

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS, TÉRMICAS E DE  
TRANSPORTE DO COMPÓSITO COM CARBONATO DE CÁLCIO NANO E  
MICROPARTICULADO EM POLIPROPILENO**

**Juliano Martins Barbosa**

**São Carlos**

**2011**



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS, TÉRMICAS E DE  
TRANSPORTE DO COMPÓSITO COM CARBONATO DE CÁLCIO NANO E  
MICROPARTICULADO EM POLIPROPILENO**

**Juliano Martins Barbosa**

**Dissertação apresentada ao  
Programa de Pós-Graduação em  
Ciência e Engenharia de Materiais  
como requisito parcial à obtenção do  
título de MESTRE EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS.**

**Orientador: Dr. Adhemar Colla Ruvolo Filho**

**São Carlos**

**2011**

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da  
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

B238ep      Barbosa, Juliano Martins.  
Estudo das propriedades mecânicas, térmicas e de transporte do compósito com carbonato de cálcio nano e microparticulado em polipropileno / Juliano Martins Barbosa. -- São Carlos : UFSCar, 2011.  
154 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2011.

1. Polímeros. 2. Polipropileno. 3. Carbonato de cálcio. 4. Nanocompósitos. 5. Nanopartículas. 6. Carga mineral. I. Título.

CDD: 620.192 (20<sup>a</sup>)





*Mais importante que o  
Destino é a Jornada.  
Provérbio Chinês*





## **DEDICATÓRIA**

Aos meus pais Fernando e Cidinha e meus irmão Rodrigo e Michel pelo apoio e incentivo.

A minha querida noiva Carolina pelo apoio e paciência em todos os momentos pois, sem este incentivo não teria conseguido concluir este trabalho.

## **VITAE DO CANDIDATO**

Engenheiro de Materiais pela Universidade Mackenzie (2005)

Bacharel em Química pela Universidade Mackenzie (2001)

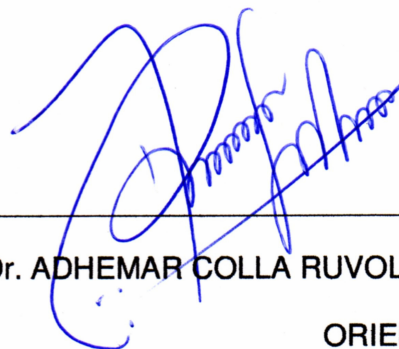


MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE

**JULIANO MARTINS BARBOSA**

APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 04 DE MARÇO DE 2011.

BANCA EXAMINADORA:



---

Prof. Dr. ADHEMAR COLLA RUVOLO FILHO

ORIENTADOR

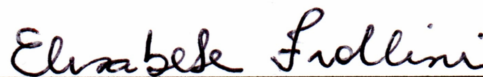
PPG-CEM / DEMa / UFSCar



---

Prof. Dr. LUIS ANTONIO PESSAN

PPG-CEM / DEMa / UFSCar



---

Prof.ª. Dr.ª ELISABETE FROLLINI

IQSC / USP



## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente a Deus, criador do mundo em que vivemos, que me concede força, equilíbrio e discernimento necessários em tudo o que vivencio;

Aos meus pais, Fernando e Cidinha, os principais responsáveis pelos meus valores, por ensinarem a ser o homem que sou e por sempre estarem ao meu lado e aos meus irmãos Rodrigo e Michel pelo apoio e incentivo em todos momentos;

A Carolina Suhr, mulher de valor inestimável, companheira de tantos momentos, por me dar equilíbrio e compreender minha dedicação a esse trabalho e também sua família, Maria Antonia, Oscar e Arthur pelo apoio.

A Profº Drº Adhemar Collá Rúvolo Filho pela orientação e ensinamentos transmitidos.

A Luciana Panza e Ana Rita Morales por me indicarem os primeiros caminhos que me proporcionaram chegar até esse momento.

Aos meus tios Ângelo e Maria e aos primos Marcelo e Márcia Perruci por me acolherem em sua casa sempre que vou a São Carlos.

A empresa Cromex SA por fornecer materiais e permitir o uso de equipamentos para realização dos experimentos.

A minha gerente Selma Jaconis pelo apoio e incentivo e a toda equipe de Desenvolvimento da Cromex, em especial, Anthony, Fábio Batista, Diogo Toledo, Rafael Canhete e Rafael Cardoso pela ajuda e pelas experiências trocas.

Ao pessoal do grupo de Processamento e Propriedades de Polímeros do IQ da UFSCAR, principalmente ao Daniel Komatsu e a Harumi Otaguro pelo imenso apoio na execução dos ensaios de permeação.

A todos os professores e funcionários do DEMa.



## RESUMO

Neste trabalho foram determinadas e comparadas às propriedades mecânicas, térmicas e de barreira dos compósitos de polipropileno contendo carbonatos de cálcio microparticulado e nanoparticulado. Para a preparação dos compósitos a carga foi incorporada ao polipropileno homopolímero, com auxílio do compatibilizante de polipropileno enxertado com anidrido maleico, em extrusora dupla-rosca, gerando concentrados de carbonato de cálcio. Posteriormente, diluídos em polipropileno homopolímero, em diferentes condições de processamento e em quatro concentrações diferentes. Baseando-se nos resultados dos ensaios mecânicos, a condição que gerou o melhor resultado foi com 500rpm de rotação de rosca e 10kg/h de vazão da extrusora. Os demais ensaios mecânicos, térmicos e de barreira foram executados nas amostras preparadas nestas condições de processamento e deste ponto em diante, avaliou-se a influência da concentração da carga nos resultados dos ensaios, bem como o tamanho da partícula. Nesta condição, a Resistência ao Impacto do nanoparticulado aumentou de 4,60 KJ/m<sup>2</sup> para 4,96 KJ/m<sup>2</sup> na concentração de 7,87% de CaCO<sub>3</sub>. Já para a Resistência à Tração na força máxima, somente 0,48% de CaCO<sub>3</sub> nanoparticulado passou de 32,8 MPa para 35,2 MPa. No HDT o ganho foi de 12°C com relação ao PP homopolímero e o de 2,9°C sobre o compósito microparticulado. A adição de CaCO<sub>3</sub> reduziu o OOT à medida que sua concentração aumentou e na inflamabilidade, o composto nanoparticulado apresentou leve redução na velocidade de queima com relação ao PP homopolímero. Quanto à propriedade de permeabilidade ao vapor d'água, o composto microparticulado se manteve estável para todas as concentrações, contudo, quanto à permeabilidade ao oxigênio. Já no nanoparticulado, podemos destacar o composto com 0,48% que gerou uma redução para 52% do valor encontrado para o PP homopolímero, contudo não apresentou bons resultados com o oxigênio. Comparando-se os resultados encontrados pode-se concluir que o compósito nanoparticulado possui propriedades interessantes e superiores ao microparticulado, dependendo de sua concentração.





