes de PP+Proto A.

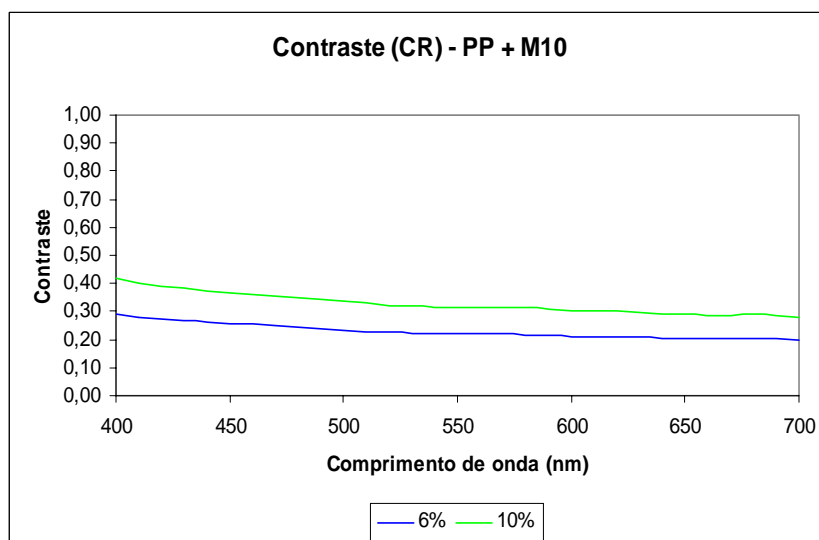


Figura 103 – Razão de contraste dos filmes de PP+M10.

As figuras 104 e 105 mostram a razão de contraste dos caulins calcinados. Observe-se que a razão de contraste sofreu uma redução com o aumento da temperatura de calcinação.

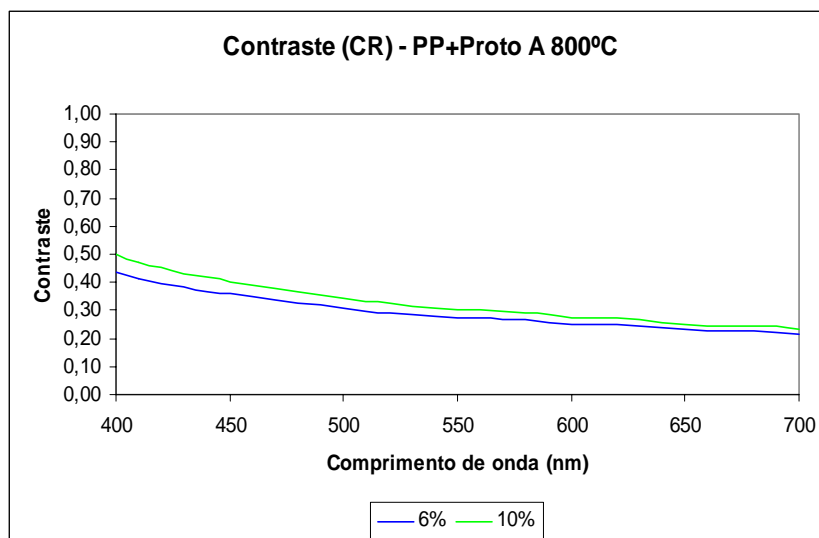


Figura 104 – Razão de contraste dos filmes de PP+Proto A 800°C.

Este resultado, redução da razão de contraste do compósito com o aumento da temperatura de calcinação do caolim, é bastante interessante já que, por outro lado, este material particulado aumenta a sua alvura, medida em pastilha, com o aumento da temperatura de calcinação. Neste caso o poder de espalhar a luz quando a interface for o ar cresce, mas decresce quando a interface for o polipropileno. Este fenômeno reforça a idéia de que o parâmetro alvura do material particulado não tem relação direta com o poder de opacificar o filme.

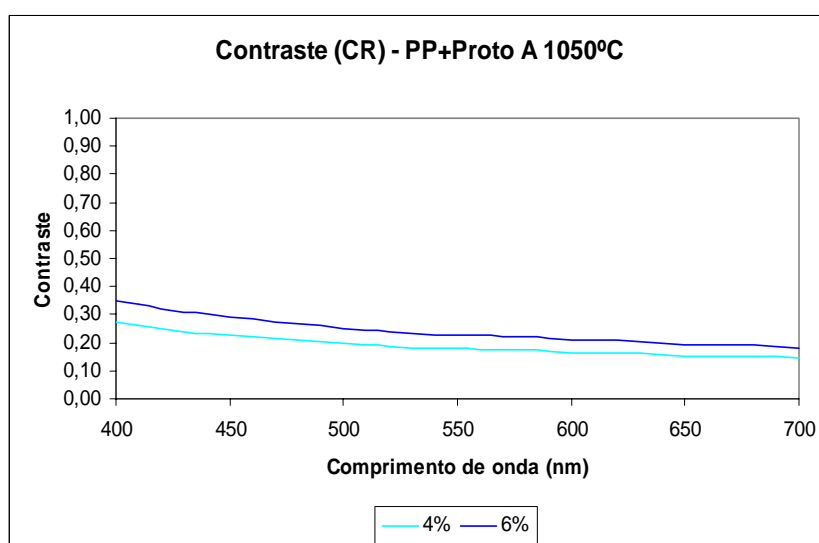


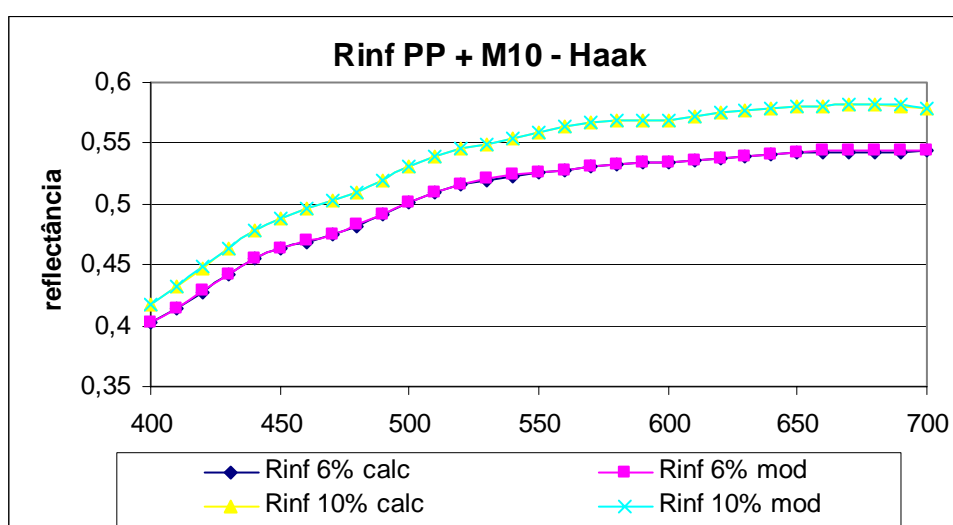
Figura 105 – Razão de contraste dos filmes de PP+Proto A 1050°C.



### III.5.3 Problemática operacional no modelamento do $R_{\infty}$

A obtenção de corpos de prova com polipropileno ou com compósitos de polipropileno é fortemente dependente das condições de processamento principalmente devido a esse polímero ser semicristalino. Porém a sensibilidade às variações operacionais que envolvem a obtenção dos corpos de prova foi, neste trabalho, amplificada quando as propriedades óticas forma medidas. Notou-se uma influência muito grande do processamento a ponto de, em certos casos, comprometer os dados experimentais. A seguir será mostrada esta influência do processamento no comportamento ótico.

Com a carga M10 - calcário calcítico comercial - foram obtidos filmes em concentrações de 6% e 10% usando a cabeça de mistura Haak seguido de prensagem a quente. Nesses filmes foram medidos os espectros de reflectância e a seguir obtidos o  $R_{\infty}$  e os coeficientes de absorção e espalhamento da carga. A partir desses coeficientes, espalhamento e absorção, recalculou-se o espectro  $R_{\infty}$ . A figura 106 traz os espectros para a carga M10. O que se chamou de “ $R_{\infty}$  calculado” significa o  $R_{\infty}$  obtido a partir da medida do espectro de reflectância do filme sobre fundo branco e sobre fundo preto. O cálculo está descrito na revisão bibliográfica. O que chamou-se de “ $R_{\infty}$  modelado” significa o  $R_{\infty}$  obtido a partir da obtenção dos coeficientes de espalhamento e absorção da carga. Tal modelo também está descrito na revisão bibliográfica.



**Figura 106**– Espectros de reflectância de filmes de espessura finita, modelados e calculados, com diferentes percentuais de carga M10 obtidos na cabeça de mistura Haak seguido de prensagem a quente.

Para avaliar a influencia da condição de processamento na resposta ótica, bem como testar a validade do modelo de K-M para diferentes condições, resolveu-se comparar espectros obtidos de filmes fabricados por extrusão/prensagem com filmes obtidos com misturador Haak/prensagem. Fabricou-se filmes por extrusão/prensagem a 10% e 30% de carga M10. A figura 107 traz os espectros de reflectância obtidos. Mediu-se os espectros  $R_{\infty}$  dos filmes fabricados a 10% e 30%. Calculou-se também esses espectros  $R_{\infty}$ . A seguir modelou-se a partir dos coeficientes de absorção e espalhamento obtidos com os filme de 10% e 30% o  $R_{\infty}$  para 20% de carga M10. Por fim, a partir dos coeficientes de absorção e espalhamento da carga M10 obtidos com os filmes feitos na Haak modelou-se também o  $R_{\infty}$  para 20% de carga M10. Pode-se neste caso observar na figura 107 uma grande discrepância entre os dois espectros modelados com 20% de carga M10. Tal fenômeno exprime a dificuldade de modelamento do comportamento ótico de filmes realizados em condições diferentes.

Uma das grandes dificuldades no modelamento do comportamento ótico reside na alteração da microestrutura da matriz polimérica pela adição das cargas minerais ou pela mínima mudança das condições de processamento. Fenômeno este comprovado na discussão anterior da nucleação e cinética dos compósitos estudados. Para que o modelo funcione, deve-se ter formulação entre cargas de capacidade de nucleação e cinética semelhantes, bem como condições de processamento o mais semelhante possível. Tentou-se posteriormente sem sucesso estimar a concentração de misturas ternárias de PP+TiO<sub>2</sub>+calcário ou caulim. Provavelmente a discrepância no espectro de  $R_{\infty}$  resultante da tentativa de se realizar a estimativa da concentração em filmes com duas cargas foi devido ao explicitado anteriormente. O TiO<sub>2</sub>, particularmente, possui valores muito altos de reflectância e espalhamento e, conseqüentemente, valores muito baixos de F, próximos da margem de erro do aparelho utilizado. Isso levou a valores de K e S pouco exatos;

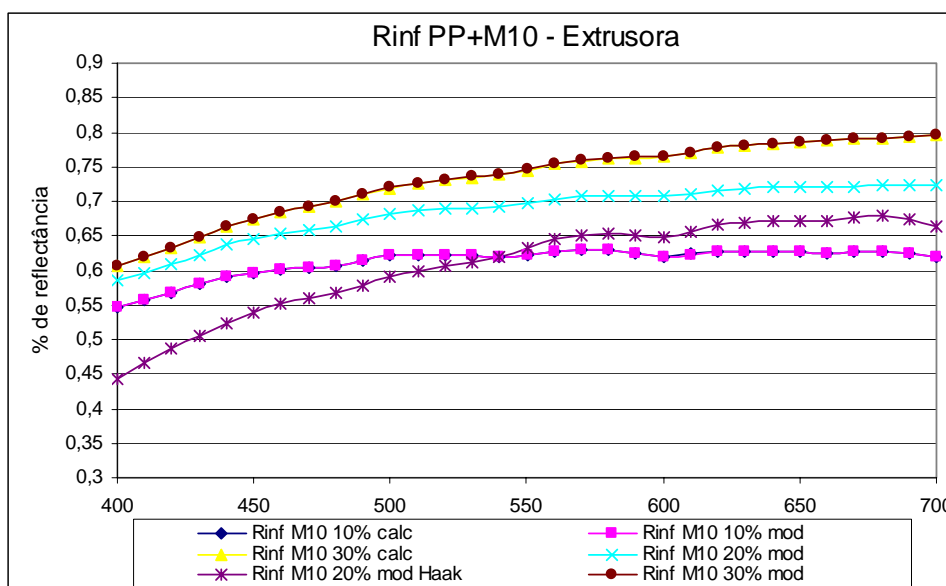
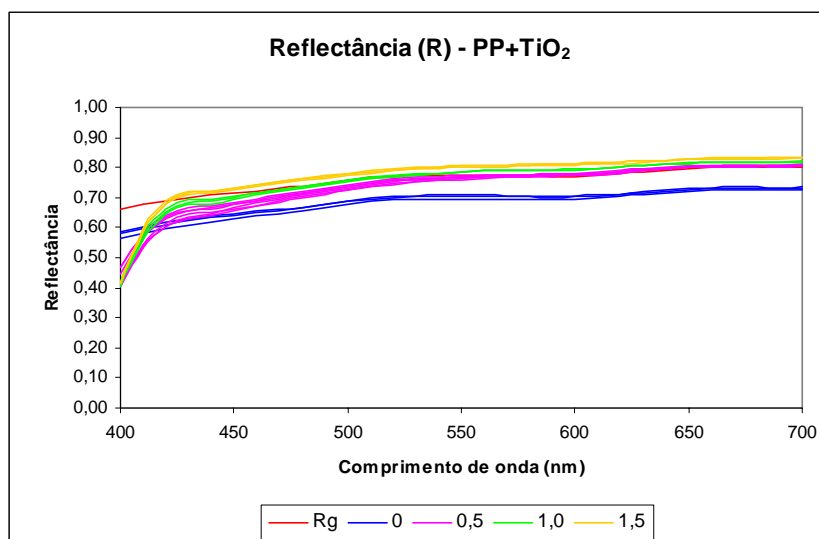


Figura 107 – Espectros de reflectância de filmes de espessura finita com diferentes percentuais de carga M10 modelados e calculados.

### III.5.4 Modelamento do $R_{\infty}$ de filmes de polipropileno carregados com rutilo

A seguir será mostrado o caso em que o modelo de K-M foi aplicado com total sucesso. Para exemplificar a seqüência de cálculo, segundo o Modelo de K-M, usado neste trabalho, serão mostrados todos os resultados obtidos na forma de gráficos para mistura PP+TiO<sub>2</sub>. Basicamente, o espectro de reflectância dos filmes é medido sobre um substrato branco e também sobre um substrato preto. Obtém-se então  $R_0$  (espectro de reflectância do filme de espessura finita sobre um substrato preto de  $R_g = 0$ ) e  $R$  (espectro de reflectância do filme de espessura finita sobre um substrato branco de reflectância  $R_g$ ). A partir desses dois espectros de reflectância aplica-se o modelo de K-M para calcular o  $R_{\infty}$ . Define-se espessura infinita, àquela em que a medida do filme sobre o substrato branco é igual à medida sobre um substrato preto. Em outras palavras, é quando não há interferência do substrato na medida do espectro de reflectância resultante. Através destes dados de reflectância e da medição da espessura  $d$  dos filmes é calculado o parâmetro  $a$  pela equação 74. A partir de  $a$  calcula-se então o valor de  $R_{\infty}$ . A seguir calcula-se os parâmetros  $S$  e  $K$  do material de acordo com a solução hiperbólica do modelo de Kubelka-Munk, descrito na revisão bibliográfica. Na figura 108 está plotado o gráfico de  $R$  – reflectância de um filme de espessura finita com um substrato branco com reflectância  $R_g$  em função do comprimento de onda dos filmes da mistura de polipropileno com dióxido de titânio com diferentes porcentagens em peso de carga.



**Figura 108** – Espectro de reflectância (R) de filmes de espessura finita com diferentes percentuais de carga (0,5%, 1% e 1,5%), medidos sobre um substrato branco de reflectância  $R_g$  (substrato branco).

A figura 109 mostra o gráfico do espectro de reflectância ( $R_o$ ) obtido de um filme de espessura finita com um substrato preto ( $R_g = 0$ ) em função do comprimento de onda dos filmes da mistura de polipropileno com dióxido de titânio nas mesmas porcentagens em peso de carga.

Medidos os espectros  $R_o$  e R, mostrados nas figuras 100 e 101, define-se então:

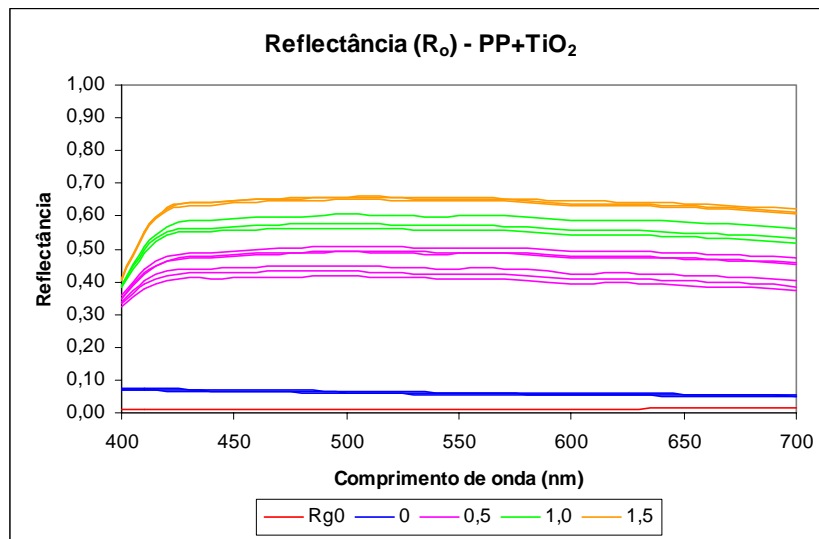
$R_\infty$  = Reflectância de um meio de espessura infinita;

$R_g$  = Reflectância do substrato branco;

R = Reflectância de um meio de espessura finita medida sobre um substrato branco com reflectância  $R_g$ ;

$R_o$  = Reflectância de um meio de espessura finita medida sobre um substrato preto ( $R_g = 0$ );

d = Espessura do meio (filme).



**Figura 109** – Espectro de reflectância ( $R_o$ ) de um filme de espessura finita com diferentes percentuais de carga medidos sobre um substrato preto ( $R_g = 0$ ).