**STUDY OF MECHANICAL, THERMAL AND TRANSPORT PROPERTIES OF  
COMPOUND WITH NANOPARTICULATE AND MICROPARTICULATE  
CALCIUM CARBONATE IN POLYPROPYLENE**

**ABSTRACT**

In this work were determined and compared to mechanical, thermal and barrier of the polypropylene composites containing microparticulate and microparticulate calcium carbonate. To prepare the composites, the filler was incorporated into the homopolymer PP, with the aid of the compatibilizer PP grafted with maleic anhydride in a twin-screw extruder, producing concentrates of calcium carbonate. Were subsequently diluted in PP, in different conditions and at four different concentrations. Based on the results of mechanical tests, the condition that generated the best result was obtained with screw speed of 500rpm and 10kg/h flow of the extruder. The other mechanical, thermal and barrier were performed on samples prepared in these processing conditions and from this point forward, we evaluated the influence of the concentration of filler on the test results, as well as the particle size. In this condition, the impact resistance of nanoparticulate increased from 4.60 to 4.96 KJ/m<sup>2</sup> concentration of 7.87% of CaCO<sub>3</sub>. As for the Tensile strength, only 0.48% of nanoparticulate CaCO<sub>3</sub> increased from 32.8 MPa to 35.2 MPa. HDT in the gain was 12°C with respect to the homopolymer PP and a 2.9 °C on the microparticulate composite. The addition of CaCO<sub>3</sub> OOT reduced as its concentration increased and the flammability, the nanoparticulate compound showed a slight reduction in burning rate with respect to the PP. Regarding ownership of permeability to water vapor, the microparticle behave remained stable for all concentrations, however, as the oxygen permeability, we can highlight the compound with 1.51%. In the nanoparticles, we can highlight the compound with which generated a 0.48% reduction to 52% of the value found for the PP, but did not produce good results with oxygen. Comparing the results we can conclude that the composite nanoparticulate has interesting properties and superior to the microparticle, depending on its concentration.



## PUBLICAÇÕES

BARBOSA, J. M.; RUVOLLO FILHO, A; **Estudo das Propriedades Mecânicas do nanocompósito e microcompósito de carbonato de cálcio em polipropileno.** In: 10° CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS (CBPol), Anais, Foz do Iguaçu-SP, 2009;

BARBOSA, J. M.; RUVOLLO FILHO, A; **Estudo das Propriedades Mecânicas do compósito com carbonato de cálcio nano e microparticulado em polipropileno.** In: 19° CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIAS DOS MATERIAIS (CBECiMat), Anais, Campos do Jordão - SP, 2010.



## SUMÁRIO

BANCA EXAMINADORA .....	i
AGRADECIMENTOS .....	iii
RESUMO .....	v
ABSTRACT .....	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO .....	xi
ÍNDICE DE FIGURAS .....	xvi
ÍNDICE DE TABELAS.....	xxi
SIMBOLOS E ABREVIACÕES .....	xxiii
1. INTRODUÇÃO .....	1
1.1. Considerações Gerais .....	1
1.2. Objetivos .....	3
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	5
2.1. Polipropileno.....	5
2.2. Cargas Minerais .....	10
2.2.1. Expectativas da Utilização de Cargas .....	11
2.2.2. Propriedades Típicas das Cargas .....	14
2.2.3. Mercado e Tendências.....	15
2.3. Carbonato de Cálcio.....	16
2.3.1. Classificação do carbonato de cálcio .....	18
2.3.2. Tratamento superficial do carbonato de cálcio .....	20
2.3.3. Principais características do carbonato de cálcio.....	20
2.4. Carbonato de cálcio nano particulado .....	21

2.5.	Nanocompósitos polimérico.....	24
2.5.1.	Fabricação de nanocompósitos PP/CaCO <sub>3</sub> .....	25
2.6.	Comportamento Mecânico dos Compósitos Particulados.....	26
2.6.1.	Modelamento do módulo de elasticidade.....	27
2.6.2.	A Lei das misturas .....	29
2.6.3.	Evolução dos modelos do módulo de elasticidade .....	32
2.6.4.	Modelamento da resistência à tração .....	35
2.7.	Aplicações .....	41
3.	REVISÃO DA LITERATURA .....	43
4.	MATERIAIS E METÓDOS.....	53
4.1.	Desenvolvimento do Trabalho .....	53
4.2.	Materiais .....	53
4.2.1.	Carbonato de Cálcio Nano particulado .....	53
4.2.2.	Carbonato de Cálcio Micro particulado .....	54
4.2.3.	Polipropileno Enxertado com Anidrido Maleico.....	54
4.2.4.	Polipropileno homopolímero .....	55
4.3.	Métodos .....	55
4.3.1.	Delineamento.....	55
4.3.2.	Preparação dos Concentrados .....	57
4.3.3.	Preparação dos Compósitos.....	58
4.4.	Caracterização.....	61
4.4.1.	Caracterização das matérias-primas .....	61
4.4.1.1.	Caracterização do carbonato de cálcio .....	61
4.4.1.1.1.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	61
4.4.1.1.2.	Difração de Raios-X .....	64

4.4.1.1.3. Área Superficial Específica (BET) .....	64
4.4.1.2. Caracterização do polipropileno homopolímero .....	66
4.4.1.2.1. Índice de Fluidez .....	67
4.4.1.2.2. Espectrofotometria na Região do Infravermelho (FT-IR) .....	68
4.4.1.3. Caracterização do polipropileno enxertado (PP-g-MA) .....	69
4.4.1.3.1. Índice de Fluidez .....	69
4.4.1.3.2. Espectrofotometria na Região do Infravermelho (FT-IR) .....	69
4.4.2. Caracterização do concentrado .....	71
4.4.2.1. Determinação do teor de cinzas .....	71
4.4.2.2. Difração de Raios-X .....	71
4.4.3. Caracterização do Compósito .....	71
4.4.3.1. Propriedades Mecânicas .....	72
4.4.3.1.1. Tração .....	72
4.4.3.1.2. Volume de Ativação .....	73
4.4.3.1.3. Impacto .....	74
4.4.3.1.4. HDT .....	74
4.4.3.2. Propriedades Térmicas .....	75
4.4.3.2.1. <i>Onset Oxidation Temperature</i> (OOT) .....	75
4.4.3.2.2. Inflamabilidade .....	75
4.4.3.3. Propriedades de Barreira .....	76
4.4.3.3.1. Preparação dos corpos-de-prova para o ensaio de barreira .....	77
4.4.3.3.2. Propriedades de Barreira ao Vapor d'água .....	78
4.4.3.3.3. Propriedades de Barreira ao Oxigênio .....	82
5. RESULTADOS e DISCUSSÕES .....	85
5.1. Matérias-primas .....	85

5.1.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	85
5.1.2. Difração de Raios-X.....	90
5.1.3. Área Superficial Específica (BET).....	91
5.1.4. Índice de Fluidez.....	91
5.1.5. Espectroscopia na Região do Infravermelho (FT-IR).....	92
5.2. Concentrados .....	96
5.2.1. Determinação do teor de cinzas .....	96
5.2.2. Difração de Raios-X.....	97
5.3. Compósitos .....	105
5.3.1. Determinação do teor de cinzas .....	105
5.3.2. Propriedades Mecânicas .....	106
5.3.2.1. Propriedade de Impacto .....	106
5.3.2.2. Propriedades sob Tração .....	109
5.3.2.3. Volume de Ativação.....	114
5.3.2.4. Previsão do Módulo de Young.....	117
5.3.2.5. HDT .....	118
5.3.2.6. Difração de Raios-X .....	119
5.4. Propriedades Térmicas.....	127
5.4.1. OOT .....	127
5.4.2. Inflamabilidade.....	134
5.5. Propriedades de Barreira.....	136
5.5.1. Propriedades de Barreira ao Vapor d'água .....	136
5.5.2. Propriedades de Barreira ao Oxigênio.....	138
5.5.3. Propriedades de Barreira ao Vapor d'água versus Oxigênio.....	141
5.6. Resumo Global dos Resultados .....	143