A partir dos valores obtidos para  $R$ ,  $R_o$  e  $R_g$ , pode-se calcular  $R_\infty$  com as equações 74, 75, 76 e 77:

$$a = \frac{1}{2} \left( R + \frac{R_o - R + R_g}{R_o R_g} \right) \quad (74)$$

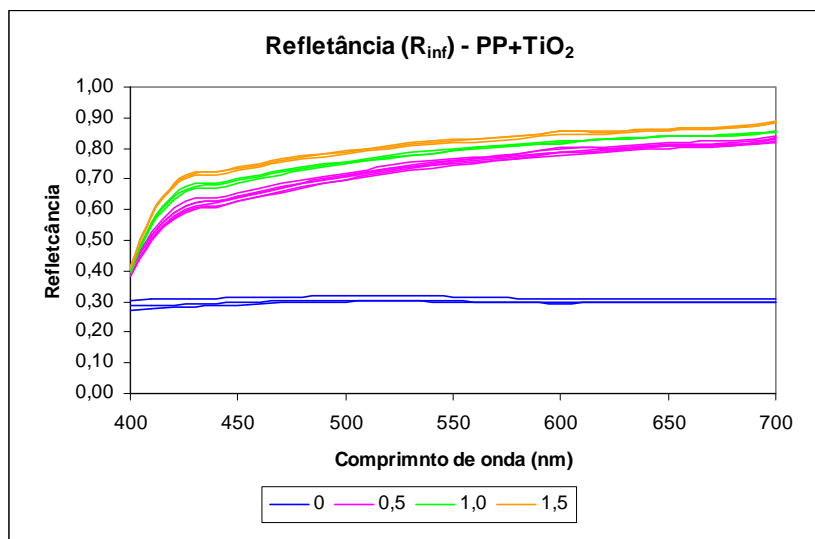
$$a = \sqrt{b^2 + 1} \quad (75)$$

$$b = \sqrt{a^2 - 1} \quad (76)$$

$$R_\infty = a - b = \frac{1}{a + b} \quad (77)$$

A figura 110 mostra os espectros calculados de  $R_\infty$  em função do percentual de  $TiO_2$  a partir das equações acima. Observa-se nesta figura que maiores percentuais de  $TiO_2$ , tendem a aumentar os valores de reflectância. Por consequência a alvura tende também a crescer para maiores percentuais de  $TiO_2$ . Para cada filme foram medidos no mínimo três pontos, sendo

que, para cálculo da alvura e da relação de contraste, descritos anteriormente, usou-se valores médios de  $R_{\infty}$ .



**Figura 110** – Espectro de reflectância de um meio de espessura infinita ( $R_{\infty}$ ), calculado a partir de  $R$ ,  $R_o$  e  $R_g$ .

Nota-se também na figura 110 um maior espalhamento (reflectância) no final do espectro. Esta tendência pode ser observada somente nos filmes carregados já que para a matriz pura o espectro de reflectância é plano em toda a região do visível.

Para a validação da técnica de cálculo do  $R_{\infty}$  pela técnica sobre fundo branco e fundo preto mediu-se também o  $R_{\infty}$  de alguns filmes de  $TiO_2$  diretamente sobre uma espessura infinita. Na figura 111 têm-se, os valores de  $R_{\infty}$  de um filme na espessura considerada infinita e o  $R_{\infty}$  calculado pela técnica em fundo branco e fundo preto de um filme translúcido. Nesta figura está plotado, para filmes de polipropileno carregado com 1% de  $TiO_2$ , o  $R_{\infty}$  em função do comprimento de onda. Os espectros medidos são referentes à média de três medições. Observa-se uma mínima diferença entre os dois espectros, o que valida a técnica.

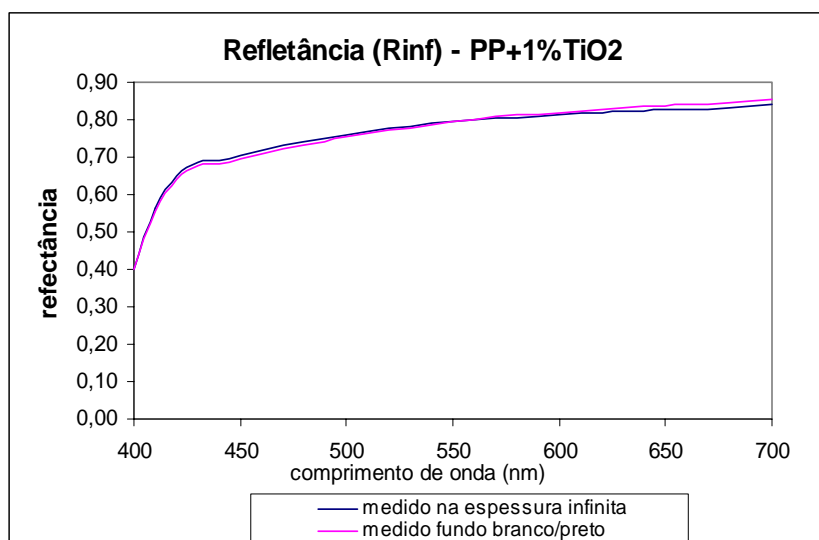


Figura 111 – Comparação entre  $R_{\infty}$ , para 1% de  $TiO_2$ , de um filme translúcido e de um filme opaco.

No anexo 06 encontram-se estes mesmos gráficos, porém para percentuais de 0,5% e 1,5%.

A partir desses dados de  $R_{\infty}$  se pode prever qual a alvura que terá o filme com espessura infinita a partir de um filme de qualquer espessura. Este dado pode ser bastante relevante quando se está fabricando peça onde a sua cor é importante.

Partiu-se a seguir para a validação do modelo de K-M. A partir das três formulações feitas entre PP e  $TiO_2$  calculou-se F, S e K do compósito e depois o Si e o Ki da carga. Obtendo os coeficientes de absorção e espalhamento da carga pode-se pela equação 62 prever o  $R_{\infty}$  do compósito para, teoricamente, qualquer concentração. Na figura 112 estão os espectros de reflectância obtidos de filmes de espessura finita com diferentes percentuais de carga calculados e modelados a partir dos coeficientes de espalhamento e absorção da carga. Observa-se ainda um espectro estimado para 1,5% de  $TiO_2$ . Para isso usou-se os filmes com concentração de 0,5% e 1% de  $TiO_2$  para calcular os coeficientes de espalhamento e absorção do  $TiO_2$ . De posse desses coeficientes estimou-se o  $R_{\infty}$  para a concentração de 1,5%. A seguir fabricou-se o filme com concentração de 1,5% e sobre este filme mediu-se o  $R_{\infty}$ . A figura 112 traz também, os dois espectros de reflectância para a concentração de 1,5%. Um estimado a partir dos coeficientes de absorção e espalhamento obtidos com os filmes de menor concentração e outro calculado no próprio filme. Observa-se a quase coincidência dos

espectros estimado e calculado para esta concentração o que valida o modelo de K-M para filmes plásticos.

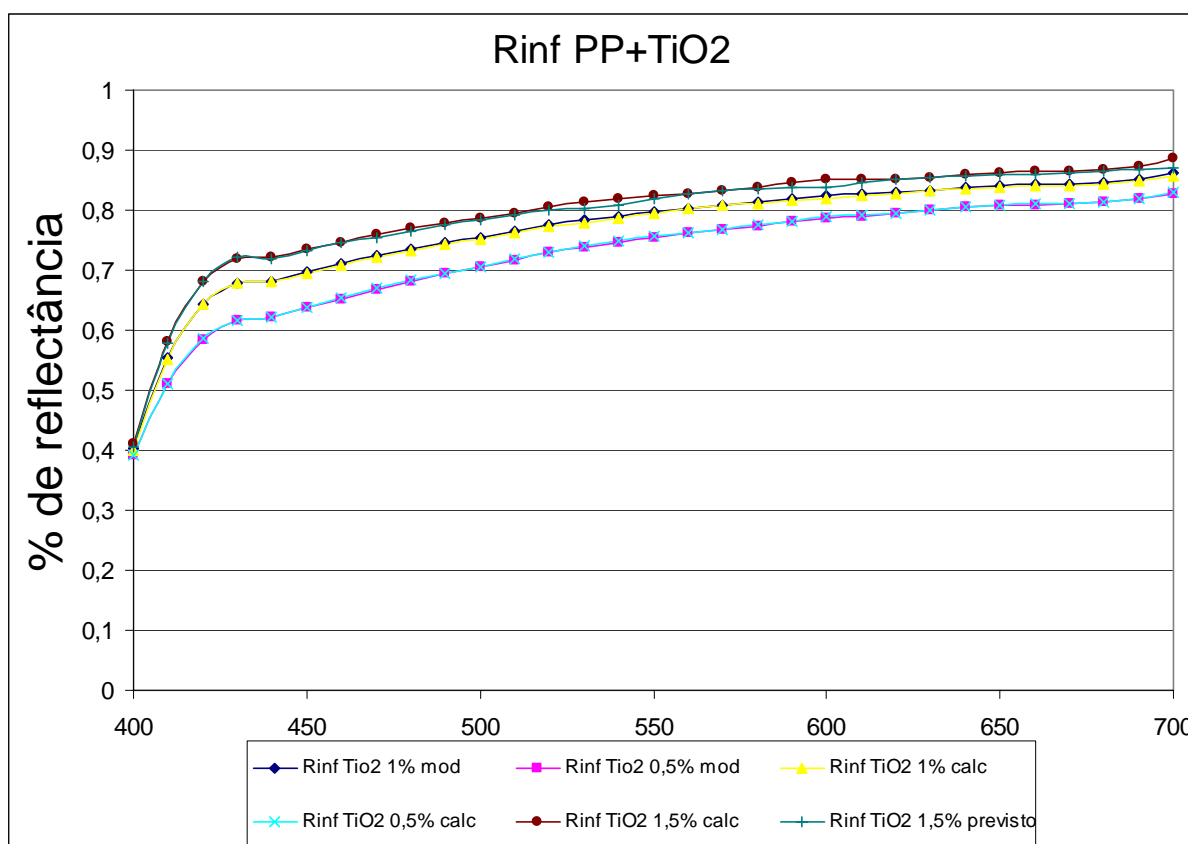


Figura 112 – Espectros de reflectância de filmes de espessura finita com diferentes percentuais de carga.

### III.5.5 Conclusões parciais

1. A opacidade de um filme plástico pode ser quantificada pela razão de contraste.
2. Pode-se concluir, como já esperado, que o  $\text{TiO}_2$  é o mineral que apresenta uma maior razão de contraste. O carbonato de cálcio calcítico (M10) e o caulim (Proto A) apresentam razões de contraste semelhantes, o que indica que o caulim pode substituir o carbonato de cálcio no que diz respeito à opacidade.
3. Os caulins calcinados, quando utilizados em misturas binárias (PP+carga), apresentam menor opacidade que o caulim in natura. Neste caso, a operação de calcinação



deve ser melhor controlada se o objetivo for a obtenção de maior opacidade no filme. Os caulins calcinados apresentam, porém, uma alvura superior quando medida no material particulado. Isto indica que a medida da alvura da carga, antes da incorporação no polímero, não é uma informação relevante sobre a previsão do comportamento ótico do compósito.

4. É possível prever o comportamento ótico de filmes plásticos com o modelo de Kubelka-Munk.

#### IV. Conclusões Gerais

Este estudo permitiu uma melhor compreensão do efeito das cargas minerais nas propriedades mecânicas, térmicas e óticas de sistemas heterogêneos em função da natureza e morfologia das fases dispersas. Sendo assim, após os ensaios realizados, análise dos dados e, ainda, considerando as limitações experimentais, pôde-se chegar as seguintes conclusões:

1. É viável o uso do calcário dolomítico do RS como carga em polímeros.
2. Pode-se observar que o polímero francês Appryl tem influência semelhante ao polímero H503 em relação a rigidez. O calcário faz aumentar a rigidez do compósito em quantidades semelhantes.
3. O metacaolim incrementou de maneira mais significativa o módulo de elasticidade que o caolim. O talco foi a carga entre as estudadas que, ao constituir o compósito, induziu o maior aumento do módulo de elasticidade.
4. O metacaolim, apresentou os melhores resultados em relação à resistência à tração quando incorporado ao PP H503. Porém, a energia absorvida na fratura é a menor entre os compósitos estudados e inversamente proporcional à quantidade de carga.
5. O caulim atua em compósitos de polipropileno de maneira semelhante ao calcário, porém com tendência à aglomeração das partículas.
6. O talco é a carga mineral, dentre as usadas neste trabalho, que proporcionou a melhor *performance* do compósito do ponto de vista de propriedades mecânicas.
7. Constatou-se uma maior interação da carga com o PP no caso do uso do metacaolim, evidenciado por um comportamento mais viscoso medido pelo torque nos parafusos da camara.

8. A carga mineral pode dificultar a cristalização do material tornando maior sua porção amorfa, evidenciada pela maior  $\tan \delta$ . Este fenômeno ocorreu com o polímero de mais baixo peso molecular (Appryl). No caso do talco, pôde-se observar que sua adição ao PP de alto peso molecular (H503) reduz significativamente a  $\tan \delta$ .

9. Quanto ao parâmetro  $S$ , sugerido neste trabalho, pode-se observar que o talco reduz mais significativamente o parâmetro  $S$ , indicando que o talco reduz mais intensamente a mobilidade molecular do material. Este fenômeno também é notado na medida da  $\tan \delta$  de compósitos com talco. O valor de  $S$  para o PP puro foi sempre superior ao PP carregado.

10. Com base nos dados experimentais o parâmetro  $S$  se mostrou um bom indicador do comportamento viscoelástico de materiais compósitos e pode servir para estimar a manutenção do  $E'$  à temperatura ambiente.

11. A opacidade de um filme plástico pode ser quantificada pela razão de contraste.

12. Neste trabalho foi possível modelar matematicamente o comportamento óptico de filmes plásticos com o modelo de Kubelka-Munk.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Albano, C.; Gonzalez, J.; Ichazo, M.; Rosales, C.; Urbina de Navarro, C.; Parra, C.. Mechanical and morphological behavior of polyolefin blends in the presence of CaCO<sub>3</sub>. In: Composite Structures 48. pp. 49-58, 2000.

Barbosa, R. V. ; Baumhardt-Neto, R.; Maler, R. S. ; Gorga, C. J. P. Use of pyrolysed oil shale as filler in high density polyethylene. In : Polymer Testing 20, pp . 357-361, 2001.

Bledzki, A. K.; Faruk, O. Creep and impact properties of wood fibre-polypropilene composites: influence of temperature and moisture content. In: Composites Science and Technology 64, pp. 693-700, 2004.

Bliznakov, E. D.; White, C. C ; Shaw, M. T.. Mechanical Properties of Blends of HDPE and Recycled Urea-Formaldehyde Resin. In : Journal of Applied Polymer Science 77, pp. 3220-3227, 2000.

Botelho, E. C. ; figiel, L. ; rezende, M.c. ;Lauke, B.. Mechanical behavior of carbon fiber reinforced polyamide composites. In : Composites science and Technology 63, pp. 1843-1855, 2003.

Bozec-Garay, H. Paramètres morphogranulométriques et comportement optique des matériaux divisés. Thèse, École des Mines de Saint-Etienne, 149p., 2000.

Brandrup, J., Immergut, E. H. Polymer handbook. 3. ed. New York : J. Wiley, 1989.

Callister, W. D. Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução; LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 5ª Edição, RJ, 2002.

CIE. Technical Report 15.2: Colorimetry. 74p. 1996.

Conceição, P.R.N. Predição do Espectro de Reflectância Resultante de Misturas de Caulim. Diss. Mestrado, PPGEM/UFRGS, Porto Alegre, 2000.

CRC handbook of chemistry and physics: a ready-reference book of chemical and physical data, Lide, D. R. 83<sup>rd</sup> Edition, CRC Press, New York, 2002.

Christy, A. A.; Kvalheim, O. M.; Velapoldi, R. A.. Quantitative analysis in diffuse reflectance spectrometry: A modified Kubelka-Munk equation. In: Vibrational Spectroscopy 9, pp. 19-27, 1995.

Crawford, R.J., “Plastics Engineering” Butterworth Heinmann Oxford UK 1998.

Demjén, Z.; Pukánsky, B.; Nagy, J. Evaluation of interfacial interaction in polypropylene/surface treated CaCo<sub>3</sub> composites. In: Composites Part A 29A pp. 323-329, 1998.

Díez-Gutiérrez, S., Rodríguez-Pérez, M. A., De Saja, J. A. and Velasco, J. I. "Dynamic mechanical analysis of injection-moulded discs of polypropylene and untreated and silane-treated talc-filled polypropylene composites" in: Polymer 40. pp. 5345-5353, 1999.

Dieter, G. E., Metalurgia mecânica; trad. Antonio Sergio de Sousa e Silva, Luiz Henrique de Almeida, Paulo Emílio Valadão de Miranda. 2.ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1981. 653 p.

DNPM. Sumário Mineral 2002.

Einstein, A.. Investigations on the theory of brownian motion, Dover Publications, New York, pp. 36-62, 1956.

Félix, A. H. O. Compósitos de polipropileno com fibra de vidro utilizando viniltrióxido de silano como agente de adesão, Dissertação (mestrado)-UFRGS. Escola de Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, RS, 2002.

Fernández-Cantelli, A.; Argüelles, A.; Viña, J.; Ramulu, m.; Kobayashi, A. S.. Dynamic fracture toughness measurements in composites by instrumented Charpy testing: influence of aging. In: Composites Science and Technology 62, pp. 1315-1325, 2002.

Ferrante, M. "Seleção de materiais". 2.ed. São Carlos: EDUFSCAR, 2002. 286 p.

Ferrigno, T.H. Principles of Filler selection and use. In: Handbook of fillers for plastics, edited by H.S. Katz and J.V. Milewski, Van Nostrand Reinhold, New York, 1987, Chap. 2, pp. 8-61.

Gardolinski, J. E.; Carrera, L. C. M.; Cantão, M. P.; Wypych, F.. Layered polymer-kaolinite nanocomposites. In: Journal of Materials Science 35, pp. 3113-3119, 2000.

Gerotto, M. V., Cabo, S. S., Innocentini, M. D. M. *et al.* Utilização de caulim e meta-caulim em substituição à microssílica em concretos refratários aluminosos auto-escoantes. *Cerâmica*. vol.46, n.300 pp.200-209, 2000.

Gliese, R. Medição espectrofotométrica de polpas de caulim visando o controle do processo de beneficiamento, Tese de doutorado – UFRGS, Escola de Engenharia, PPGEM, RS, 2003.

Gloaguen, J.M.; Lefebvre, J. M. Plastic deformation behaviour of thermoplastic/clay nanocomposites. In: Polymer 42 . pp. 5841-5847, 2001.

Gosh, S.; Warriar, K. G. K.; damodaran, A. D.. thermally treated kaolin as an extender pigment. In: Journal of Materials Science Letters 9, pp. 1046-1048, 1990.

Guerrica-echevarriâ, G.; Eguiaza Bal, J. I.; Naza Bal, J.. Influence of molding conditions and talc content on the properties of polypropylene composites. In: Eur. Polym. J. Vol. 34, No. 8, pp. 1213-1219, 1998.

Guth, E. Theory of filler reinforcement. In: J. Appl. Phys., Vol. 16, pp. 20-25, 1945.

Hancock, M.; Tremayne, P.; Rosevear, J.. Filler in Polypropylene. II. In: J. Polym. Sci. : Polym. Chem. Ed., Vol. 18, pp. 3211-3217, 1980.

Hindryckx, F.; Dubois, PH.; Patim, M.; Jérôme, R.; Teyssié, PH.; Marti, M. Garcia. Interfacial adhesion in polyethylene-kaolin composites: Improvement by maleic anhydride-grafted polyethylene. In : Journal of Applied Polymer Science 56, pp. 1093-1105, 1995.

HunterLab. Universal Software Users's Manual. 1995.

Khunová, V.; Hurst, J.; Janigová, I.; Smatko, V.. Plasma treatment of particulate polymer composites for analyses by scanning electron microscopy. II. a study of highly filled polypropylene/calcium carbonate composites. In: Polymer Testing 18. pp. 501-509, 1999.

Kokhanosky, A.A.. Optics of Light Scattering Media. John Wiley & Sons, 217p. 1999.

Kortüm, G.. Reflectance Spectroscopy: Principles, Methods, Applications. Springer-Verlag, Germany, 1969.