6.	CONCLUSÃO .....	145
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	147
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	149

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 – Representação da polimerização do polipropileno .....	5
Figura 2.2 – Taticidade do PP .....	6
Figura 2.3 – Estrutura química do polipropileno funcionalizado .....	10
Figura 2.4 – Forma da partícula de algumas cargas minerais.....	14
Figura 2.5 – Representação da estrutura cristalina do carbonato de cálcio .....	17
Figura 2.6 – Obtenção do carbonato de cálcio precipitado .....	19
Figura 2.7 – Processo HGRP para produção de carbonato de cálcio nano particulado .....	22
Figura 2.8 – Distribuição do tamanho de partícula (a) HGRP (b) Convencional .....	23
Figura 2.9 – Sistema com isodeformação .....	29
Figura 2.10 – Sistema com isotensão .....	29
Figura 2.11 - Efeito do tamanho de partícula sobre a resistência à tração do compósito: (○) 0,01µm (Δ) 0,08 µm (□)3,3 µm (▽) 58,0 µm.....	37
Figura 2.12 – Comparação entre os modelos para previsão do módulo elástico .....	40
Figura 2.13 – Modelo semi-empírico de Nicolais e Narkis para diferentes parâmetros .....	40
Figura 2.14 – Comparação entre os parâmetros B do modelo de Pukanszky..	40
Figura 4.1 – Metodologia para identificação das amostras .....	56
Figura 4.2 – Ilustração do perfil da rosca utilizada no processamento .....	58
Figura 4.3 – Representação esquemática dos componentes do MEV .....	63
Figura 4.4– Fixação do corpo-de-prova segundo a UL94 .....	76
Figura 4.5 – Esquema de funcionamento da termoprensa.....	77
Figura 4.6 – Copo Payne para a determinação da barreira ao vapor d'água...	78

Figura 4.7 – Representação teórica da variação de massa em função do tempo .....	79
Figura 4.8 – Representação típica de uma curva gerada pelo ensaio de permeação a vapor d'água .....	80
Figura 4.9 – Representação esquemática do funcionamento da câmara do equipamento Ox-Tran. ....	83
Figura 5.1– Microscopia do CaCO <sub>3</sub> microparticulado – Aumento de 30.000x...	85
Figura 5.2– Microscopia do CaCO <sub>3</sub> microparticulado – 68.450x.....	86
Figura 5.3 – Distribuição de tamanho de partícula do CaCO <sub>3</sub> microparticulado .....	87
Figura 5.4– Microscopia do carbonato de cálcio nanoparticulado – 75.790x....	87
Figura 5.5– Microscopia do carbonato de cálcio nanoparticulado – 179.000x..	88
Figura 5.6 – Distribuição de tamanho de partícula do CaCO <sub>3</sub> nanoparticulado	89
Figura 5.7 – Difratoograma dos carbonatos de cálcio .....	90
Figura 5.8 – Espectro de infravermelho do PP homopolímero e do PP-g-MA ..	92
Figura 5.9 – Curva de calibração do teor de DSA.....	94
Figura 5.10 – Espectro de absorbância no infravermelho para o PP-g-MA .....	95
Figura 5.11 – Difratoograma dos concentrados de carbonato de cálcio microparticulado.....	97
Figura 5.12 – Difratoograma dos concentrados de carbonato de cálcio nanoparticulado.....	98
Figura 5.13 – Difratoogramas do concentrado M_250_10 – com halo amorfo (a) e sem halo amorfo (b) .....	99
Figura 5.14 – Difratoogramas do concentrado M_250_15 – com halo amorfo (c) e sem halo amorfo (d) .....	99
Figura 5.15 – Difratoogramas do concentrado M_500_10 – com halo amorfo (e) e sem halo amorfo (f) .....	100

Figura 5.16 – Difratoogramas do concentrado M_500_15 – com halo amorfo (g) e sem halo amorfo (h) .....	100
Figura 5.17 – Difratoogramas do concentrado N_250_10 – com halo amorfo (i) e sem halo amorfo (j).....	101
Figura 5.18 – Difratoogramas do concentrado N_250_15 – com halo amorfo (l) e sem halo amorfo (m) .....	101
Figura 5.19 – Difratoogramas do concentrado N_500_10 – com halo amorfo (n) e sem halo amorfo (o) .....	102
Figura 5.20 – Difratoogramas do concentrado N_500_15 – com halo amorfo (p) e sem halo amorfo (q) .....	102
Figura 5.21 – Difratoogramas do PP homopolímero – com halo amorfo (r) e sem halo amorfo (s) .....	103
Figura 5.22 – Resistência ao Impacto – 250rpm e 10kg/h x 250rpm e 15kg/h	107
Figura 5.23 – Resistência ao Impacto – 500rpm e 10kg/h x 500rpm e 15kg/h	108
Figura 5.24 – Resistência ao Impacto – Microparticulado x Nanoparticulado	108
Figura 5.25 – Módulo de Young – 250rpm e 10kg/h x 250rpm e 15kg/h .....	109
Figura 5.26 – Módulo de Young – 500rpm e 10kg/h x 500rpm e 15kg/h .....	110
Figura 5.27 – Módulo de Young – Microparticulado e Nanoparticulado .....	110
Figura 5.28 – Resistência à Tração na $F_{max}$ – 250rpm e 10kg/h x 250rpm e 15kg/h.....	111
Figura 5.29 – Resistência à Tração na $F_{max}$ – 500rpm e 10kg/h x 250rpm e 15kg/h.....	111
Figura 5.30 – Resistência à Tração na $F_{max}$ – Microparticulado x Nanoparticulado .....	112
Figura 5.31 – Deformação na $F_{max}$ – 250rpm e 10kg/h x 250rpm e 15kg/h....	113
Figura 5.32 – Deformação na $F_{max}$ – 500rpm e 10kg/h x 250rpm e 15kg/h....	113
Figura 5.33 – Deformação na $F_{max}$ – Microparticulado x Nanoparticulado .....	114

Figura 5.34 – Volume de ativação – Microparticulado x Nanoparticulado.....	116
Figura 5.35 – Previsão do Módulo de Young do compósito.....	117
Figura 5.36 – HDT para as amostras M_500_10 e N_500_10.....	118
Figura 5.37 – Difratoformas do composto B_500_10_0,00 – com halo amorfo (a) e sem halo amorfo (b).....	119
Figura 5.38 – Difratoformas do composto B_500_10_0,50 – com halo amorfo (c) e sem halo amorfo (d).....	119
Figura 5.39 – Difratoformas do composto B_500_10_1,50 – com halo amorfo (e) e sem halo amorfo (f).....	120
Figura 5.40 – Difratoformas do composto B_500_10_5,00 – com halo amorfo (g) e sem halo amorfo (h).....	120
Figura 5.41 – Difratoformas do composto B_500_10_10,00 – com halo amorfo (i) e sem halo amorfo (j).....	121
Figura 5.42 – Difratoformas do composto M_500_10_0,50 – com halo amorfo (a) e sem halo amorfo (b).....	121
Figura 5.43 – Difratoformas do composto M_500_10_1,50 – com halo amorfo (c) e sem halo amorfo (d).....	122
Figura 5.44 – Difratoformas do composto M_500_10_5,00 – com halo amorfo (e) e sem halo amorfo (f).....	122
Figura 5.45 – Difratoformas do composto M_500_10_10,00 – com halo amorfo (g) e sem halo amorfo (h).....	123
Figura 5.46 – Difratoformas do composto N_500_10_0,50 – com halo amorfo (a) e sem halo amorfo (b).....	123
Figura 5.47 – Difratoformas do composto N_500_10_1,50 – com halo amorfo (c) e sem halo amorfo (d).....	124
Figura 5.48 – Difratoformas do composto N_500_10_5,00 – com halo amorfo (e) e sem halo amorfo (f).....	124