Kuntharet, H.; Richard, C.; Schreiber, H. P.. Interaction balances and properties of filled polymers. In: Polymer Composites, Vol. 6, n. 4, pp. 201-208, 1985.

Labour, t.; Gauthier, C.; Séguéla, R.; Vigier; Bomal, Y.; Orange, G.. Influence of the  $\beta$  crystalline phase on the mechanical properties of unfilled and CaCO<sub>3</sub>-filled polypropylene. I. Structural and mechanical characterisation. In: Polymer 42, pp. 7127-7135, 2001.

Latado, A.; Embiruçu, M.; Mattos Neto, Antônio G.; Pinto, J. C... Property Modelling. Modeling of end-use properties of poly (propylene/ethylene) resins. In: Polymer Testing 20. pp. 419-439, 2001.

Larena, A.; Villar, M. A... Optical properties of CaCO<sub>3</sub> - filled poly (ethylene-co-vinyl acetate) films. in: Optical Materials 17. pp. 437-442, 2001.

Leider, L. and Woodhams, R. T.. The strength of polymeric composites containing spherical fillers. In: J. Appl. Polym. Sci., Vol. 18, pp. 1639-1654, 1974.

Levresse, P.; Manas-Zloczower, I.; Feke, D. L.; Bomal, Y; Bortzmeyer, D.. Observation and analysis of the infiltration of liquid polymers into calcium carbonate agglomerates. In: Powder Technology 106. pp. 62-70, 1999.

Lewis, T. B. and Nielsen, L.E. Dynamic mechanical properties of particulate filled composites. In: *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 14, pp. 1449-1471, 1970.

Li, C.; Tian, G.; Zhang, Y.; Zhang, Y. Crystallization behavior of polypropylene/polycarbonate blends. In: *Polymer Testing* 21, pp. 919-926, 2002.

Li, Jian-Xiong; Wu, Jingsen; Chan, Chi-Ming. Thermoplastic nanocomposites. In: *Polymer* 41, pp. 6935-6937, 2000.

Lieberman, R. B.; Barbe, P. C.; "Propylene Polymers" in "Wiley-Interscience, Encyclopedia of Polymer Science & Engineering", 2<sup>o</sup> Ed., John Willey & Sons, Inc, NY., Vol. 13 (Second Edition, pp. 464-531, 1988) 531.

Lozano, R.D. *El Color e su Medición*. Editorial Americalee SRL, Buenos Aires, 612p., 1978.

Luz, A. B., Lins, F. A. Rochas & Minerais Industriais: Usos e Especificações. Rio de Janeiro. CETEM/MCT. 2005.

Maheu, B. and Gouesbet, G. Four-lux models to solve the scattering transfer equation: special cases. In: *Applied Optics*, 25 (7):1122-8, 1986.

Maiti, S. N.; Mahapatro, P. K.. Crystallization of i-PP/CaCO<sub>3</sub> composites and its correlation with tensile properties. In: *J. Polym. Mater.*, Vol. 14, pp. 205-222, 1990.

Mandelis, A; Boroumand, F. and van den Bergh, H. Quantitative diffuse reflectance spectroscopy of large powders: the Melamed model revisited. In: *Applied Optics* 29 (19):2853-60, 1990.

Mano, E. B. *Polímeros como Materiais de Engenharia*; Ed. Edgard Blücher, 2<sup>a</sup> reimpressão, SP, 2000.

Mareri, P. *Étude de la Dispersion de Fines Particules de Kaolin au Sein d'une Matrice Polypropylène. Influence sur les Propriétés mécaniques du Polymère Chargé.*, Phd Thesis. Université Montpellier II. 1998.

Mareri, P., Bastide, S., Binda, N., Crespy, A. Mechanical behaviour of polypropylene composites containing fine mineral filler: effect of filler surface treatment. In: *Composites Science and Technology* 58, pp.747-752, 1998.

Melamed, N.T. Optical Properties of Powders. Part I. Optical Absorption Coefficients and the Absolute Value of the Diffuse Reflectance. In: *Journal of Applied Physics*, 34(3):560-6, 1963.

Minolta. Precise Color Communication; Color Control from Perception to Instrumentation. 59p. 2000.

Moore Jr., Edward P. Polypropylene handbook : polymerization, characterization, properties, processing, applications. Munich : Hanser Publishers, 1996.

Mudgett, P.S. and Richards, L.W. Multiple Scattering Calculations for Technology. In: Applied Optics, 10(7):1485-502, 1971.

Murphy, J. Additives for Plastics Handbook. Elsevier Science. Second Edition. 2001

Nicolais, L. and Narkis, M.. Stress-strain behavior of styrene-acrylonitrile/glass bead composites in the glassy region. Polym. Eng. Sci., Vol. 11, N° 3, pp. 194-199, 1971.

Nicolais, L. and Nicodemo, L.. The effect of particles shape on tensile properties of glassy thermoplastic composites. In: J. Polym. Mater., Vol. 4, pp. 229-243, 1974.

Nielsen, L.E. Dynamic mechanical properties of filled polymers. In: Appl. Polym. Symp., n.12, pp. 249-265, 1969.

Nielsen, L.E. Mechanical properties of particulate filled systems. In: J. Comp. Mater., Vol. 1, pp. 100-119, 1967.

Nielsen, L.E. Simple theory of stress-strain properties of filled polymers. In: J. Appl. Polym. Sci., Vol. 10, pp. 97-103, 1966.

Palik, R.D. Handbook of Optical Constants of Solids. Academic Press, 1985.

Pavan, A. "V-3. Proprietà Meccaniche" em Macromolecole Scienza e Tecnologia Volume II, F. Ciandelli, V. Crescenzi, G.Pezzin. E. Peggion, Pacini Editori – Pisa, 1983.

Pereira, C.A.S. *et al.* Descrição do processo de industrialização do caulim. Relatório Interno da CADAM, Belém, 1995.

Petter, C.O. Contribution à l'étude de la valorisation de kaolins pour l'industrie papetière: Mise au point d'une méthodologie colorimétrique; Application à la selectivité minière. These, École des Mines de Paris, 1994.

Pukanszky, B.. Influence of interface interaction on the ultimate tensile properties of polymer composites. In: Composites, Vol. 21, pp. 255-262, 1990.

Pukanszky, B.; Belina, K.; Rockenbauer, A.; Maurer, F. H. G. Effect of nucleation, filler anisotropy and orientation on the properties filler of PP composites. In: Composites, Vol. 25, N° 3, pp. 205-214, 1994.



Pukanszky, B. Particulate filled Polypropylene: structure and properties. In. Polypropylene: Structure, Blends and Composites Vol. 3: Composites. Edited by J. Karger-Kocsis, Germany, 392 p.1994.

Rabello, M. Aditivaco de Polímeros, Ed. Artliber, SP, 2000.

Ray, S. S., Okamoto, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. In Progress in Polymer Science. Vol 28 pp. 1539-1641.2003

Riley, A. M.; Paynter, C. D.; McGenity, P. M.; Adams, J. M.. Factors affecting the impact properties of mineral filled polypropylene. II. In: Plast. Rubb. Process. Appl., 1990, Vol. 14, N 2, pp. 85-93.

Rumpf, H. and Schubert, H.. Adhesion forces in agglomeration processes. In: Ceramic processing before firing, G. J. Onoda and L. L. Hench (Ed.), Wiley-interscience, New York, 1978, Chap. 27.

Rybnicar, F. Orientation in composite of polypropylene and talc. In: J. Appl. Polym. Sci., Vol.38, pp. 1479-1490, 1989.

Sabedot, S. O uso de espectro-colorimetria para a seletividade na lavra e o tratamento de caulins da jazida Morro do Felipe (AP). Diss. Mestrado, PPGEM/UFGRS, Porto Alegre, 1997.

Sahnoune, F. Relations Structure - Proprietes Mecaniques dans des Systemes PEHD/PS et PEHD/CaCO<sub>3</sub> Modifies par des Agents Elastomeres. Phd Thesis. Universite Montpellier II. 1998.

Saunderson, J.L. Calculation of the Color of Pigmented Plastics. Journal of the Optical Society of America 32:727-36, 1942.

Santana, E. Caracterizaco e Reconstruco Mineralógica de Carvão, Caulins, Calcários e de Cinzas Sulfatadas Geradas  Temperatura de um Leito Fluidizado Visando sua Aplicaco na Indústria Cimenteira, Tese de Doutorado - UFRGS, Escola de Engenharia, PPGEM, RS, 2003.

Saujanya, C.; Radhakrishnan, S. Structure development and crystallization behaviour of PP/nanoparticulate composite. In : Polymer 42. pp. 6723-6731, 2001.

Sgard, E.; Benmedakhene, S.; Laksimi, A. ; La, D.. Influence of the fibre-matrix interface on the behaviour of polypropylene reinforced by short glass fibres above glass transition temperature. In: Composites Science and Technology 62, pp. 2029-2036, 2002.

Sve, R. Physique de la Couleur; De l'Apparence Colore  la Technique Colorimtrique. Masson, Paris, 334 p., 1996.

Silva, A.L.N. da.; Rocha, M.C.G.; Moraes, M.A.R.; Valente, C.A.R.; Coutinho, F.M.B. Material Properties Mechanical and rheological properties of composites based on polyolefin and mineral additives. In: Polymer Testing 21. pp. 57–60, 2002.

Silva, L. A. Caracterização Tecnológica e Beneficiamento de Caulins da Região de Pantano Grande – RS, Dissertação (mestrado) – UFRGS, Escola de Engenharia, PPGEM, RS, 2000.

Standard test method for tensile properties of plastics. Designation: D638-97 American Society for testing and materials, 1997.

Tai, C.M.; K.Y. Li, Robert.; Ng, C.N. Test Method Impact behaviour of polypropylene/polyethylene blends. In: Polymer Testing 19. pp. 143–154, 2000.

Thio, Y. S.; argon, A. S.; Cohen, R.E.; Weinberg, M.. Toughening of isotactic polypropylene with CaCO<sub>3</sub> particles. In: polymer 43, pp. 3661-3674, 2002.

Thomason, J. L.. Micromechanical parameters from macromechanical measurements on glass reinforced polypropylene. In: Composites Science and Technology 62. pp. 1455-1468, 2002.

Tontrup, C. Granulométrie de particules fines en suspension chargée par mesures de rétrodiffusion de la lumière; Application a l'étude de l'agglomération d'une suspension de dioxyde de titane en cuve agitée. Thèse, École des Mines de Saint-Etienne, 1999.

Tsagaropoulos, G.; Eisenberg, A. Dynamic mechanical study of the factors affecting the two Glass transition behaviour of filled polymers. Similarities and differences with Random Ionomers. In: Macromolecules 28, pp. 6067-6077, 1995.

Turcsanyi, B.; Pukanszky, B.; Tudos, F.. Composition dependence of tensile yield stress in filled polymers. J. Mater. Sci. Lett., Vol. 7, pp. 160-162, 1988.

Valim, A.B. Utilização de redes neurais e espectro-colorimetria na classificação das tipologias minerais e na previsão da alvura final de caulins da jazida Morro do Felipe (AP). Diss. Mestrado, PPGEM/UFRGS, Porto Alegre, 1998.

Van der Wal, A.; Mulder, J. J.; Gaymans, R. J.. Fracture of polypropylene: 2. The effect of crystallinity. In: Polymer. Vol. 39. pp. 5477-5481, 1998.

Varela, J.J. Caracterização de polpas de minerais industriais através do equipamento Colorcell visando o controle de qualidade do produto. Diss. Mestrado, PPGEM/UFRGS, Porto Alegre, 125p., 2002.

Varga, J., Crystallization, Melting and supermolecular Structure of Isostatic Polypropylene, Polypropylene-Structure, Blends and composites, Edited by J. Karger-Kocsis, Chapman and Hall, London, 1995

Zihlif, A. M.; Ragosta, G.. Mechanical properties of talc-polypropilene composites. In; Materials Letters, pp.368-372, 1991.

Zuiderduin, W. C. J.; Westzaan, C.; Huétink, J.; Gaymans, R. J..Toughening of polypropilene with calcium carbonate particles. In: polymer 44, pp. 261-275, 2003.

Warren, John. Dolomite: occurrence, evolution and economically important associations. In: Earth-Science Reviews 52. pp.1–81, 2000.

[www.braskem.com.br](http://www.braskem.com.br). Acesso em 2004.

[www.webmineral.com](http://www.webmineral.com). Acesso em 2004.

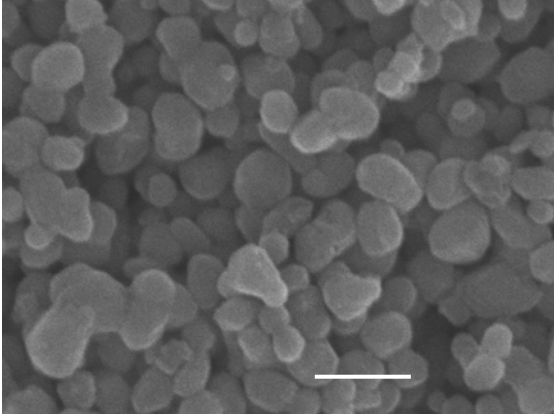
[www.mct.gov.br/Fontes/Fundos/Documentos/CTMineral/ct-mineral02p&d\\_talco.pdf](http://www.mct.gov.br/Fontes/Fundos/Documentos/CTMineral/ct-mineral02p&d_talco.pdf). Acesso em 2004.

# **Anexos**

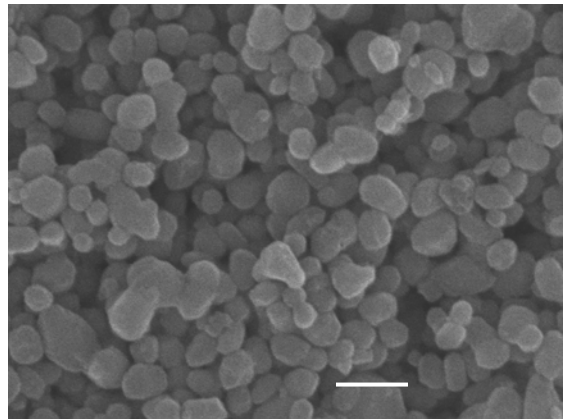
# **Anexo 01**

Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura - MEV - dos  
materiais particulados

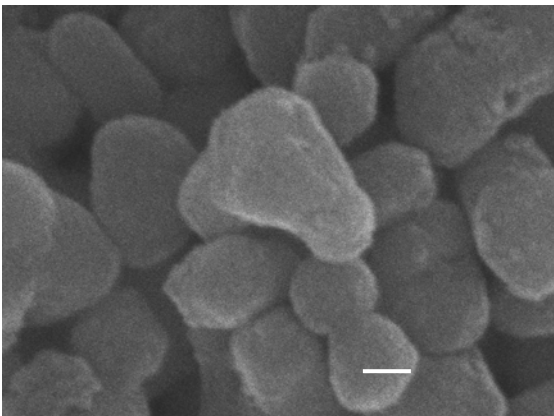
Materiais particulados  
**TiO<sub>2</sub>**



**TiO<sub>2</sub>** 40.000x (régua = 0,5µm)

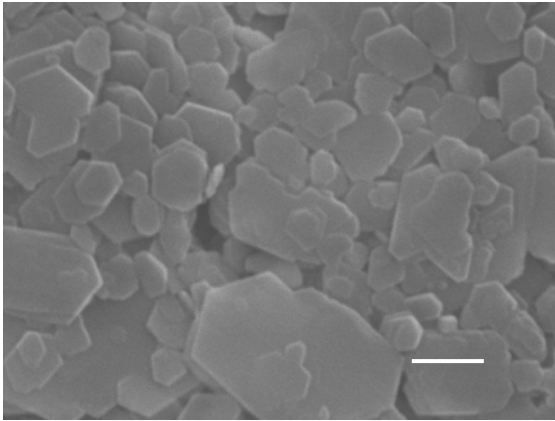


**TiO<sub>2</sub>** 30.000x (régua = 0,5µm)



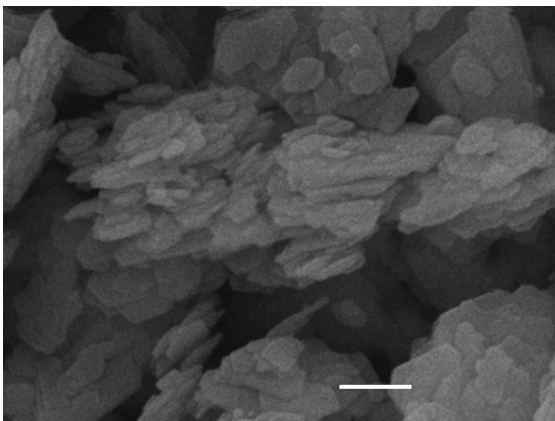
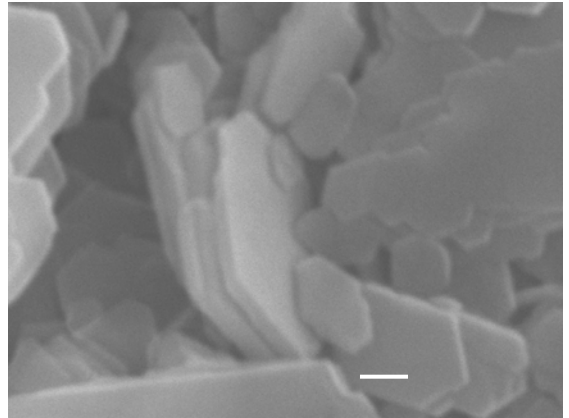
**TiO<sub>2</sub>** 110.000x (régua = 0,1µm)

**Caolim PA**



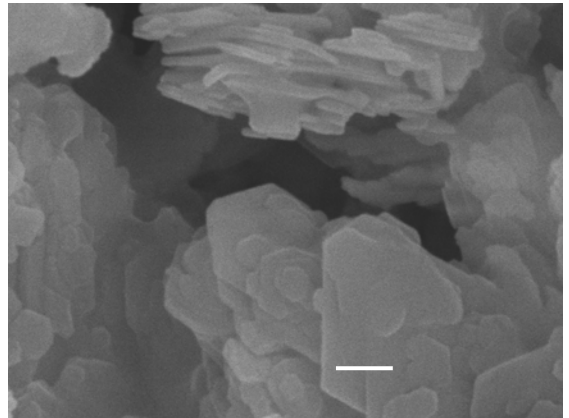
**PA - 30.000x (régua = 0,5 $\mu$ m)**

**PA - 60.000x (régua = 0,2 $\mu$ m)**

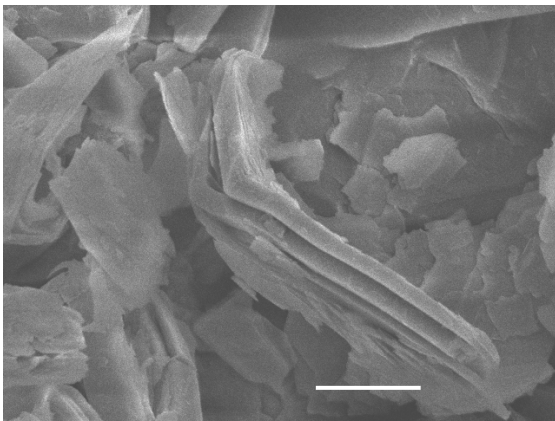


**PA calcinado a 800°C - 20.000x (régua = 1 $\mu$ m)**

**PA calcinado a 1050°C - 30.000x (régua = 0,5µm)**

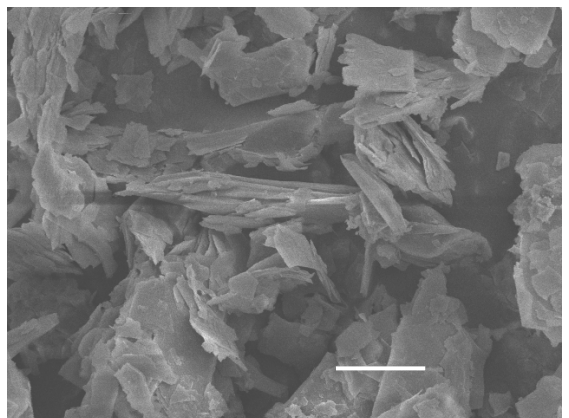


**Talcos:**

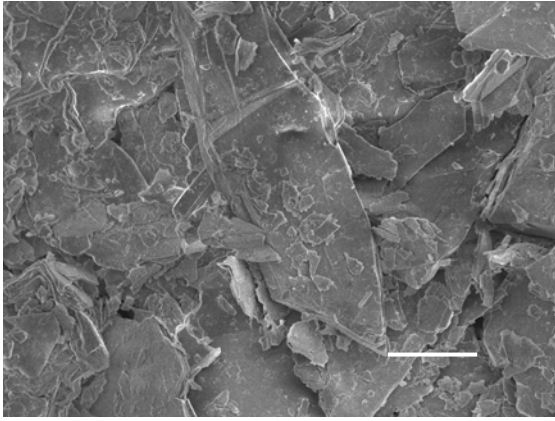


**Talco TF - 5000X - régua 5µm)**

**Talco TF - 2000X - régua 10 µm)**

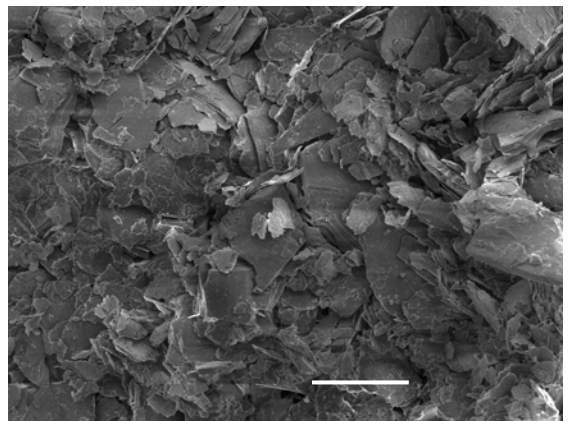




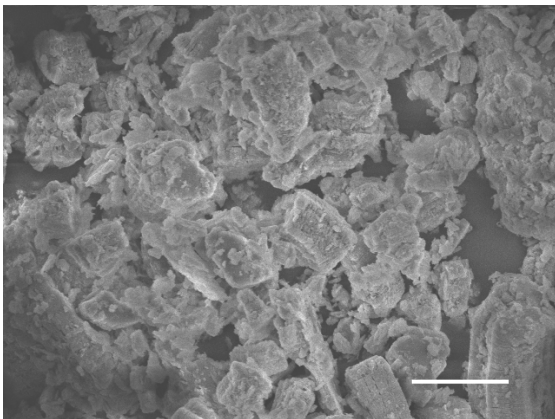


**Talco TG - 1000X - régua 5  $\mu$ m)**

**Talco TG - 500X - régua 50  $\mu$ m**

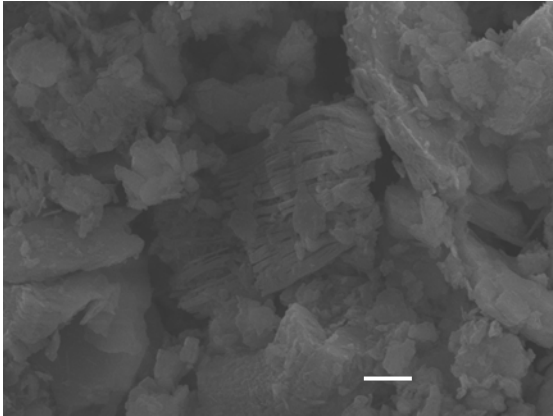
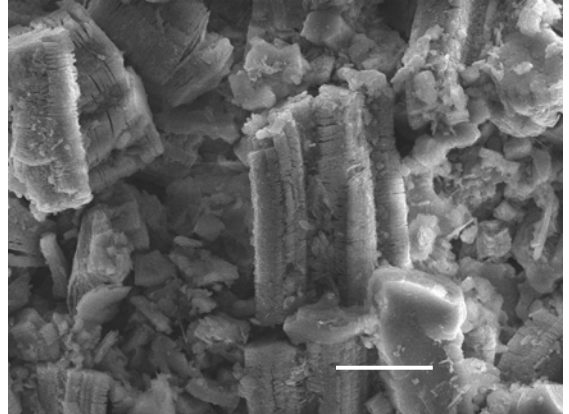


**Caolim PT**

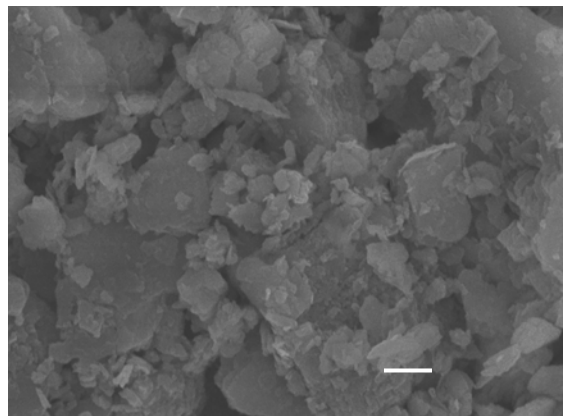


**Caolim PT 2000X - régua 10  $\mu$ m)**

**Caolim PT 2000X - régua 10  $\mu\text{m}$ )**

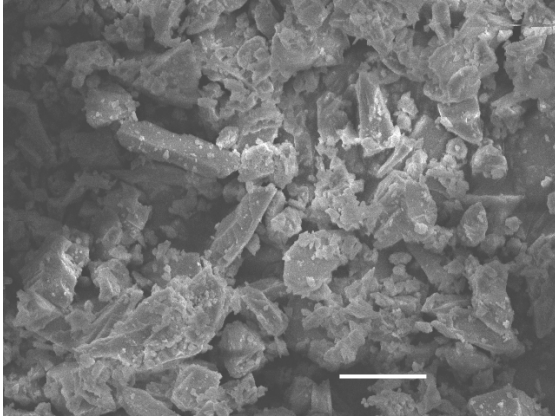


**Metacaolim PT 6000X - régua 2  $\mu\text{m}$ )**



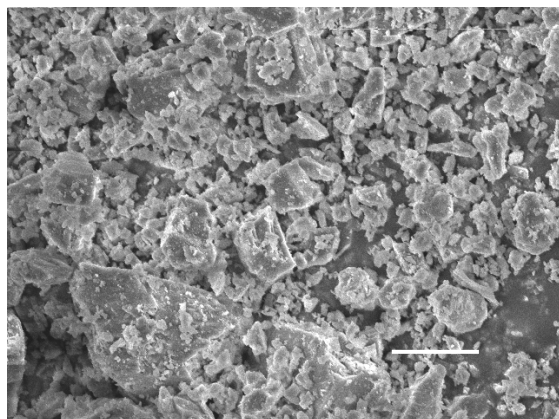
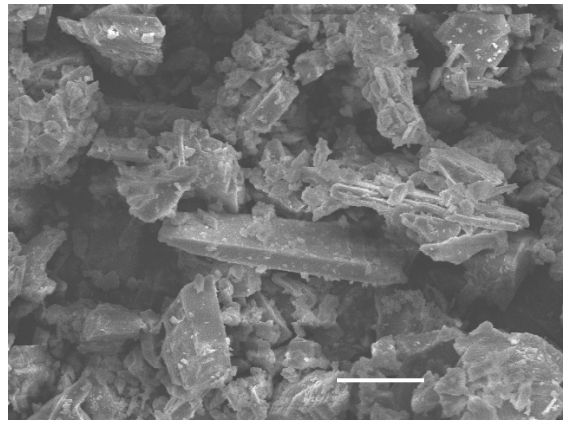
**Metacaolim PT 6000X - régua 2  $\mu\text{m}$ )**

**Calcários**



**Calcário M10 2000X - régua 10  $\mu\text{m}$ )**

**Calcário M10 2000X - régua 10  $\mu\text{m}$ )**

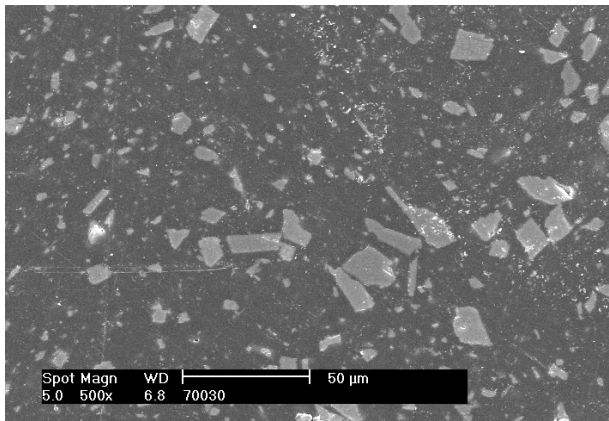


**Calcário DOL 2000X - régua 10  $\mu\text{m}$ )**

## **Anexo 02**

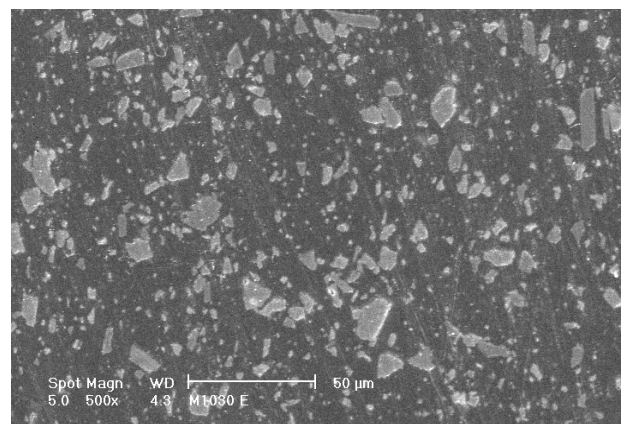
Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura - MEV –  
seção transversal de corpos de prova ISO polidos

Carbonatos:



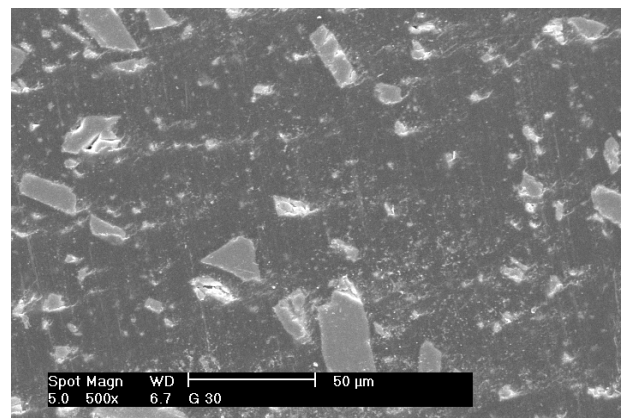
M10 a 30%

700 a 30%

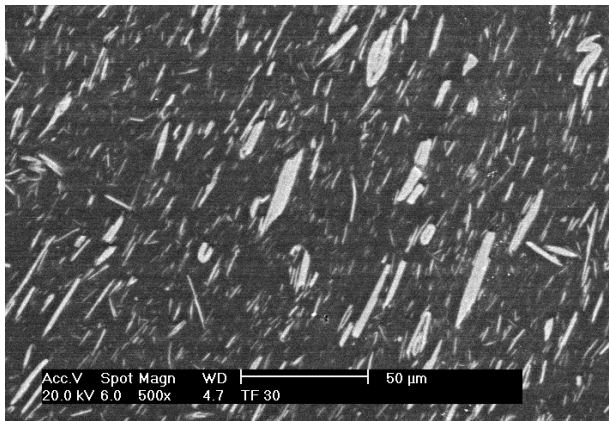


G a 30%

DOL a 30%

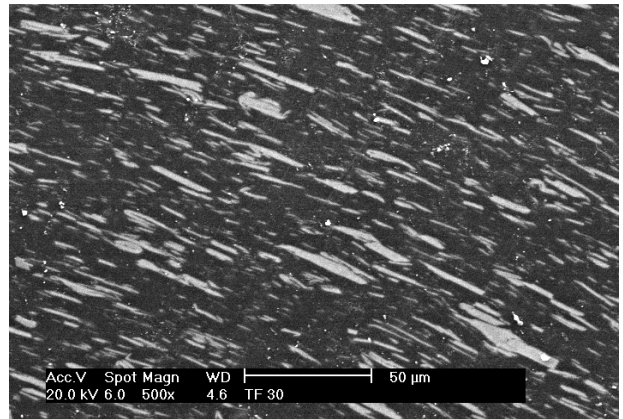


TALCOS - Evidenciando o alinhamento das partículas na injeção

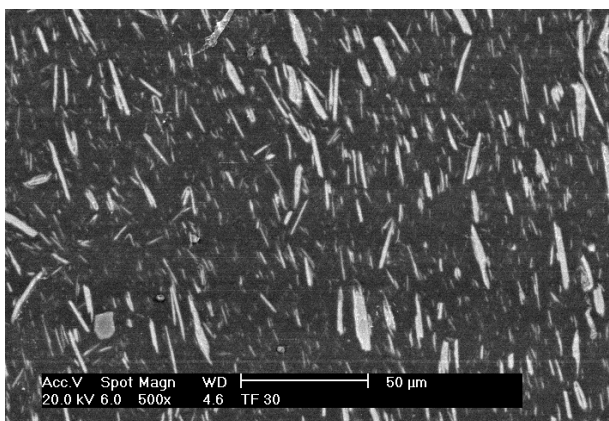


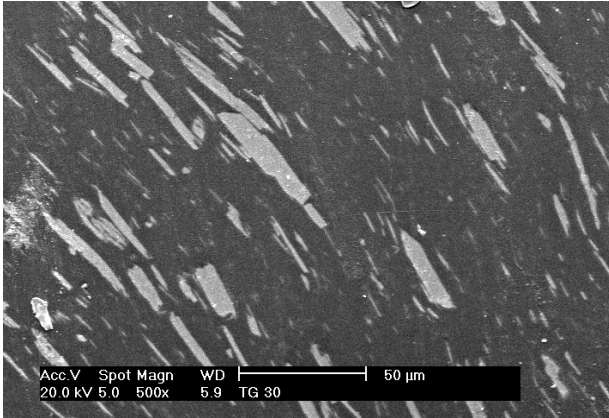
TF a 30% - centro do corpo de prova ISO

TF a 30% - região externa do corpo de prova ISO



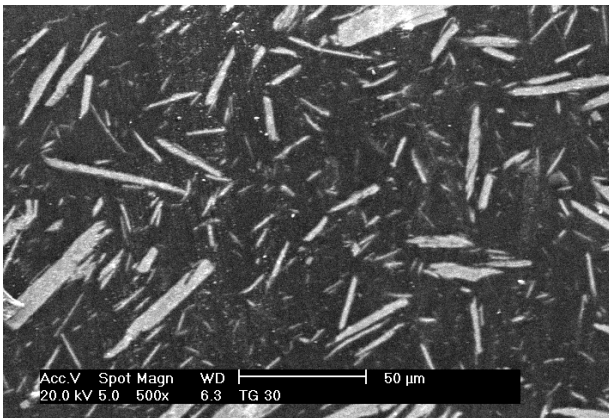
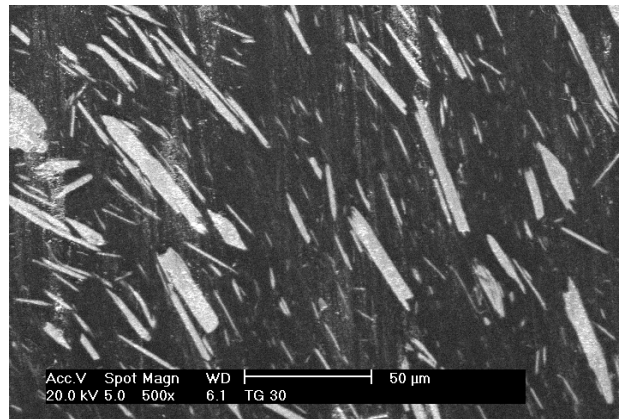
TF a 30% - região externa do corpo de prova ISO M





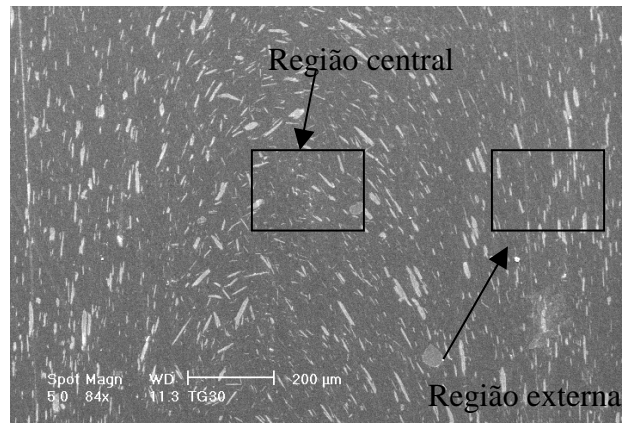
TG a 30% - região externa

TG a 30% - região externa

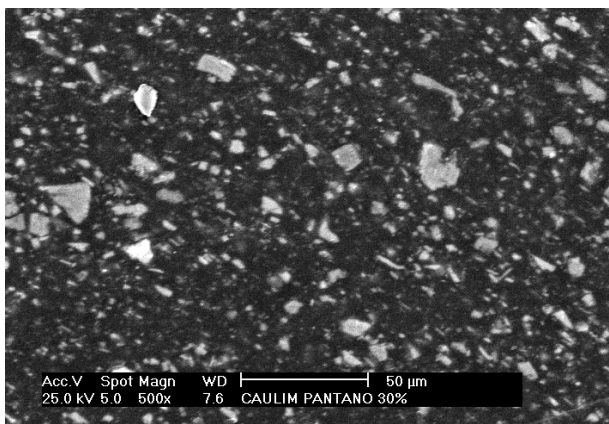


TG a 30%

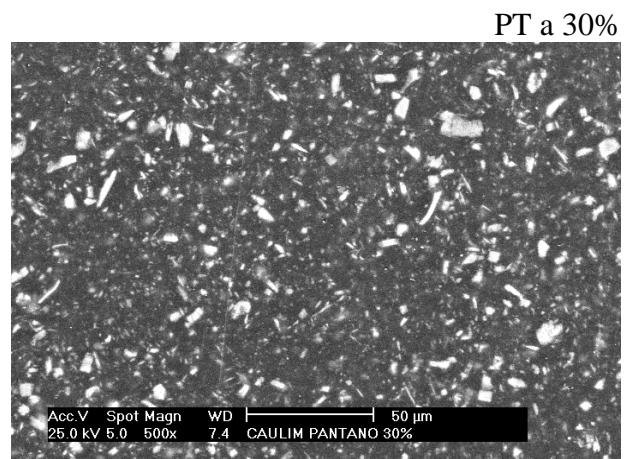
Tga 30% - região central



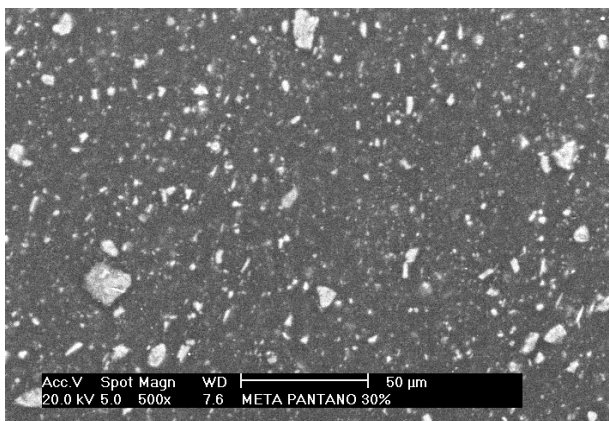
CAOLINS:



PT a 30%



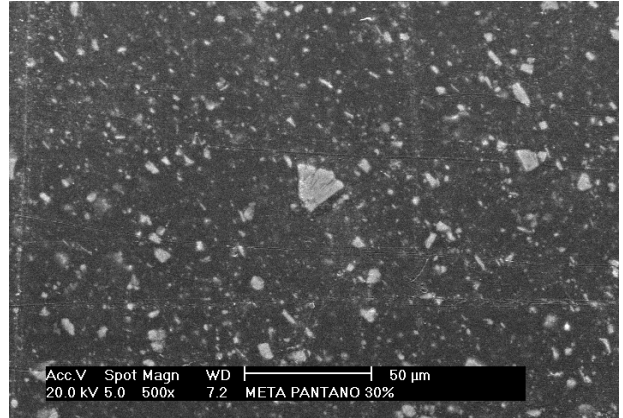
PT a 30%



Metacaolim PT a 30%



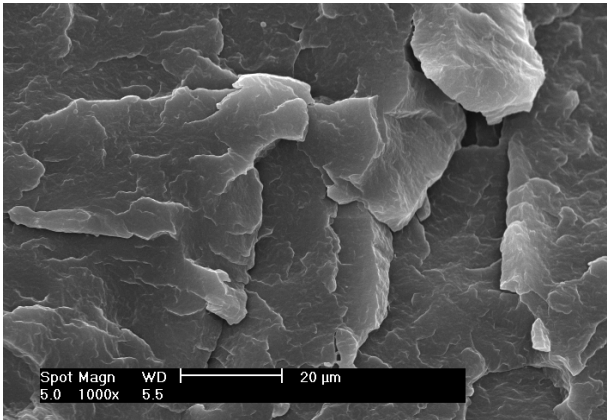
Metacaolim PT a 30%



## **Anexo 03**

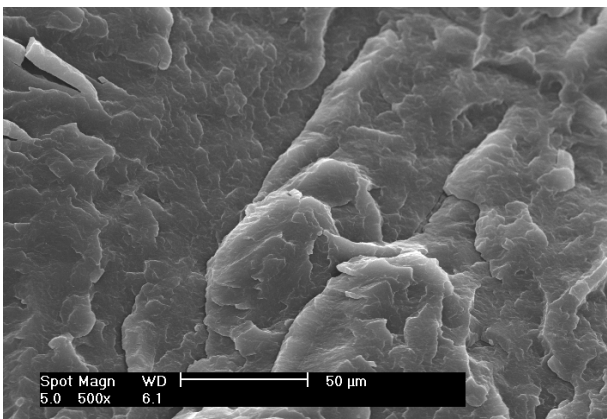
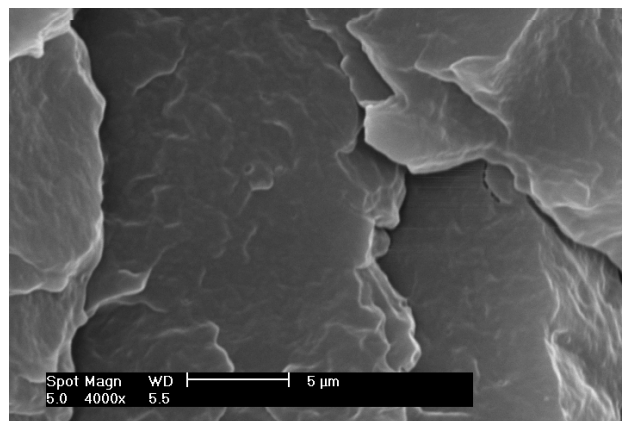
Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varedura - MEV -  
Superfícies de fratura em nitrogênio líquido dos compósitos

## Imagens Fraturas PP com Nitrogênio Líquido: H503 Puro:



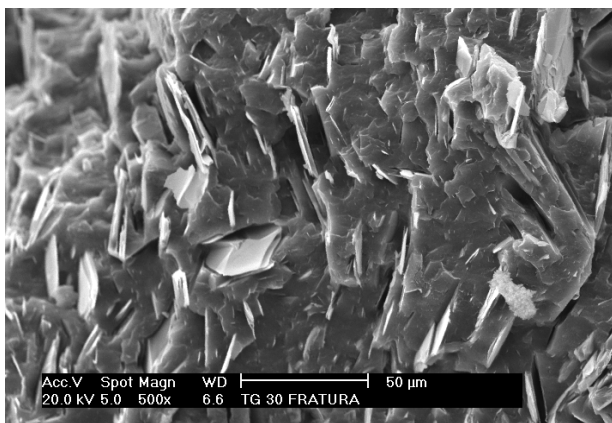
**PP puro** fraturado em nitrogênio líquido.  
Aumento de 1000x

**PP puro** fraturado em nitrogênio líquido.  
Aumento de 4000x



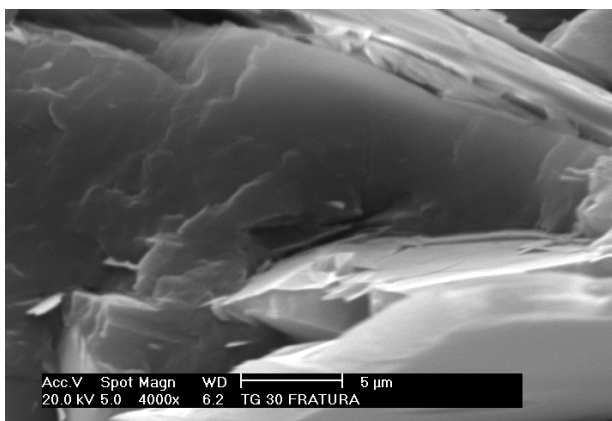
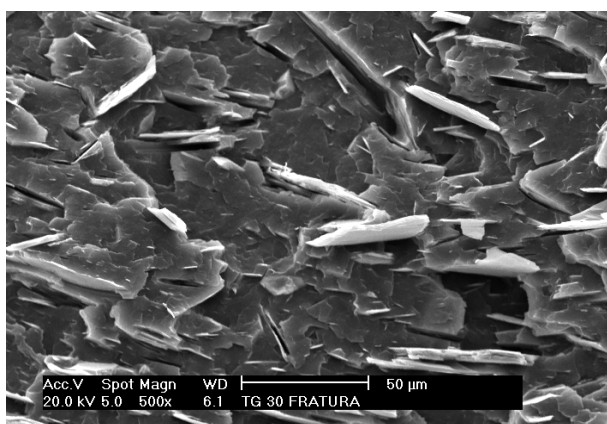
**PP puro** fraturado em nitrogênio líquido.  
Aumento de 500x

# Imagens Fraturas PP com Nitrogênio Líquido: H503 + 30% Talco TG:



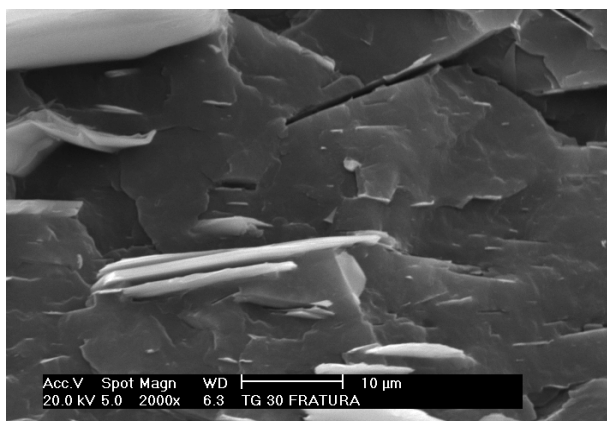
Fraturas PP com Nitrogênio Líquido: H503 + 30% Talco TG. Aumento 500 x

Fraturas PP com Nitrogênio Líquido: H503 + 30% Talco TG. Aumento 500 x

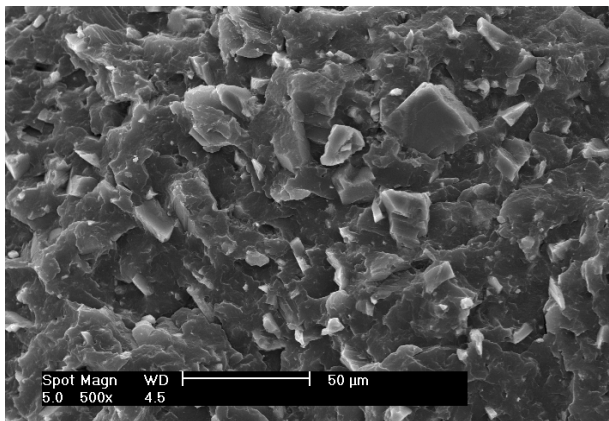


Fraturas PP com Nitrogênio Líquido: H503 + 30% Talco TG. Aumento 4000 x Interface Talco - PP

Fraturas PP com Nitrogênio Líquido: H503 + 30% Talco TG. Aumento 2000 x

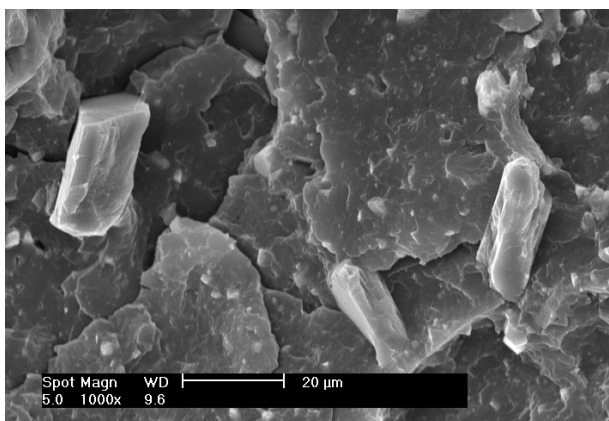
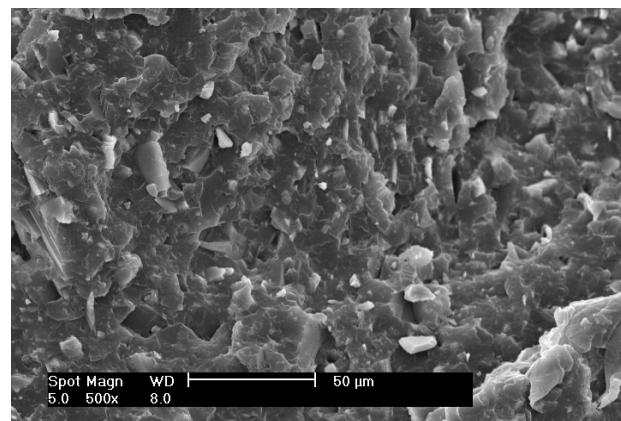


Imagens Fraturas PP com Nitrogênio Líquido: H503 + 30% Calcário:



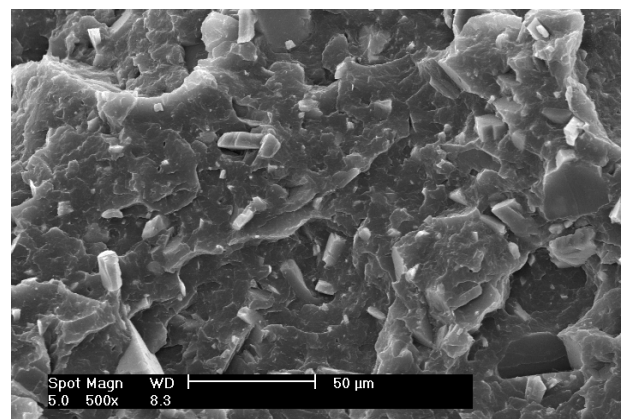
Fraturas PP com  
Nitrogênio Líquido: H503  
+ 30% calcário 700  
Aumento 500 x

Fraturas PP com  
Nitrogênio Líquido: H503  
+ 30% calcário M10  
Aumento 500 x

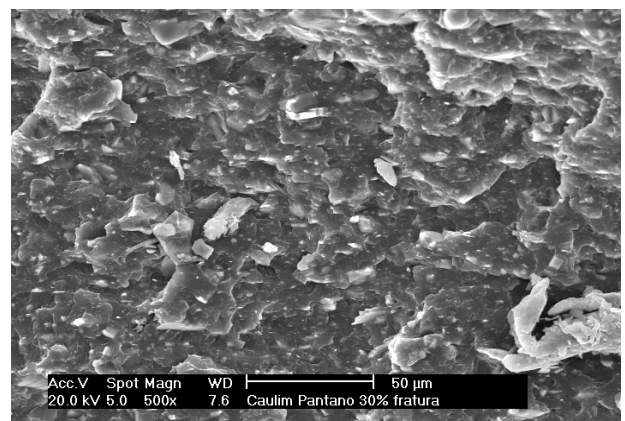
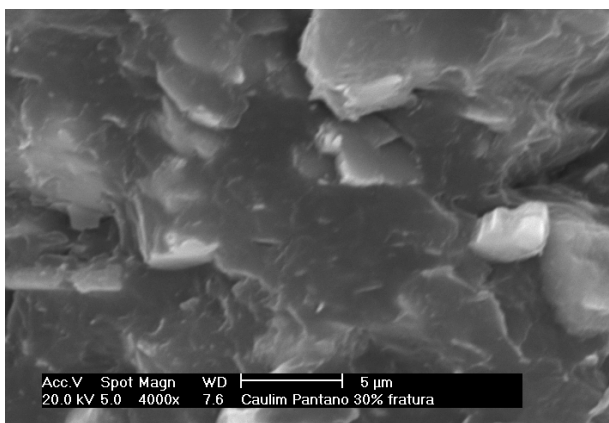
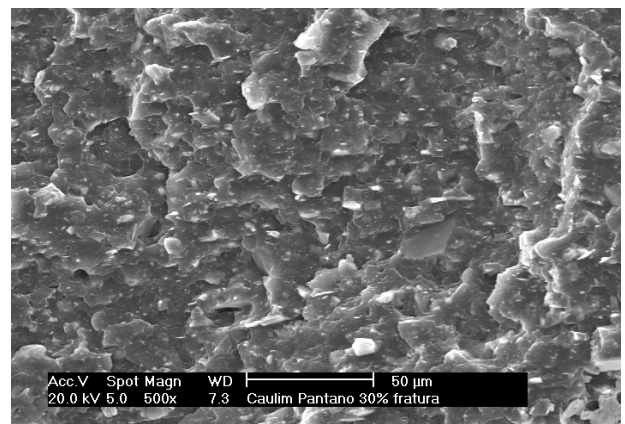
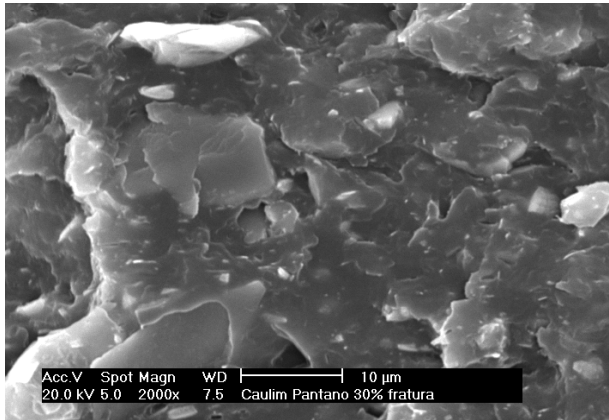


Fraturas PP com  
Nitrogênio Líquido: H503  
+ 30% calcário F  
Aumento 1000 x

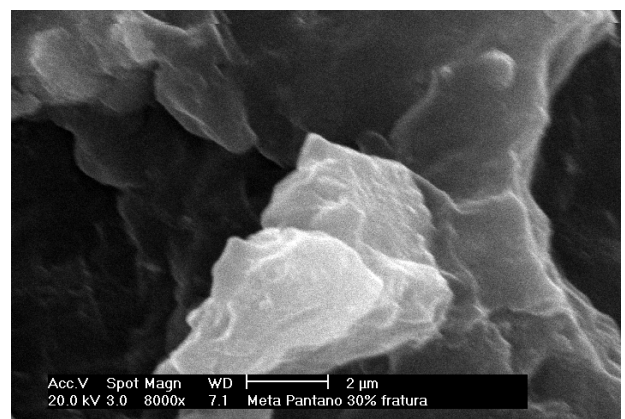
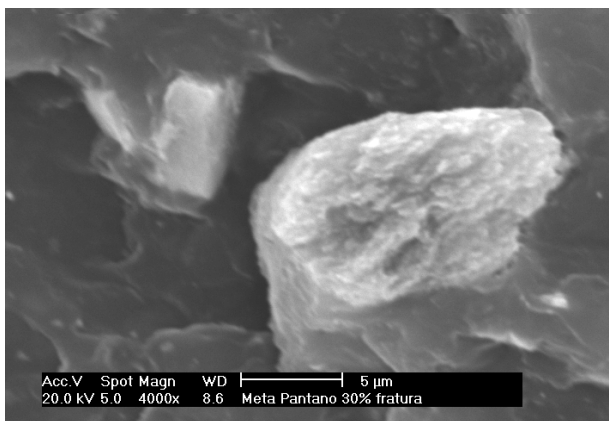
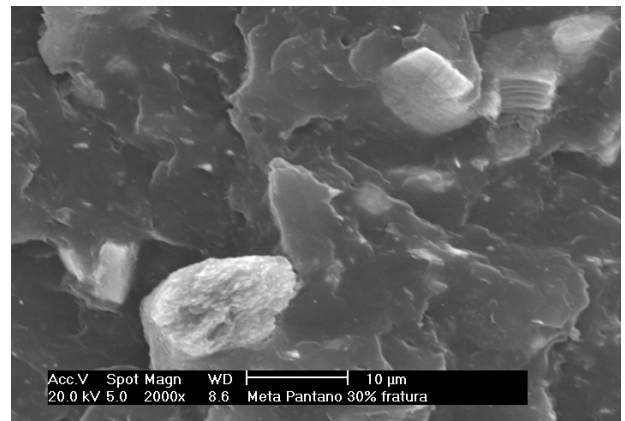
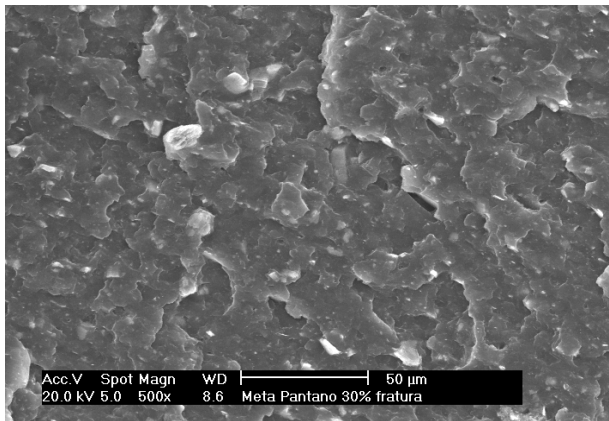
Fraturas PP com  
Nitrogênio Líquido: H503  
+ 30% calcário G  
Aumento 500 x



# Imagens Fraturas PP com Nitrogênio Líquido: H503 + 30% Caolim PT:



# Imagens Fraturas PP com Nitrogênio Líquido: H503 + 30% Metacaolim PT:



## **Anexo 04**

Ensaio de tração – Curvas tensão x deformação selecionadas



## A. Compósitos com o polímero H503

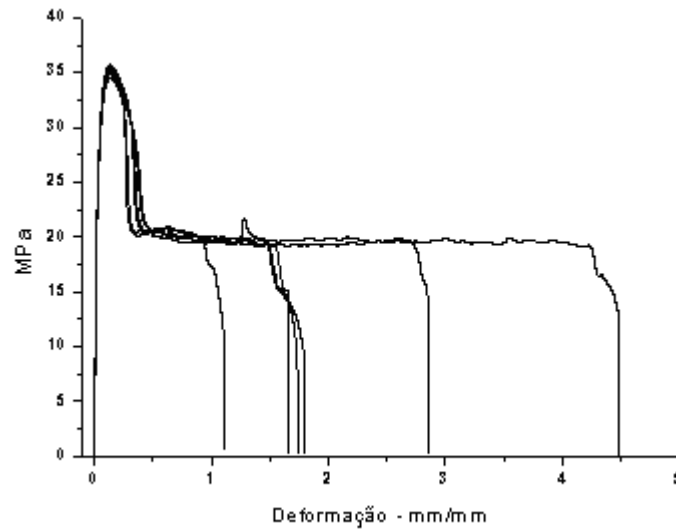


Figura a – Curvas de tensão x deformação do polímero puro H503

Com a adição de cargas decresce tanto a resistência à tração como a deformação máxima. A granulometria mais fina e homogênea contribui para uma maior deformação. A microestrutura mais fina e a menor taxa de cristalinidade contribui para a ductilidade.