Figura 5.49 – Difratoogramas do composto N_500_10_10,00 – com halo amorfo (g) e sem halo amorfo (h) .....	125
Figura 5.50 – Grau de cristalinidade dos compósitos em função do teor de carga .....	126
Figura 5.51 – OOT para o Compósito micro e nanoparticulado .....	128
Figura 5.52 – Inclinação da curva OOT para as amostras em Branco .....	130
Figura 5.53 – Inclinação da curva OOT para os compósitos microparticulados .....	131
Figura 5.54 – Inclinação da Curva OOT para os compósitos nanoparticulados .....	132
Figura 5.55 – Fluxo de calor por temperatura.....	133
Figura 5.56 – Velocidade de queima das amostras segundo UL94 - HB .....	135
Figura 5.57 – Permeabilidade ao vapor d'água para os compósitos.....	136
Figura 5.58 – Permeabilidade Relativa ao vapor d'água para os compósitos	138
Figura 5.59 – Permeabilidade ao Oxigênio para os compósitos.....	139
Figura 5.60 – Permeabilidade Relativa ao Oxigênio para os compósitos.....	140
Figura 5.61 – Correlação entre a Permeabilidade ao Vapor d'água e ao oxigênio para os compósitos .....	141

**ÍNDICE DE TABELAS**

Tabela 2.1 – Preço médio dos materiais .....	11
Tabela 2.2 - Identificação do carbonato de cálcio .....	17
Tabela 2.3 – Propriedades Características .....	17
Tabela 4.1 – Carbonato de cálcio nano particulado .....	53
Tabela 4.2 – Carbonato de cálcio micro particulado .....	54
Tabela 4.3 – Polipropileno Enxertado com Anidrido Maleico .....	54
Tabela 4.4 – Polipropileno Homopolímero .....	55
Tabela 4.5 – Delineamento de experimento .....	56
Tabela 4.6 – Formulação .....	57
Tabela 4.7 – Perfil de aquecimento da extrusora.....	57
Tabela 4.8 – Parâmetros da extrusora para diluição dos concentrados .....	58
Tabela 4.9 – Diluição dos Concentrados .....	59
Tabela 4.10 – Concentração de CaCO <sub>3</sub> nos compósitos .....	60
Tabela 4.11 – Identificação dos compósitos .....	60
Tabela 4.12 – Amostras em branco .....	61
Tabela 5.1 – BET dos carbonatos de cálcio.....	91
Tabela 5.2 – Dados das amostras padrão de PP + DSA .....	93
Tabela 5.3 – Cálculo do teor de anidrido maleico presente no PP-g-MA.....	95
Tabela 5.4 – Teor de inorgânicos dos concentrados .....	96
Tabela 5.5 – Grau de cristalinidade dos concentrados .....	103
Tabela 5.6 – Grau de cristalinidade do branco.....	103
Tabela 5.7 – Índice de processamento – correlação entre vazão e rotação ...	104
Tabela 5.8 – Teor de inorgânicos dos compósitos microparticulados.....	105
Tabela 5.9 – Teor de inorgânicos dos compósitos nanoparticulados.....	106

Tabela 5.10 – Resistência à tração $F_{max}$ – Branco .....	114
Tabela 5.11 – Resistência à tração $F_{max}$ – 250rpm e 10kg/h.....	115
Tabela 5.12 – Resistência à tração $F_{max}$ – 250rpm e 15kg/h.....	115
Tabela 5.13 – Resistência à tração $F_{max}$ – 500rpm e 10kg/h.....	115
Tabela 5.14 – Resistência à tração $F_{max}$ – 500rpm e 15kg/h.....	115
Tabela 5.15 – Grau de cristalinidade dos compósitos .....	125
Tabela 5.16 – Velocidade de queima durante ensaio de inflamabilidade .....	134
Tabela 5.17 – Resumo global dos resultados obtidos para os concentrados. ....	143
Tabela 5.18 – Resumo global dos resultados obtidos para os compósitos ....	143



**SIMBOLOS E ABREVIACOES**

CaCO <sub>3</sub>	Carbonato de cálcio
PP	Polipropileno
µm	micrometro
NPCC	nano precipitated calcium carbonate
nm	nanmetro
EPR	borracha de etileno-propileno
PP-g-AA	polipropileno enxertado com ácido acrílico
PP-g-MA	polipropileno enxertado com anidrido maleico
ABS	terpolmero acrilonitrila-butadieno-estireno
PE	polietileno
PET	poli (tereftalato de etileno)
PS	poliestireno
PVC	poli (cloreto de vinila)
UV	radiao ultravioleta
TiO <sub>2</sub>	dixido de titnio
ZnO	xido de zinco
Al(OH) <sub>3</sub>	trixido de alumnio
PTFE	poli (tetra-fluor etileno)
MoS <sub>2</sub>	Sulfeto de molibdnio
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	trixido de antimnio
Mg(OH) <sub>2</sub>	dióxido de magnésio
MgCO <sub>3</sub>	carbonato de magnésio
CAS number	Chemical Abstracts Service
SrO	xido de estrôncio

GPa	giga Pascal
HGRP	High gravity reactive precipitation
E	módulo de Young
PEAD	polietileno de alta densidade
PMMA	poli (metacrilato de metila)
DSC	differential scanning calorimetry
TMA	thermal mechanical analysis
MEV	microscopia eletrônica de varredura
D <sub>50</sub>	tamanho médio de 50% das partículas
D <sub>98</sub>	tamanho médio de 98% das partículas
rpm	rotações por minuto
DRX	difração de raios-X
BET	Brunauer, Emmett e Teller
EDS	energy dispersive system
MFI	melt flow index
FT-IR	infravermelho com transformada de Fourier
DSA	dodecil-anidrido-succínico
MA	anidrido maleico
OOT	onset oxidation temperature
UL	underwriters laboratories
HB	horizontal burning
mmHg	milímetros de mercúrio

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1. Considerações Gerais

Os polímeros correspondem a macromoléculas orgânicas, sintéticas ou naturais. Os plásticos e borrachas são exemplos de polímeros sintéticos, enquanto o couro, a seda, o chifre, o algodão, a lã, a madeira e a borracha natural são constituídos de macromoléculas orgânicas naturais.

Os materiais poliméricos são geralmente leves, isolantes elétricos e térmicos, flexíveis e apresentam boa resistência à corrosão e baixa resistência ao calor [1].

Os polímeros comercialmente úteis são sintetizadas a partir de moléculas menores (monômeros) num processo denominado polimerização. Além disso, as propriedades de um polímero podem ser modificadas e melhoradas pela inclusão de aditivos, tais como cargas minerais [2].

Na modificação das propriedades dos polímeros pode-se recorrer ao Princípio da Ação Combinada, isto é, a obtenção de um material multifásico que possua uma proporção significativa das propriedades de ambas as fases que o constituem, de tal modo que é obtida uma melhor combinação das propriedades, dos materiais, individualmente, com isso, podemos obter uma determinada classe de materiais chamada de compósito. Em adição, as fases constituintes devem ser quimicamente distintas e separadas por uma interface [2].

Um tipo de compósito muito utilizado é formado pela incorporação de cargas minerais em uma matriz polimérica. As cargas minerais mais utilizadas são talco, mica, sílica e carbonato de cálcio, em quantidades que variam de 10 a 40% em massa [2].

A utilização de cargas minerais está associada à diminuição do custo do artigo polimérico. Contudo, este não é mais o único propósito da utilização de cargas ou o mais importante aspecto em formulações de materiais compósitos. Trabalhos experimentais em compósitos poliméricos indicam significativas melhoras nas propriedades mecânicas, tais como, módulo de tração e flexão,

resistência ao impacto, bem como excelente propriedade de barreira, retardância a chama e resistência à distorção térmica e deformação [3].

O segmento do plástico sozinho consome mais que 10.000 toneladas por ano de cargas. O carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) representa aproximadamente 2/3 deste amplo mercado, contudo seu destino, em sua grande maioria, são produtos com baixa sofisticação técnica [3].

Nos últimos tempos, com o avanço tecnológico e aplicações cada vez mais técnicas, necessitamos cada vez mais de materiais com alta performance, principalmente materiais poliméricos, com isso, novas tecnologias são requeridas.

Visando este avanço, a aplicação das cargas minerais tem evoluído constantemente para atender esta necessidade, com isso, despontam: as nanopartículas, cargas condutivas, cargas com superfície modificada, cargas compatibilizadas, cargas de reforço com baixo custo, dentre outras. [3]

O polipropileno (PP) é um dos polímeros mais utilizados na indústria, em diversas aplicações, com isso os estudos com os compósitos formulados com PP e  $\text{CaCO}_3$  ganham cada vez mais importância. Além da redução de custo do compósito, a utilização de carbonatos de cálcio diferenciada, pode melhorar as propriedades mecânicas do produto final. Comumente utiliza-se  $\text{CaCO}_3$  com tamanho médio de partícula da ordem de 1 a  $50\mu\text{m}$ , obtendo-se determinadas propriedades. Atualmente, encontra-se  $\text{CaCO}_3$  precipitado (*nano precipitated calcium carbonate – NPCC*), com tamanhos de partícula da ordem de 20 a 100nm [3].

A utilização de cargas minerais com tamanho de partícula nanométrica confere propriedades diferenciadas e superiores, quando comparadas à mesma carga com tamanho de partícula micrométrica. Isso se deve aos fenômenos de superfície, isto é, quanto menor o tamanho de partícula da carga, maior foi sua área interfacial, o que possibilita uma maior interação entre a carga e a matriz polimérica, gerando assim propriedades superiores. [4]

Essa evolução confere melhor performance aos materiais poliméricos, contudo o custo desta qualidade ainda é alto para a maioria das aplicações, o que direciona sua aplicação para mercados específicos. [4]

O compósito resultante de polímero e carga mineral, normalmente apresenta uma forte interação interfacial entre os componentes da mistura. Em geral, elementos macroscópicos reforçadores possuem imperfeições, em virtude disso, a perfeição estrutural tem sido cada vez mais estudada utilizando-se elementos reforçadores menores, chegando à escala nanométrica dos materiais pesquisados. [4]

Então o desafio é melhorar estas propriedades desenvolvendo considerável interesse por este polímero.

## 1.2. Objetivos

Desenvolver um compósito a partir de polipropileno homopolímero e carbonato de cálcio e determinar as propriedades mecânicas, térmicas e de transporte deste material. Para este estudo, foram utilizados dois tipos de carbonato de cálcio, sendo, um com tamanho de partícula nanométrico e outro com tamanho de partícula micrométrico.

As propriedades de ambos os compostos foram estudadas em função de algumas variáveis de processamento como rotação da rosca da extrusora e vazão de alimentação para diversas concentrações de carga.

Com este estudo foi possível comparar propriedades de interesse como resistência à tração, resistência ao impacto, temperatura de deflexão térmica, volume de ativação, morfologia cristalina na presença e na ausência da carga mineral, barreira ao oxigênio e vapor de água, inflamabilidade entre outras.



## 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1. Polipropileno

O polipropileno (PP) é uma resina termoplástica poliolefínica semicristalina, obtida através da polimerização do propeno com o uso de catalisadores estereoespecíficos. Desataca-se devido a sua estrutura estereorregular, sendo o primeiro polímero sintético estereorregular a ganhar importância industrial [5].

A Figura 2.1 representa o esquema de polimerização. [5]

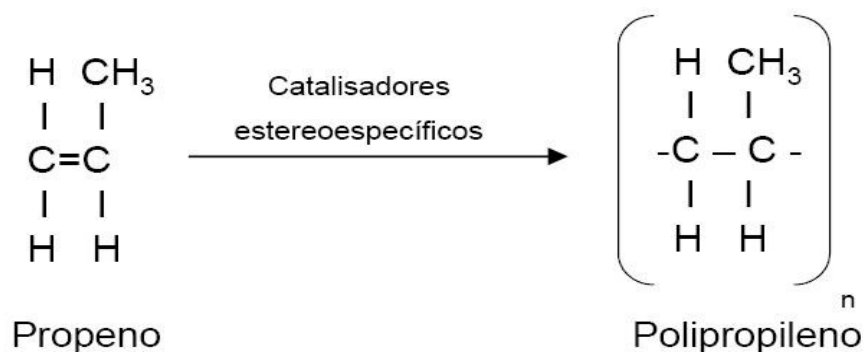


Figura 2.1 – Representação da polimerização do polipropileno

Sua produção industrial começou em 1957 por Montecatini, três anos após sua descoberta por Natta. Hoje em dia é uma das resinas poliolefínicas que mais tem crescido em importância em nível mundial. Este desempenho se deve ao progresso no desenvolvimento de sistemas catalíticos Ziegler-Natta e sua tecnologia de produção e aos novos catalisadores metalocênicos. O crescimento da demanda de polipropileno no mercado se deve também a sua versatilidade, e entre outros benefícios, fácil processabilidade, baixo custo e reciclabilidade [6].

Dependendo do iniciador e do processo de polimerização, o polipropileno pode apresentar diferentes configurações: isotática, atática e

sindiotática. No polipropileno isotático a cadeia principal apresenta conformação zigue-zague planar com os grupos metila localizados do mesmo lado em relação ao plano da cadeia principal. No polipropileno sindiotático os grupos metila se encontram alternados e no atático estes estão distribuídos aleatoriamente, conforme apresentado na Figura 2.2. [6]

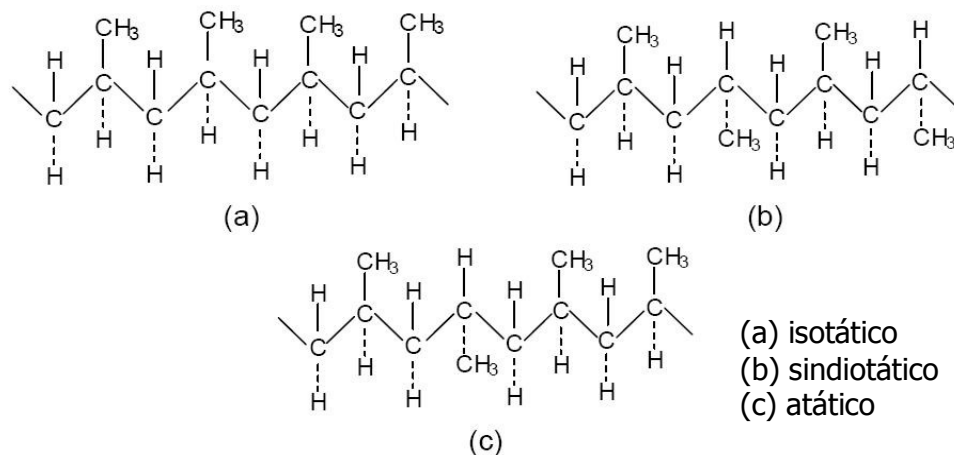


Figura 2.2 – Representação da Taticidade do PP

Devido ao impedimento estérico dos grupos metila, o polipropileno isotático assume a conformação helicoidal e simetria ternária, ou seja, três unidades monoméricas são necessárias para completar uma volta da hélice.