### A.1 Compósitos com Calcário e H503

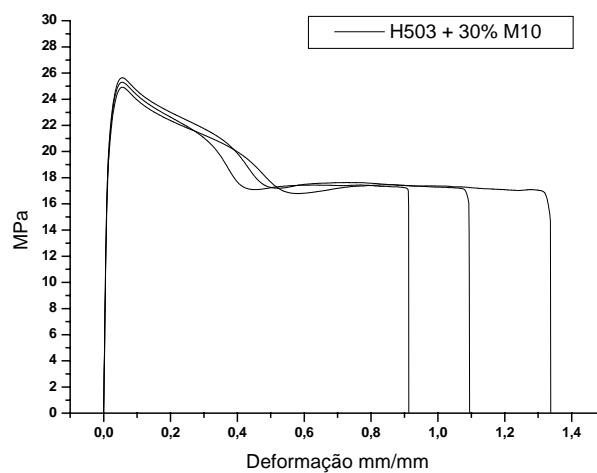


Figura b – Curvas de tensão x deformação do polímero H503 com 30% de calcário M10

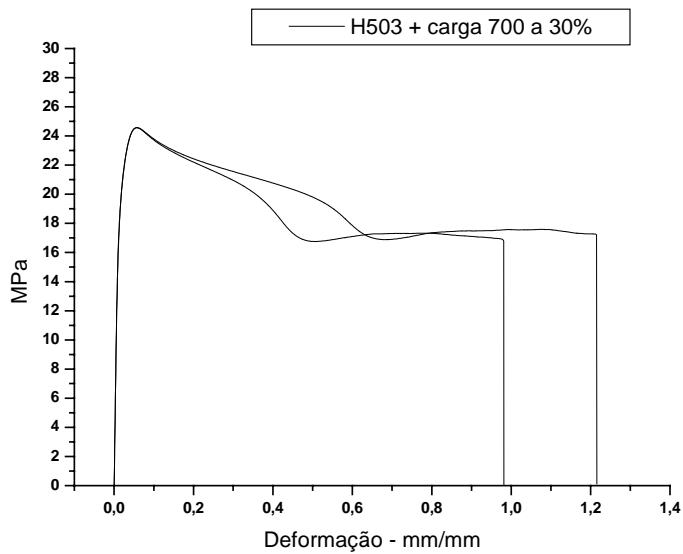


Figura c – Curvas de tensão x deformação do polímero H503 com 30% de calcário 700

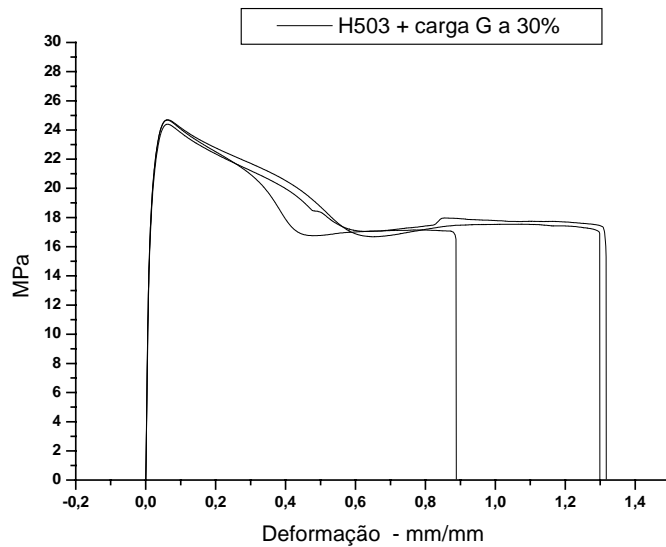


Figura d – Curvas de tensão x deformação do polímero H503 com 30% de calcário G

A carga G apresentou no escoamento um ângulo mais agudo que as cargas mais finas o que indica uma maior concentração de tensões no material causada pela forma das partículas.

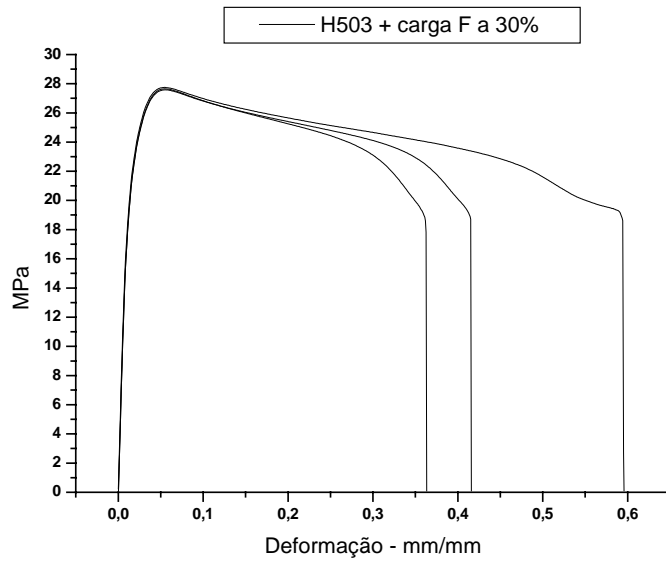


Figura e – Curvas de tensão x deformação do polímero H503 com 30% de calcário F

Observa-se em todos os gráficos que a área abaixo da curva tende a se reduzir com a adição de carga mineral o que indica uma menor tenacidade. A tenacidade corresponde à capacidade do material de absorver energia até sua ruptura.

## A.2 Compósitos com Talco

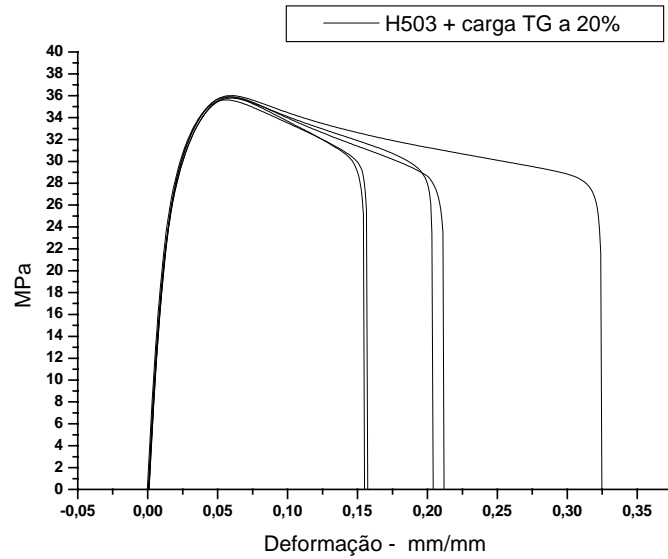


Figura f – Curvas de tensão x deformação do polímero H503 com 20% de talco TG

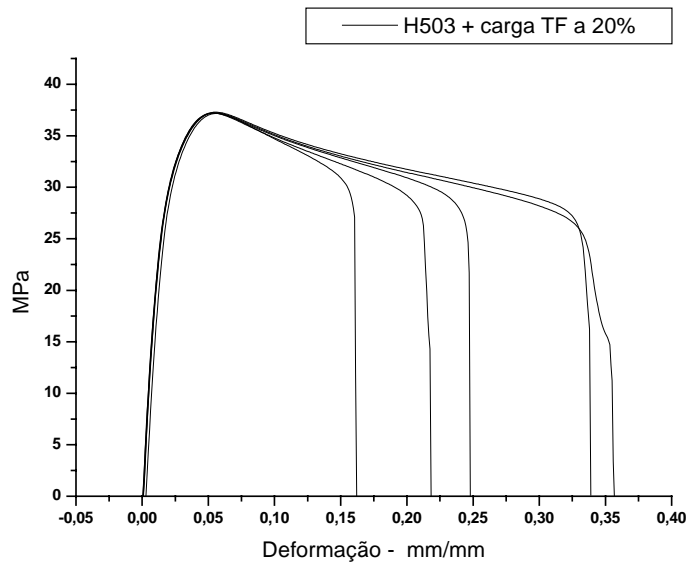


Figura g – Curvas de tensão x deformação do polímero H503 com 20% de talco TG

## B. Compósitos com o polímero Appryl 3400

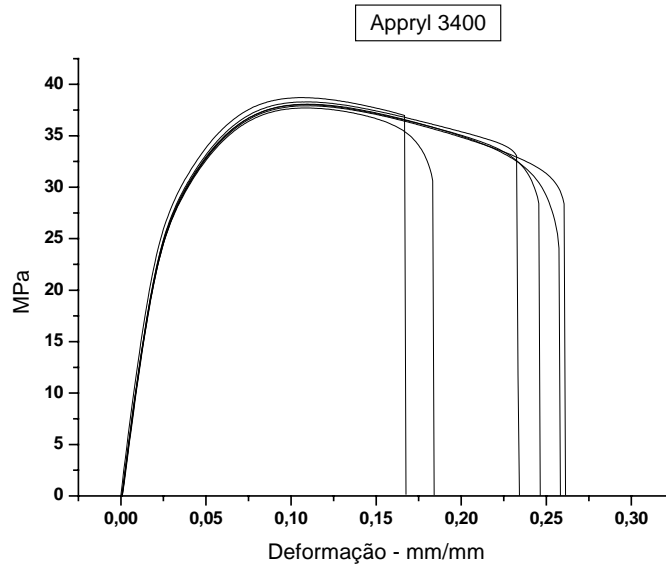


Figura h – Curvas de tensão x deformação do polímero Appryl 3400 puro

Pelas curvas de tração deformação do polímero frances o qual possui baixo peso molecular, pode-se constatar um comportamento diferenciado em relação ao PP H503, principalmente no que diz respeito ao alongamento na ruptura. Observou-se neste polímero que a adição de cargas aumenta ao alongamento na ruptura. Portanto a adição de cargas minerais aumenta além do módulo e também o alongamento na ruptura. Observa-se neste caso que a influência da carga mineral no polímero depende das características do polímero, o que explica os resultados bastante contraditórios encontrados na literatura.

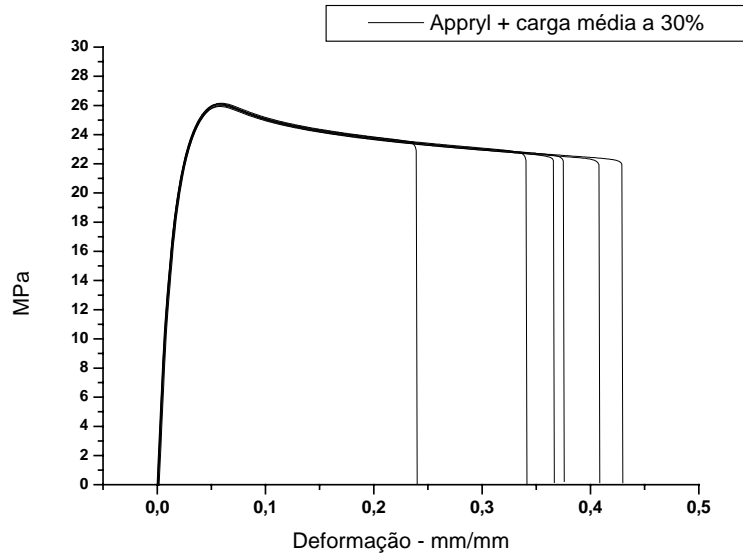


Figura i – Curvas de tensão x deformação do polímero Appryl 3400 com 30% de carga Média

Para o polímero Francês - Appryl 3400 - acontece um fenômeno interessante e diferenciado em relação ao polímero H503. A carga mineral, no caso o calcário, faz aumentar o módulo de elasticidade e também o alongamento na ruptura. Pode-se relacionar que maiores valores de Tan delta são atribuídos a menor cristalinidade. Portanto, observando o comportamento do polímero Appryl em relação a tan delta se pode notar que com a adição de carga mineral aumento o fator de perda tan delta. Já para o polímero OPP existe uma tendência de redução da tan delta com a adição do calcário. Tal constatação pode explicar o efeito do aumento do alongamento para o polímero Appryl e redução para o polímero OPP quando o calcário é adicionado. Já que o aumento da cristalinidade está associado à redução de tan delta, redução de alongamento e aumento de módulo de elasticidade.

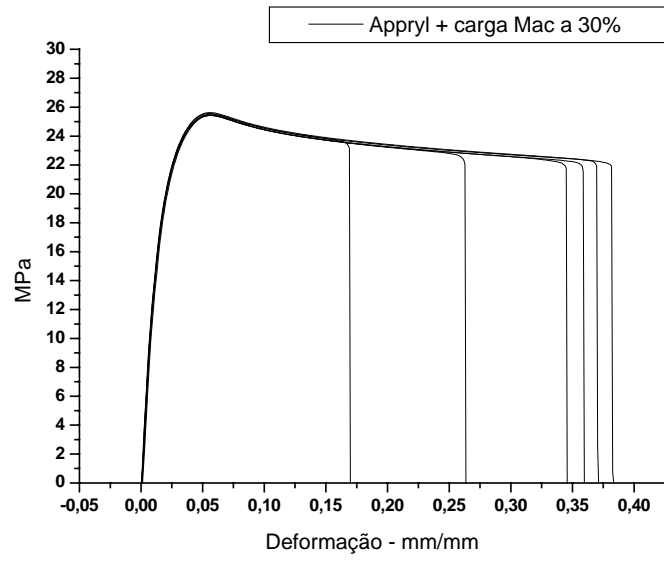


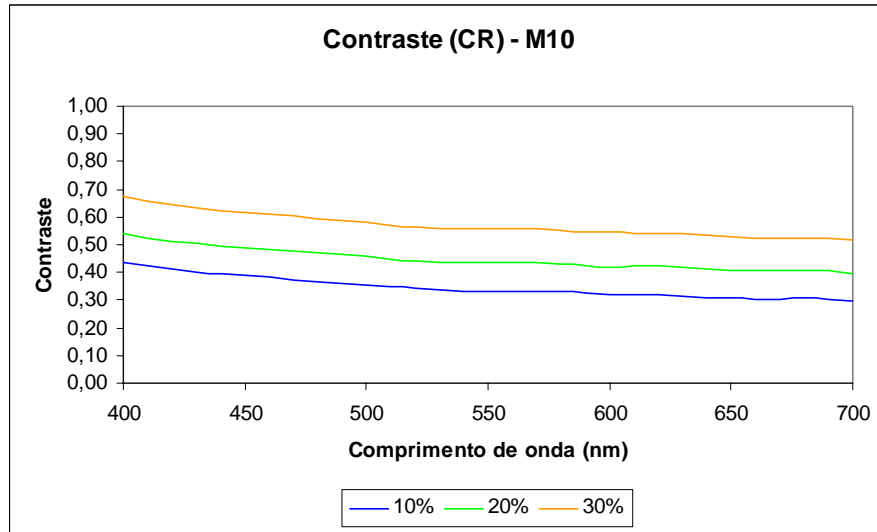
Figura j – Curvas de tensão x deformação do polímero Appryl 3400 com 30% de carga Mac

# **Anexo 05**

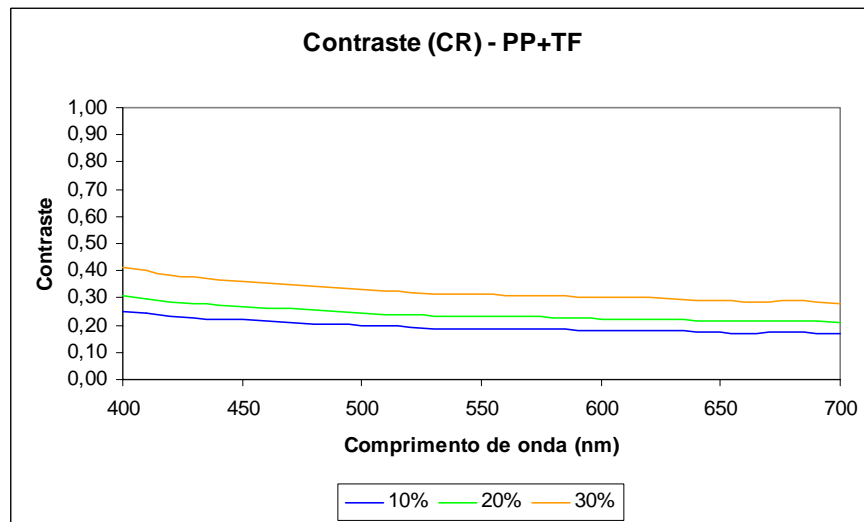
Relação de contraste dos diversos filmes