Um segundo grau de ordem estrutural se deve às interações espaciais das macromoléculas, sindiotáticas ou isotáticas, ou diferentes segmentos da mesma molécula dobrados sobre si mesmos, podendo criar uma ordem tridimensional e então um retículo cristalino real. O PP isotático é um material polimórfico que pode apresentar diferentes formas cristalinas, tais como: monoclinica ( $\alpha$ ), hexagonal ( $\beta$ ) e triclinica ( $\gamma$ ). A ocorrência destas formas é dependente de vários fatores, entre eles: o tratamento térmico a que são submetidas as amostras, a massa molar média e o grau de isotaticidade [6].

Na cristalização do PP forma-se essencialmente a forma monoclinica ( $\alpha$ ), que pode ser acompanhada por uma menor ou maior quantidade de forma ( $\beta$ ) em um super-resfriamento mais intenso. A forma ( $\gamma$ ) pode ser obtida em



polipropilenos de baixa massa molar média, degradados ou em amostras cristalizadas sob alta pressão [6].

No polipropileno cristalino as moléculas se dobram repetidamente sobre elas mesmas formando lamelas, cujo tamanho (10-50nm) é função das condições de cristalização. A formação de agregados cristalinos com maiores graus de ordem dá origem aos chamados esferulitos.

Quatro tipos de esferulitos diferentes podem ser encontrados em polipropilenos. Esta classificação é feita segundo as diferentes propriedades óticas destes esferulitos quando observados sob luz polarizada. Os esferulitos I e II apresentam a formação de uma estrutura Cruz de Malta bem definida e podem ser diferenciados por birrefringência, que para o primeiro caso é positiva e para o segundo é levemente negativa. Os esferulitos que apresentam birrefringência negativa são os do tipo III. A birrefringência dos esferulitos do tipo IV é mais intensa em seu valor negativo. A forma cristalina ( $\alpha$ ) é encontrada nos esferulitos chamados de tipo I e II. A forma ( $\beta$ ) é encontrada nos tipos III e IV [6].

A taxa de resfriamento imposta ao polipropileno isotático afeta o número e tamanho de seus esferulitos, assim sendo, em resfriamento lento é formada uma pequena quantidade de núcleos, resultando em uma pequena quantidade de grandes esferulitos. Por outro lado em resfriamento rápido é formada uma grande quantidade de núcleos resultando em muitos esferulitos de tamanho reduzido.

A presença dos grupos metila no polipropileno confere um certo enrijecimento da cadeia, limitando o movimento destas e, por isso, a cristalização raramente excede 65-75%, mesmo quando o material possui isotaticidade de 95-97%. O polipropileno isotático é um material que apresenta cristalinidade enquanto que o polipropileno atático é praticamente amorfo. O valor de entalpia de fusão do polipropileno isotático referente à amostra 100% cristalina é de  $165 \pm 18$  J/g ( $39,4 \pm 4$  cal/g) [6].

A influência da massa molar nas propriedades do polipropileno é freqüentemente o oposto do verificado em outros termoplásticos. Embora um

aumento na massa molar conduza a um aumento na viscosidade do fundido e na resistência ao impacto, isto também causa uma diminuição na resistência à tração no escoamento, dureza, rigidez e temperatura de amolecimento. Este comportamento pode ser atribuído ao fato de as cadeias com maior massa molar não se cristalizarem tão facilmente quanto cadeias menores, conduzindo a um menor grau de cristalinidade [6].

As propriedades mecânicas do PP isotático são fortemente influenciadas por sua cristalinidade. Devido a sua temperatura de fusão cristalina ser relativamente alta, quando em comparação com outros polímeros, sua fase cristalina lhe confere uma certa resistência mecânica até altas temperaturas.

Porém, a utilização do polipropileno é limitada por sua fragilidade na faixa de transição vítrea. Ainda, devido à sua cristalinidade, o PP isotático é solúvel apenas a temperaturas elevadas (acima de 80°C) em xileno, tetralina, hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos clorados.

Além dos homopolímeros, existe também uma vasta gama de copolímeros e terpolímeros de polipropileno. Estes copolímeros podem ser copolímeros aleatórios ou copolímeros em bloco.

Copolímeros aleatórios geralmente contêm até 6% em massa de etileno ou outros co-mônômeros, o que reduz a cristalinidade e o ponto de fusão do PP pela inclusão de irregularidades na cadeia. Estes materiais são usados em aplicações onde se deseja materiais com menor módulo, menor ponto de fusão ou com melhores propriedades óticas. Copolímeros heterofásicos, também conhecidos como copolímeros em bloco ou de impacto, contêm normalmente até 40% em massa de borracha etileno-propileno (EPR) intimamente dispersos em uma matriz de PP, formada geralmente por um homopolímero. Os EPRs, de uma maneira geral, contêm 50% de etileno, o que fornece um total de 20% de etileno no produto (neste caso). Como já diz o nome, os copolímeros de impacto são utilizados onde a resistência ao impacto é importante, especialmente a baixas temperaturas [6].

A composição, massa molar, quantidade e morfologia da fase dispersa (EPR) e da fase contínua (PP) são cruciais para a obtenção de copolímeros

com efetiva propriedade de resistência ao impacto. Estes materiais são sintetizados a partir de uma polimerização seqüencial em duas etapas.

Na maioria das vezes, um polipropileno homopolímero é sintetizado na primeira etapa e em seguida uma mistura de propileno e etileno são copolimerizados com o mesmo sistema catalítico, obtendo-se então um sistema heterofásico consistindo de uma matriz semi-cristalina e de uma fase dispersa elastomérica quase que totalmente amorfa. Porém, as aplicações em potencial do polipropileno como matriz de materiais reforçados, de blendas e mais atualmente de nanocompósitos, tem sido dificultada por sua natureza apolar e por sua falta de sítios reativos que o tornam incompatível com metais, cargas inorgânicas e polímeros polares.

Para melhorar a adesão interfacial entre o PP e outros polímeros polares ou cargas, é necessário funcionalizar o polímero ou adicionar agentes dispersantes, como aditivos que modificam a tensão superficial e propiciam a acoplagem interfacial [6].

A modificação através da enxertia oferece meios eficientes para introduzir estas propriedades ao polipropileno sem afetar a natureza de sua cadeia principal.

A funcionalização produzida através do processo de extrusão reativa pela introdução de monômeros funcionais, tais como o ácido acrílico e o anidrido maleico, confere ao polipropileno, a polaridade e os sítios reativos necessários para que este possa ser utilizado de maneira mais satisfatória na produção de blendas, compósitos e também nanocompósitos.