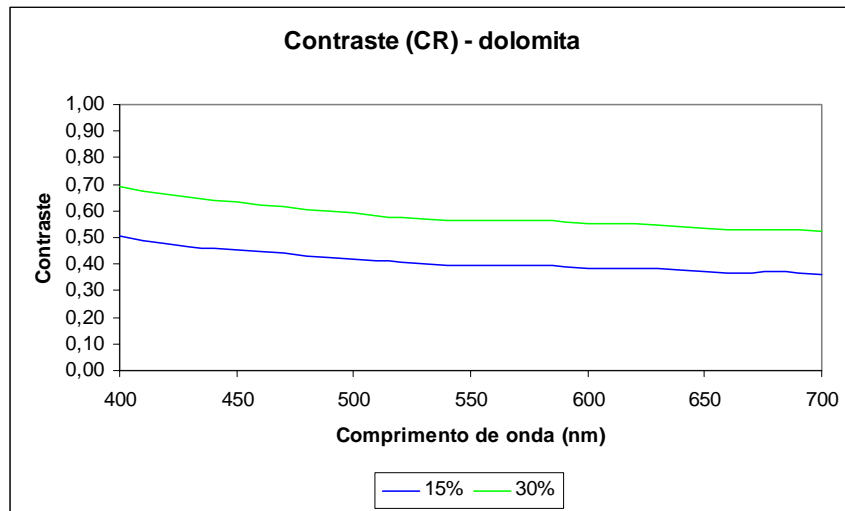
## Carbonato de cálcio M10 - Dambell



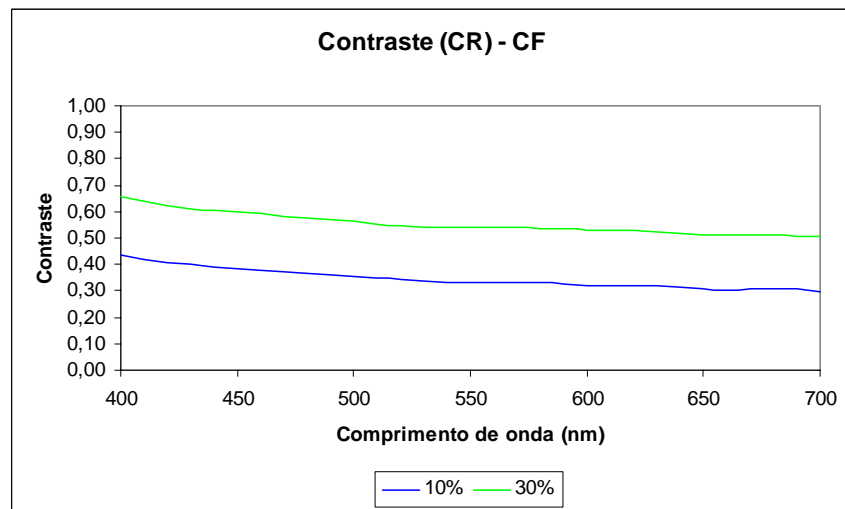
## Talco TF - Dambell



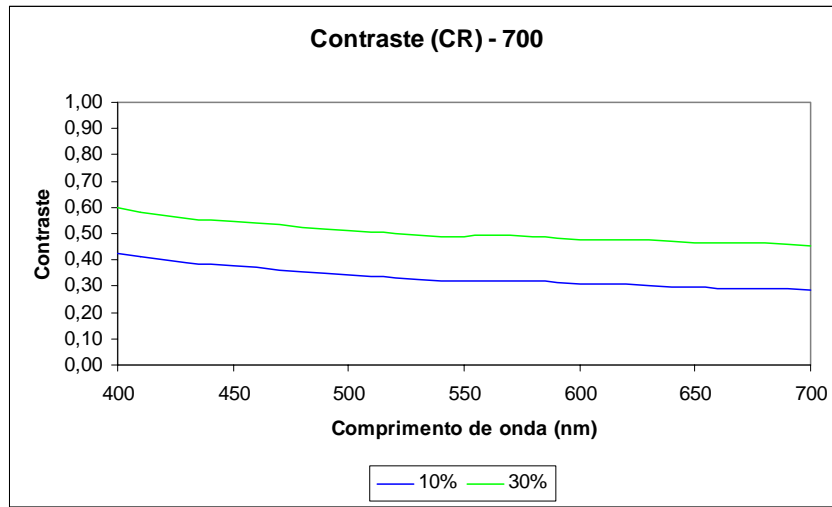
## Dolomita (G) - Dambell



## F (dolomita) - Dambell

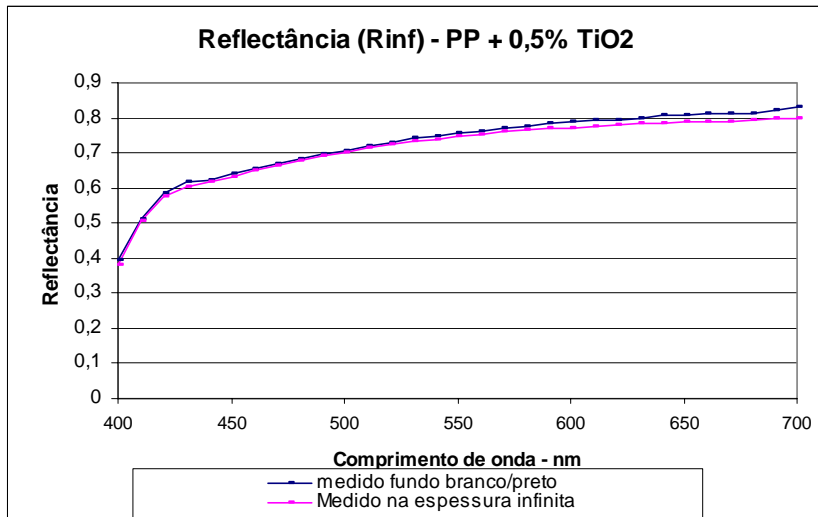


## Carbonato 700 - Dambell

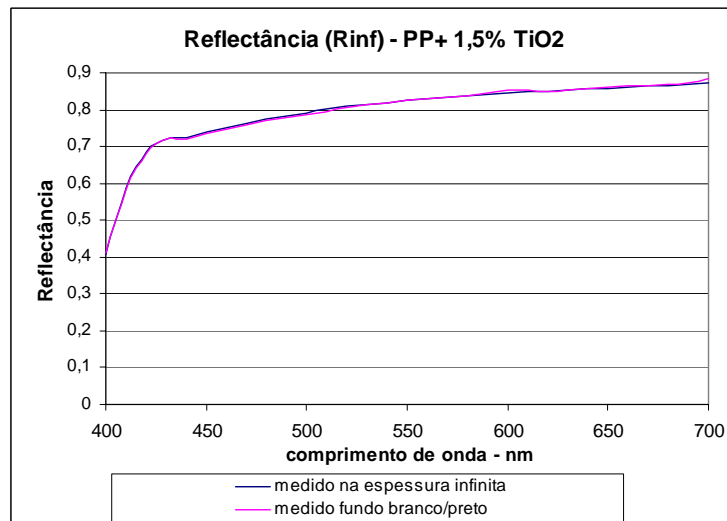


## **Anexo 06**

**$R_{\infty}$  do  $\text{TiO}_2$**



**Figura a** – Comparação entre  $R_{\infty}$ , para 0,5% de  $TiO_2$ , calculado e o medido sobre um filme de espessura infinita. O espectro medido é referente à média de três medições.



**Figura b** – Comparação entre  $R_{\infty}$ , para 1,5% de  $TiO_2$ , calculado e o medido sobre um filme de espessura infinita. O espectro medido é referente à média de três medições.

## **Anexo 07**

### **Curvas da análise DMTA**

## A. Compósitos com Calcários

### A.1 Calcários M10, 700, G e F em polímero H503

#### A.1.1 Módulo de elasticidade dissipativo - $E''$

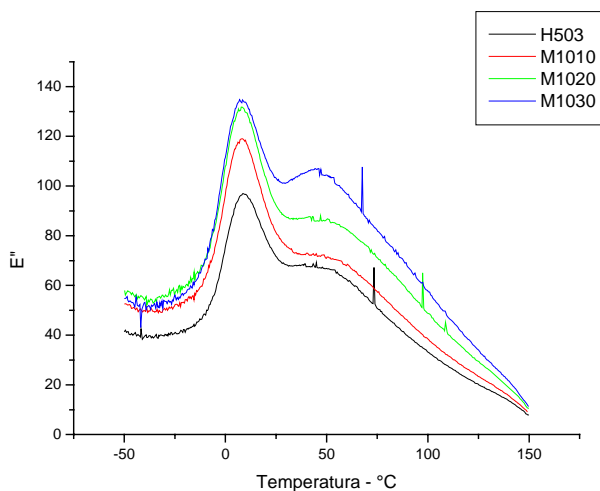


Figura A - Módulo elástico dissipativo em função da temperatura de compósitos com calcário calcítico M10 em PP em 0, 10(M1010), 20(M1020) e 30%(M1030).

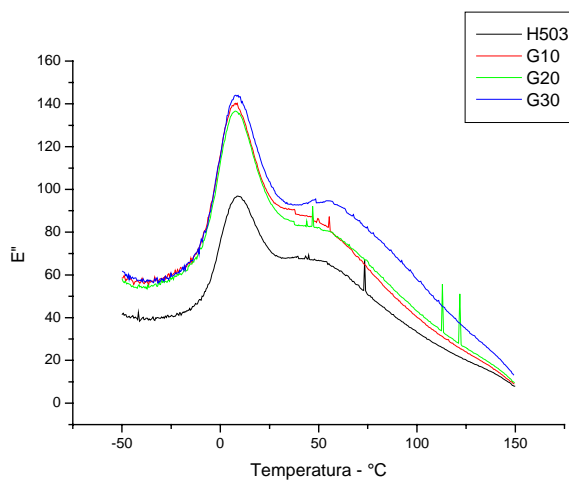


Figura B - Módulo elástico dissipativo em função da temperatura de compósitos com calcário dolomítico G em PP em 0, 10(G10), 20(G20) e 30%(G30).

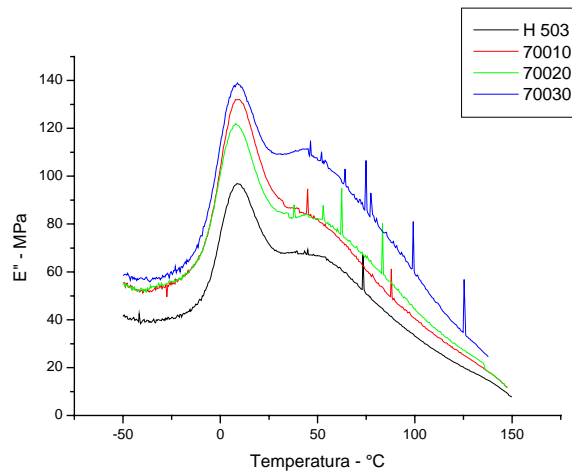


Figura C - Módulo elástico dissipativo em função da temperatura de compósitos com calcário calcítico 700 em PP em 0, 10(70010), 20(70020)e 30%(70030).

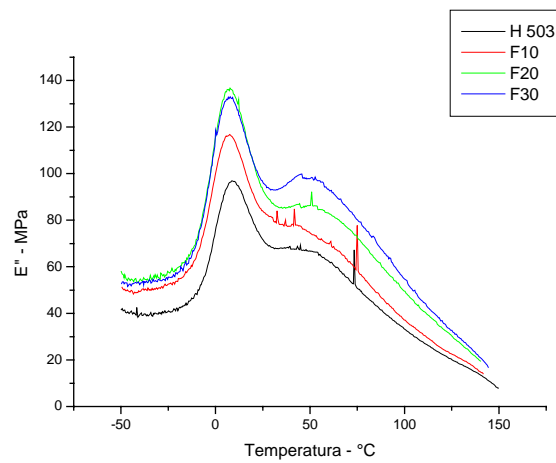


Figura D - Módulo elástico dissipativo em função da temperatura de compósitos com calcário dolomítico F em PP em 0, 10(F10), 20(F20)e 30%(F30).



### A.1.2 Módulo de elasticidade conservativo - $E'$

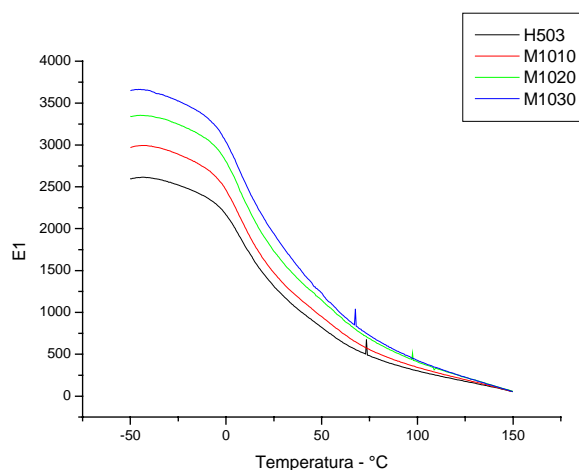


Figura E - Módulo elástico conservativo em função da temperatura de compósitos com calcário calcítico M10 em PP em 0, 10(M1010), 20(M1020) e 30% (M1030).

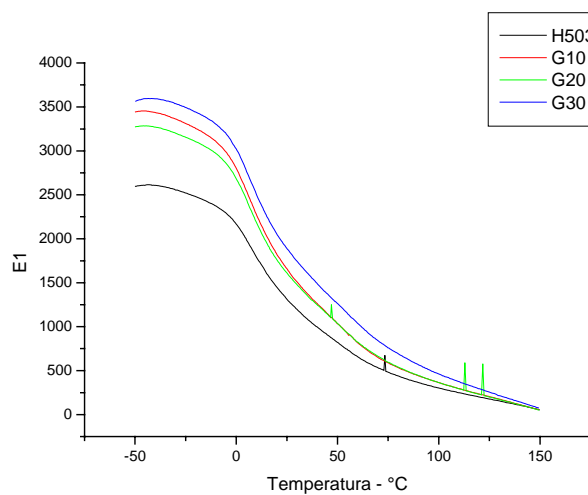


Figura F - Módulo elástico conservativo em função da temperatura de compósitos com calcário dolomítico G em PP em 0, 10(G10), 20(G20) e 30% (G30).

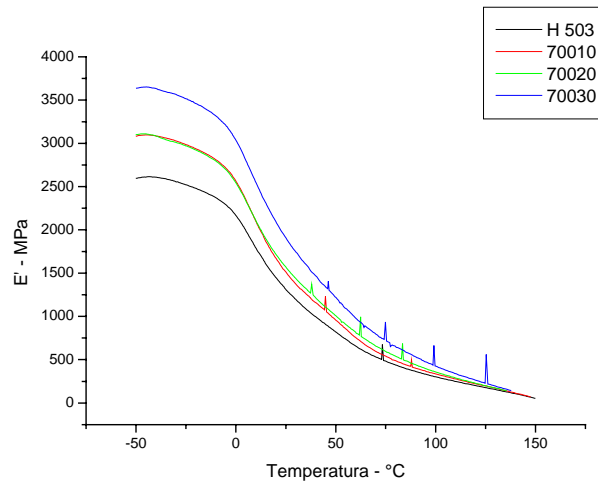


Figura G - Módulo elástico conservativo em função da temperatura de compósitos com calcário calcítico 700 em PP em 0, 10(70010), 20(70020) e 30%(70030).

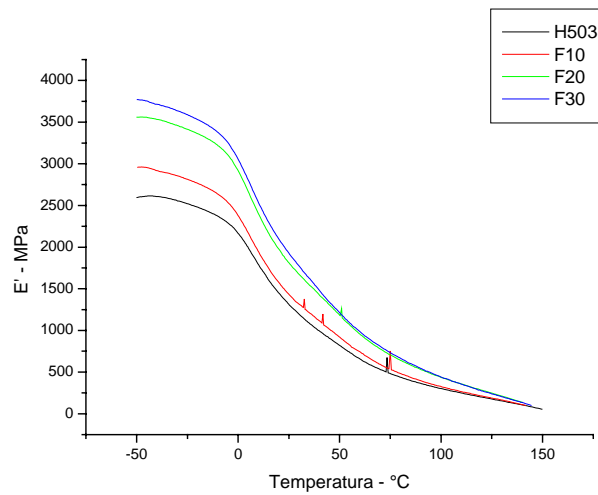


Figura H - Módulo elástico conservativo em função da temperatura de compósitos com calcário dolomítico F em PP em 0, 10(F10), 20(F20) e 30%(F30).

### A.1. 3 Tan Delta

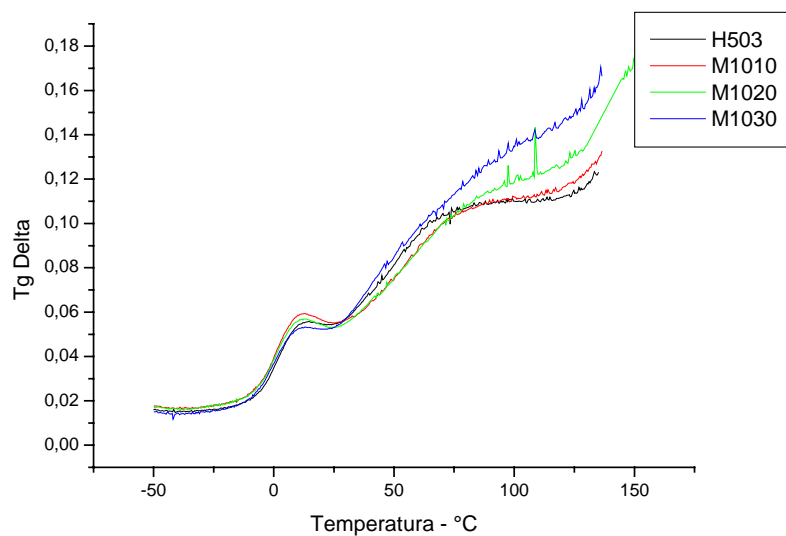


Figura I - Tan delta em função da temperatura de compósitos com calcário calcítico M10 em PP em 0, 10(M1010), 20(M1020)e 30%(M1030).

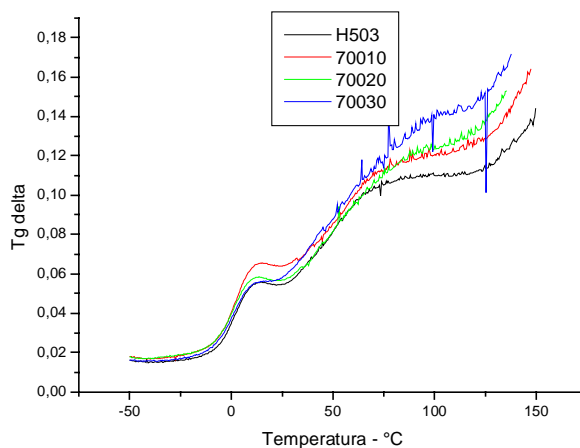


Figura J - Tan delta em função da temperatura de compósitos com calcário calcítico 700 em PP em 0, 10(70010), 20(70020)e 30%(70030).

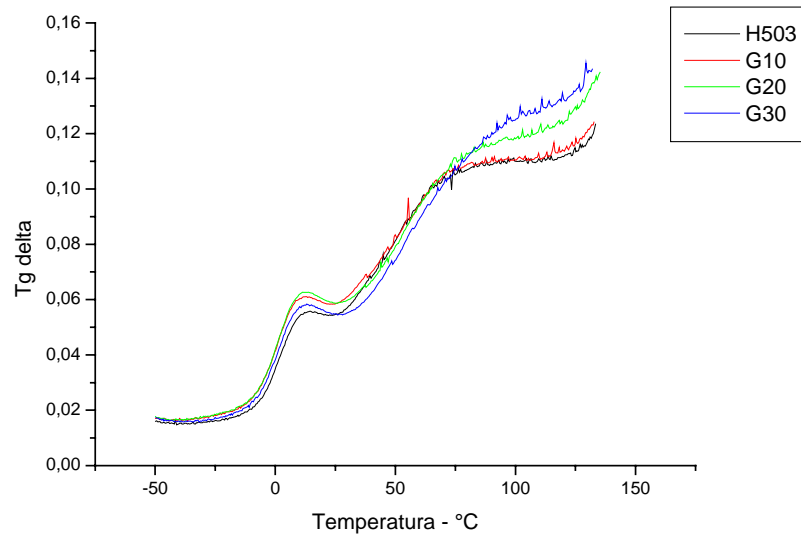


Figura L - Tan delta em função da temperatura de compósitos com calcário dolomítico G em PP em 0, 10(G10), 20(G20)e 30%(G30).

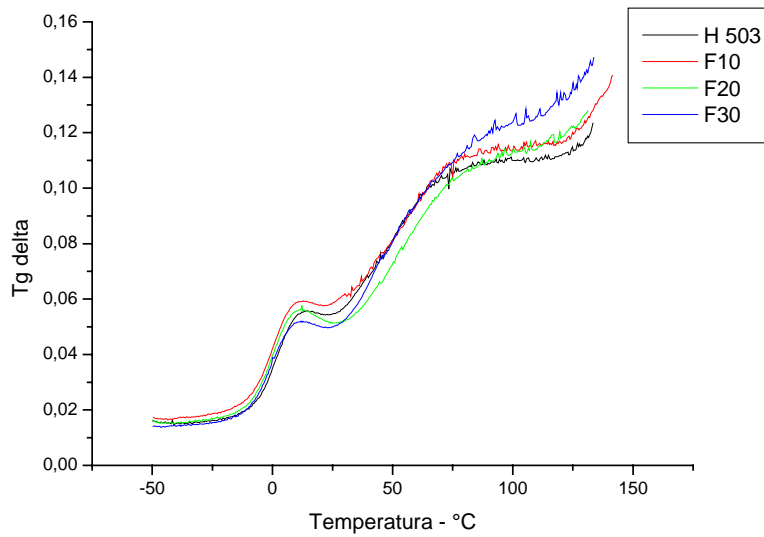


Figura M - Tan delta em função da temperatura de compósitos com calcário dolomítico F em PP em 0, 10(F10), 20(F20)e 30%(F30).

## **Anexo 08**

**Curvas da análise DMTA de corpos de prova na forma de filmes**

Foram produzidos compósitos com talco TG e com caulins na forma de filmes para estudar principalmente o comportamento ótico desses compósitos. Porém, nestes corpos de prova foram também avaliadas as propriedades térmicas, mecânicas e dinâmico-mecânicas. As figuras G, H e I trazem os resultados da análise por DMTA dos filmes com talco TG. Salienta-se que a produção de filmes não se deu por extrusão/injeção como os corpo de prova Dambell, mas sim por mistura em misturador Haake e posterior prensagem a quente. Observou-se um comportamento semelhante aos corpos de prova Dambell em relação aos módulos de elasticidade conservativo e dissipativo. Como nos corpos de prova injetados houve aumento do módulo  $E'$  e  $E''$  com o aumento do percentual de carga mineral. Salienta-se que deve ser observado, principalmente, neste ensaio os valores relativos de  $E'$ ,  $E''$  ou Tan delta, já que a análise DMTA é muito sensível à geometria do corpo de prova.

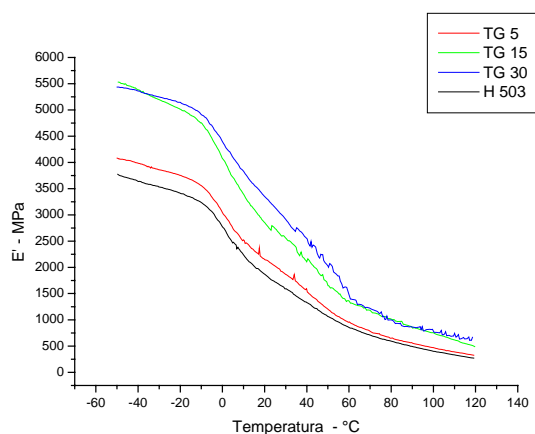


Figura G - Módulo elástico conservativo em função da temperatura de compósitos com talco TG em PP em 0,5,15 e 30%.

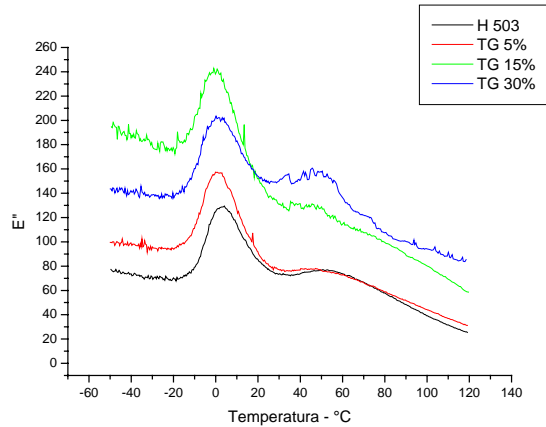


Figura H - Módulo elástico dissipativo em função da temperatura de compósitos com talco TG em PP em 0,5,15 e 30%.

Não foi observado um efeito tão significativo de aumentar a tan delta com o aumento do percentual de talco TG em corpos de prova na forma de filmes como foi visto em corpos de prova Dambell. A Figura I traz os dados de tan delta para os filmes com talco TG.

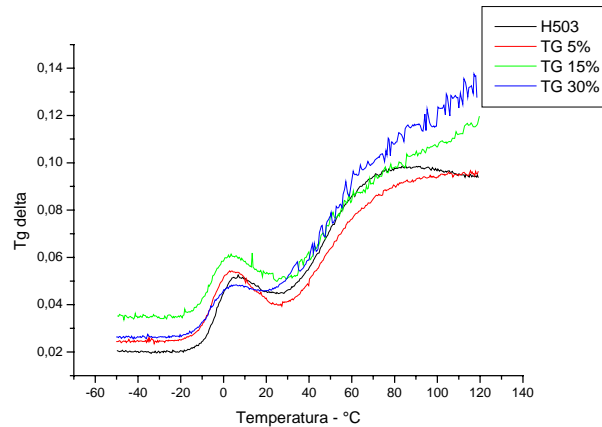


Figura I - Tangente de  $\delta$  em função da temperatura de compósitos com talco TG para 0,5,15 e 30%.

Acredita-se que a diferença entre os dados obtidos com filmes, em relação a Tg, tenham ocorrido devido às condições de mistura e à taxa de resfriamento serem distintas entre o misturador Haake e a extrusora de duplo parafuso. A extrusora provoca maiores tensões de cisalhamento no material, o que melhora a homogeneização do compósito. Além disso, foi um

importante fator diferenciador o fato de o ensaio DMTA feito com corpos de prova dambell ter sido carregados em flexão e os corpos de prova na forma de filmes terem sido carregados em tração. Outro fator de importância significativa é o fato de que a injeção de corpos de prova tem taxa de resfriamento controlada, mas por outro lado, a produção de filmes o resfriamento se dá ao ar.

A seguir estão os resultados da análise DMTA de corpos de prova na forma de filmes de compósitos de polipropileno com caolins. Não foi observado nenhum comportamento diferenciado para esse grupo de materiais. As figuras de J a S trazem esses resultados.

### Compósitos com Caolim SD:

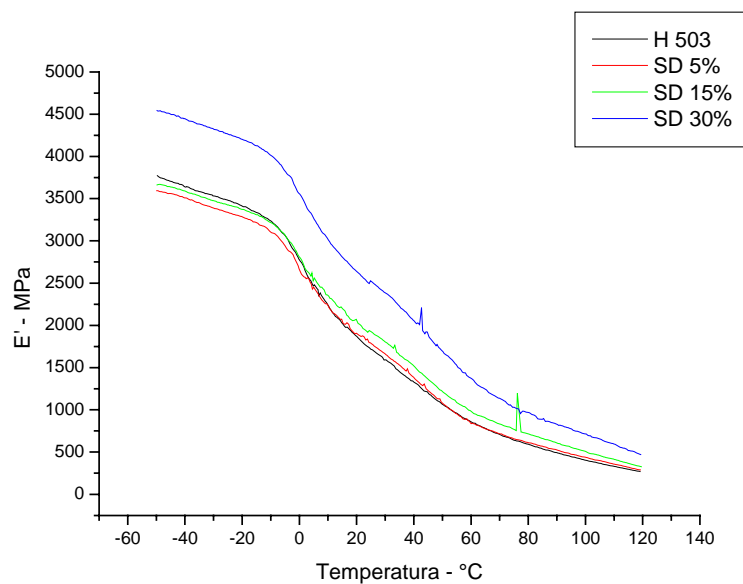


Figura J - Módulo elástico conservativo em função da temperatura de compósitos com Caolim SD em PP em 0,5,15 e 30%.



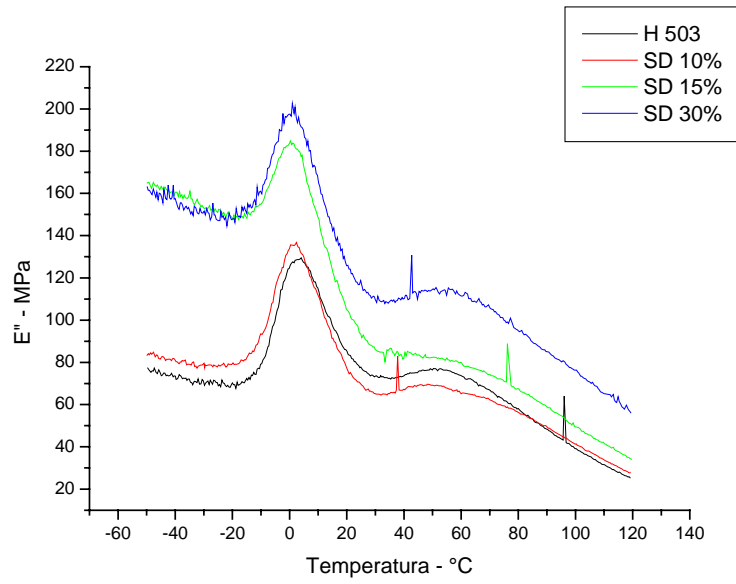


Figura L - Módulo elástico dissipativo em função da temperatura de compósitos com caolim SD em PP em 0, 5, 15 e 30%.

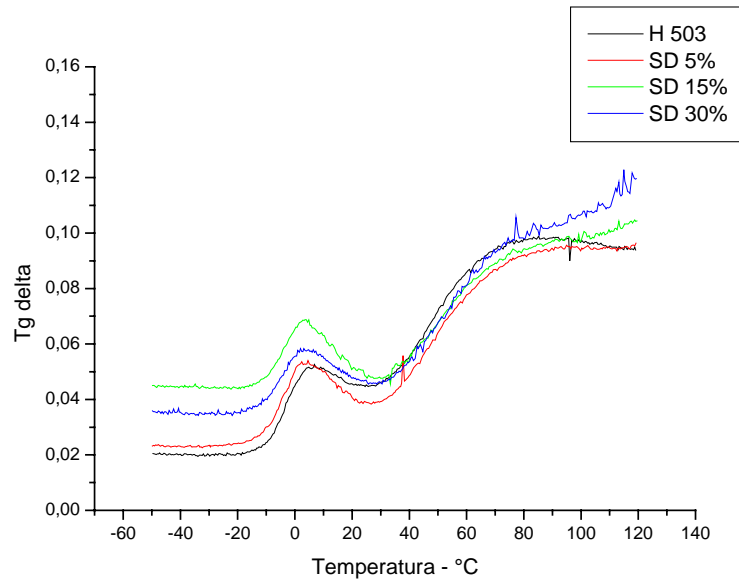


Figura M - Tangente de  $\delta$  em função da temperatura de compósitos com caolim SD para 0, 5, 15 e 30%.

## Compósitos com Caolim SD tratado com poliacrilato de sódio:

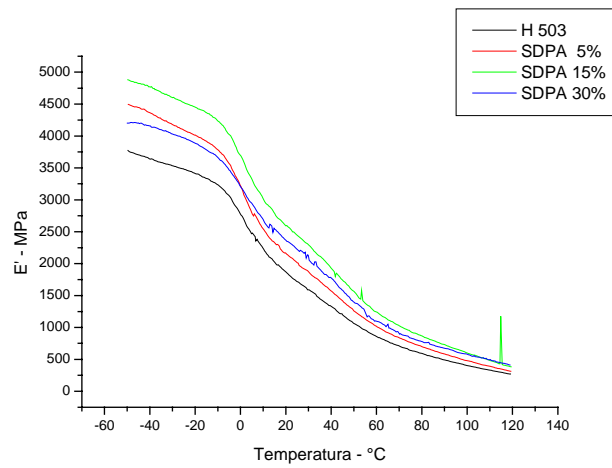


Figura N - Módulo elástico conservativo em função da temperatura de compósitos com caolim SD com poliacrilato em PP a 0, 5, 15 e 30%.

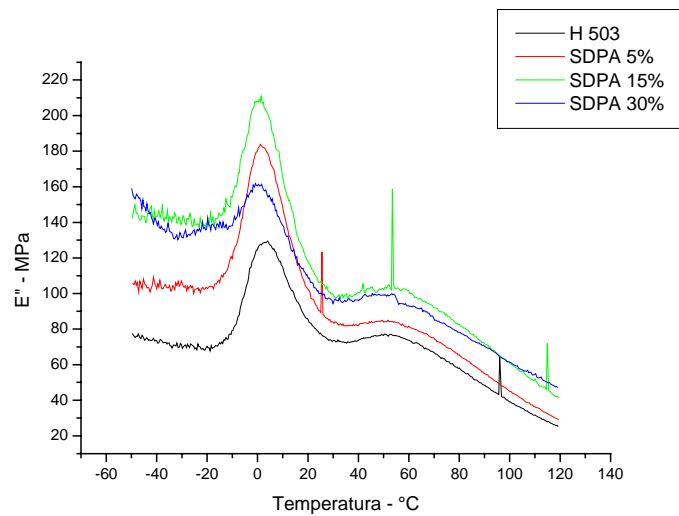


Figura O - Módulo elástico dissipativo em função da temperatura de compósitos com caolim SD com poliacrilato em PP em 0, 5, 15 e 30%.

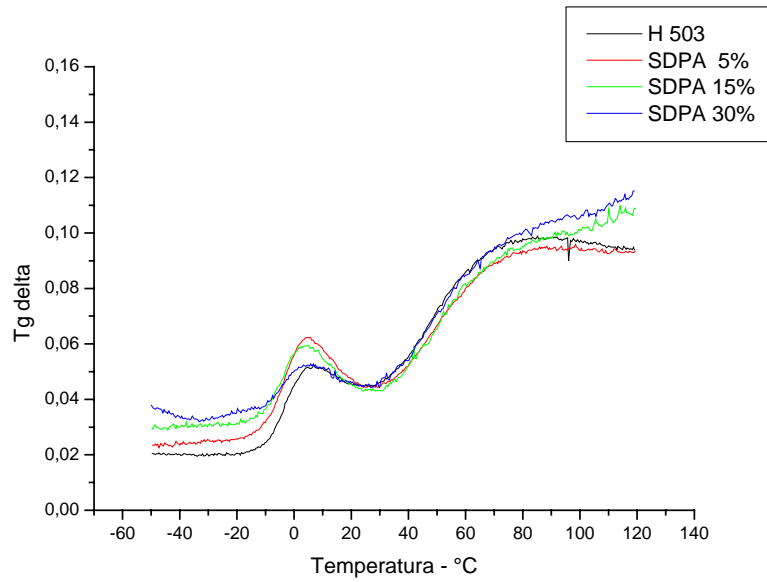


Figura P - Tangente de  $\delta$  em função da temperatura de compósitos com caolim SD com poliacrilato a 0, 5, 15 e 30%.

**Compósitos com Caolim PT:**

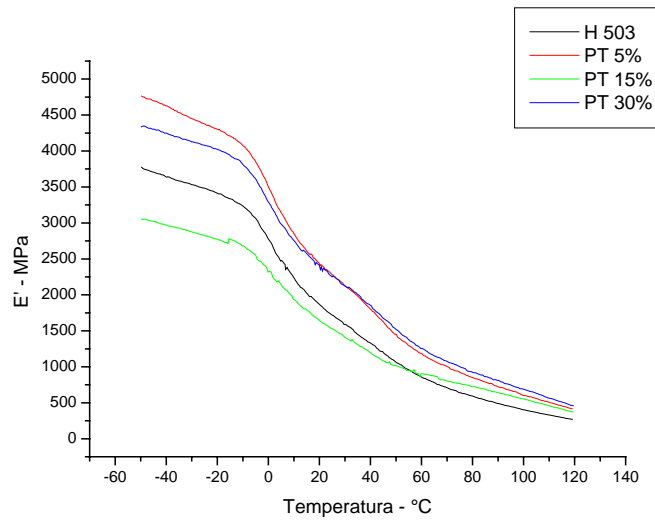


Figura Q - Módulo elástico conservativo em função da temperatura de compósitos com caolim PT em PP em 0, 5, 15 e 30%.

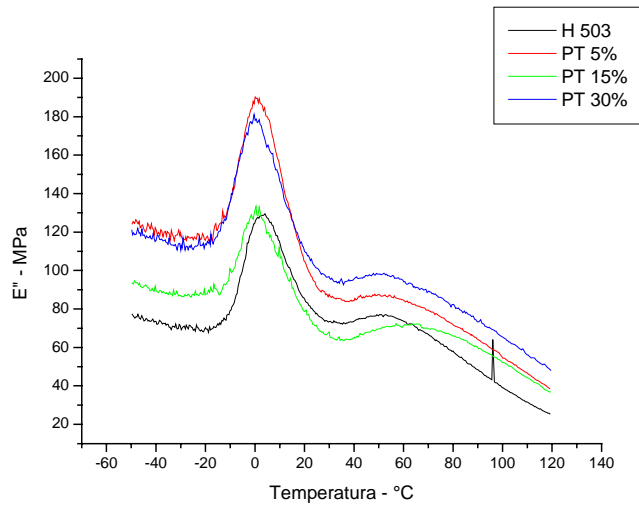


Figura R - Módulo elástico dissipativo em função da temperatura de compósitos com caolim PT em PP em 0, 5, 15 e 30%.

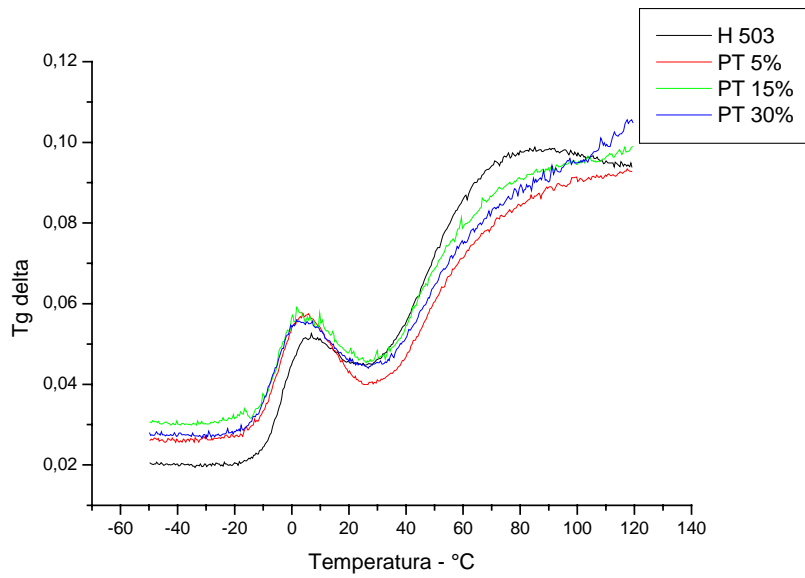


Figura S - Tangente de  $\delta$  em função da temperatura de compósitos com caolim PT para 0, 5, 15 e 30%.