A estrutura química do polipropileno funcionalizado com ácido acrílico (PP-g-AA) é essencialmente uma cadeia muito longa de polipropileno ligada a uma cadeia curta contendo grupos carboxílicos polares, e a estrutura química do polipropileno funcionalizado com anidrido maleico (PP-g-MA) segue o mesmo padrão. A representação das estruturas é observado na Figura 2.3 [6].

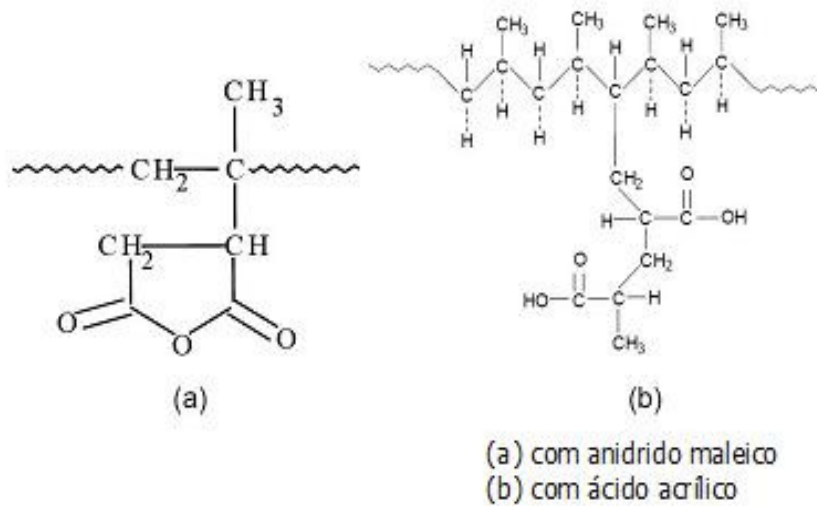


Figura 2.3 – Estrutura química do polipropileno funcionalizado

## 2.2. Cargas Minerais

Cargas minerais são aditivos sólidos, inorgânicos, não solúveis, que são adicionados aos polímeros em quantidades suficientes para diminuir o custo do artefato ou alterar suas propriedades físicas.

Além de aumentar a viscosidade do material fundido, dificultando o processamento, as cargas geralmente diminuem a resistência ao impacto e muitas vezes contribuem para uma maior propagação de trincas, diminuindo a resistência à fadiga.

Por outro lado, a presença de cargas melhora a estabilidade dimensional e diminui a retração. Alguns tipos de cargas, as chamadas cargas de reforço, melhoram as propriedades mecânicas do artefato, devido a sua forte interação com a matriz polimérica. [7]

### 2.2.1. Expectativas da Utilização de Cargas

Abaixo temos alguns atributos dos materiais para diversos objetivos:

**Redução de custo:** A redução de custo depende do custo relativo entre o polímero e a carga. O preço das cargas é extremamente dependente do tamanho da partícula. Na Tabela 2.1 observa-se o comparativo entre o preço dos polímeros e das cargas minerais. As cargas minerais foram classificadas de acordo com o tamanho de partícula, isto é, grande ( $> 100\mu\text{m}$  – alguns tipos de  $\text{CaCO}_3$ ), médio ( $\cong 10\mu\text{m}$  – argila), pequeno ( $\cong 1\mu\text{m}$  – dióxido de titânio ou carbonato de cálcio precipitado) e muito pequeno ( $\cong 0,1\mu\text{m}$  – sílica). [3]

Tabela 2.1 – Preço médio dos materiais

Polímero	US\$/kg	Partícula	Tamanho ( $\mu\text{m}$ )	US\$/kg
ABS	~ 3,00	Grande	$> 100$	~ 0,10
PE	~ 1,25	Média	$\cong 10$	~ 0,30
PET	~ 2,50	Pequena	$\cong 1$	~ 2,00
PP	~ 1,50	Muito pequena	$\cong 0,1$	~ 4,00
PS	~ 2,00			
PVC	~ 1,20			

Se considerarmos somente preço por unidade de massa, podemos observar que a redução de custo somente foi obtida utilizando-se cargas com tamanho de partícula grande. Ao mesmo tempo, as cargas com tamanho de partícula grande podem diminuir as propriedades mecânicas dos polímeros e isso significa que a redução de custo é obtida no lugar da performance do produto.

Os demais tamanhos de partícula (médio, pequeno e muito pequeno), são menos atrativos economicamente devido ao custo de desenvolvimento, produção e transporte, contudo existem outras aplicações nos quais estas cargas são solicitadas, não só sob o ponto de vista econômico [3].

**Densidade:** A incorporação de cargas minerais pode ser utilizada para modificar a densidade dos produtos. Devido à densidade das cargas variarem aproximadamente entre  $0,03 \text{ g/cm}^3$  e  $10,0 \text{ g/cm}^3$ , existe grande diferença entre a densidade das cargas e dos polímeros. Em virtude disso, diversas densidades de produtos podem ser obtidas. Existem produtos com alta densidade (acima de  $3 \text{ g/cm}^3$ ), utilizados em dispositivos e aplicações eletrônicas. Mais comuns são densidades abaixo de  $2 \text{ g/cm}^3$ , como compostos com fibra-de-vidro. A densidade efetiva do polímero também pode ser diminuída por meio de cargas ocas, gerando um efeito de espuma, no qual a densidade do material pode chegar a  $0,1 \text{ g/cm}^3$ .

**Propriedades óticas:** A propriedade ótica dos compósitos depende das características físicas da carga e dos demais componentes da formulação. O mais importante é o índice de refração relativa entre o polímero e carga. Dependendo de seu valor, podemos obter materiais opacos ou transparentes. A absorção da luz pelo componente não-polimérico é essencial para a prevenção da degradação gerada pela radiação UV. Algumas cargas como  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  ou talco, efetivamente absorvem luz. Argila calcinada, como carga a 10% em filmes para estufas, reduz drasticamente o nível de absorção de radiação infravermelha durante o dia e libera calor durante a noite. Esta propriedade é importante para aumentar a produtividade das estufas [3].

**Cor:** Cargas freqüentemente causam problemas na combinação de cor e devem ser consideradas no desenvolvimento dos produtos. Algumas cargas possuem coloração característica o que inviabiliza sua aplicação em materiais coloridos. Usualmente pode-se utilizar metal em pó em combinação com pigmentos para gerar um efeito metálico nos produtos.

**Propriedades de Superfície:** Durante centenas de anos, superfícies pegajosas tem sido eliminadas com a utilização de pós para promover a separação com, por exemplo, talco. Talco é freqüentemente utilizado na extrusão de cabos e perfis para obtenção de uma superfície mais lisa. Similarmente, na moldagem por injeção, a utilização de  $\text{Al(OH)}_3$  fornece uma melhor acabamento superficial. Talco,  $\text{CaCO}_3$  e diatomita promovem uma

propriedade anti-bloqueio. Grafite e outras cargas diminuem o coeficiente de atrito dos materiais. O PTFE, grafite e  $\text{MoS}_2$  promovem auto-lubrificação dos produtos. Neste caso, o PTFE, um polímero na forma de pó, atua como carga em outro polímero.

**Forma dos Produtos:** Cargas reduzem o encolhimento das espumas poliméricas. Mica e fibra de vidro reduzem o empenamento e diminuem a temperatura de distorção térmica. Cargas intumescíveis, aumentam de volume rapidamente durante a degradação térmica, expandindo o material, e bloqueando a propagação do fogo [3].

**Permeabilidade ou Propriedades de Transporte:** A permeabilidade a gás e líquidos é influenciada pelo tipo de carga. A forma lamelar da mica e do talco diminui a permeabilidade de líquidos e gases em tintas e polímeros.

**Morfologia:** A cristalização e a estrutura dos polímeros são afetadas pelas cargas. Elas podem aumentar ou diminuir a taxa de nucleação. Um aumento na taxa de nucleação é observado no PET na presença de mica. Cargas, especialmente fibras, podem diminuir as propriedades mecânicas de materiais carregados devido ao efeito de transcristalinidade. A estrutura do polímero desenvolvida na interface com a carga é diferente da estrutura geral do polímero [3].

**Segurança:** Cargas contribuem para a retardância e supressão ao fogo, aumento da temperatura de auto-ignição, diminuição da emissão de fumaça, reduzindo a taxa de transmissão de calor e diminuindo o gotejamento. As cargas podem ser utilizadas em combinação para assim obter o melhor balanço de propriedades. Por exemplo,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  aumenta a fumaça, contudo o  $\text{Al}(\text{OH})_3$  e  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  reduzem. Combinados, consegue-se um bom balanço de propriedades. É possível fazer papel com retardância a chama por meio da seleção das propriedades das cargas. Polímeros reciclados podem ser melhorados pela incorporação de cargas, reduzindo a termodegradação.

**Performance de outros aditivos:** cargas são utilizadas para melhorar a performance de outros aditivos. Antiestáticos, agentes expansores, catalisadores, compatibilizantes, agentes de acoplamento, retardantes a chama

orgânicos, modificadores de impacto, modificadores reológicos, estabilizantes térmicos e a luz são influenciados pela presença de cargas.

Atualmente a produção de cargas é realizada por meio de processos sofisticados. Há inúmeros exemplos de modificadores de superfície, os quais, alteram completamente as propriedades das cargas.

### 2.2.2. Propriedades Típicas das Cargas

No desenvolvimento e aplicação de cargas minerais é necessário o conhecimento das propriedades características das matérias-primas. Seguem algumas definições importantes:

**Estado Físico:** A grande maioria das cargas são fornecidas no estado sólido, contudo, também podem ser encontradas no estado pré-disperso.

**Composição Química:** Podem ser orgânicas ou inorgânicas. Também podem ser compostos por um único elemento, produtos naturais, mistura de diferentes materiais em proporções desconhecidas (resíduo e material reciclado) ou material com composição sigilosa.

**Fator de forma:** A partícula pode ser esférica, cúbica, irregular, bloco, lamelar, em forma de fibra ou ainda mistura das anteriores, conforme Figura 2.4. [3]




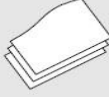

					
	<b>ESFÉRICO</b>	<b>CÚBICO</b>	<b>CUBÓIDE</b>	<b>LAMELAR</b>	<b>FIBRA</b>
<b>Aspecto</b>	<b>1</b>	<b>-1</b>	<b>1,4 – 4,0</b>	<b>5,0 – 100,0</b>	<b>&gt; 100</b>
Exemplo	Esfera de Vidro Esfera de silicato	CaCO <sub>3</sub> CaSO <sub>4</sub>	SiO <sub>2</sub> BaSO <sub>4</sub>	Mica Talco Caolin Grafite Al(OH) <sub>3</sub>	Fibra de vidro Asbesto Fibra de Carbono Fibra de celulose

Figura 2.4 – Forma da partícula de algumas cargas minerais



**Tamanho da Partícula:** Pode variar desde poucos nanômetros (nanocompósitos) até décimos de milímetros (tintas texturizadas).

**Razão de Aspecto:** É a relação entre o comprimento e a espessura do reforço e varia de 1 para esférico ou cúbico até  $\cong 1600$  para fibras.

**Distribuição do Tamanho da Partícula:** Monodisperso, Mistura de tamanhos, Distribuição Gaussiana, Distribuição irregular.

**Área Superficial da Partícula:** Normalmente de 10 a 400 m<sup>2</sup>/g. Dependendo da área superficial específica da partícula observa-se diferentes níveis de porosidade, isto é, desde não poroso e liso até muito poroso com intervalos de tamanho de porosidade.

**Densidade:** Desde 0,03 g/cm<sup>3</sup> para esferas poliméricas expandidas até 18,88 g/cm<sup>3</sup> para ouro.

**Índice de Refração:** Intervalo típico de 1 para ar até 3,2 para o ferro.

**Cor:** As mais variadas cores, além de cargas sem cor ou transparentes.

**pH:** De 2 para negro-de-fumo até 12 para o carbonato de cálcio.

**Absorção de Óleo:** de poucas gramas até 1000 g/100g de carga.

Estas e outras propriedades das cargas são utilizadas para descrever o material individualmente. A aplicação potencial de uma carga é determinada pela escolha dos valores das propriedades mencionadas anteriormente para assim atender os requisitos do produto final [3].

### 2.2.3. Mercado e Tendências

O segmento do plástico sozinho consome mais que 10.000 toneladas por ano de cargas. O carbonato de cálcio representa aproximadamente 2/3 deste mercado. O mercado é muito amplo, mas boa parte do mercado consome produtos com baixa sofisticação técnica. As aplicações mais

importantes são: plástico, construção, tintas e impressão, cosmético e farmacêutica, têxtil, alimentação dentre outros.

Dentre os polímeros, PVC, PP, PA e poliésteres são grandes consumidos de cargas. O consumo de cada polímero reflete diretamente no consumo das cargas minerais. Ao mesmo tempo, tendências futuras e desenvolvimentos com cargas estão relacionadas aos avanços dos polímeros e a substituição de materiais tradicionais por estes novos compósitos.[3]

Devidos as novas solicitações de performance aos polímeros, novas tecnologias em cargas minerais são requeridas, com isso despontam as nanopartículas, cargas condutivas, cargas com superfície modificada, cargas compatibilizadas, cargas de reforço com baixo custo, dentre outras.

Estes desenvolvimentos conferem propriedades diferenciadas aos materiais, contudo o custo desta qualidade ainda é alto para a maioria das aplicações. Em virtude disso é necessário materiais com custo-benefício atrativo. Estas novas tecnologias estão direcionadas para este caminho. [3]

### 2.3. Carbonato de Cálcio

O carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) é a carga mineral mais amplamente utilizada pela indústria do plástico devido a sua alvura, baixa abrasividade, diversos tamanhos de partícula, baixo índice de refração, boa dispersão, aprovação para contato com alimentos e baixo preço. No passado era associada à redução de custo, mas hoje pode ser considerado um material de engenharia atendendo aos mais diversos requisitos dos produtos modernos.

O cálcio é o quinto elemento mais abundante na crosta terrestre, representando 4,8% de sua composição, perdendo apenas para oxigênio, silício, alumínio e ferro. É encontrado em rochas e minerais na formas de carbonato de cálcio. Estes depósitos são formados por processos de sedimentação. [3]

O carbonato de cálcio também é conhecido por outros nomes como marble, limestone, calcita, aragonita, dolomita ( $\text{CaCO}_3/\text{MgCO}_3$ ), entre outros. É encontrado em três formas cristalinas diferentes: calcita, aragonita e vaterita,

contudo somente a calcita tem interesse industrial devido as suas propriedades. [3]

Na Figura 2.5 observa-se a as estruturas cristalinas do carbonato de cálcio. [8]

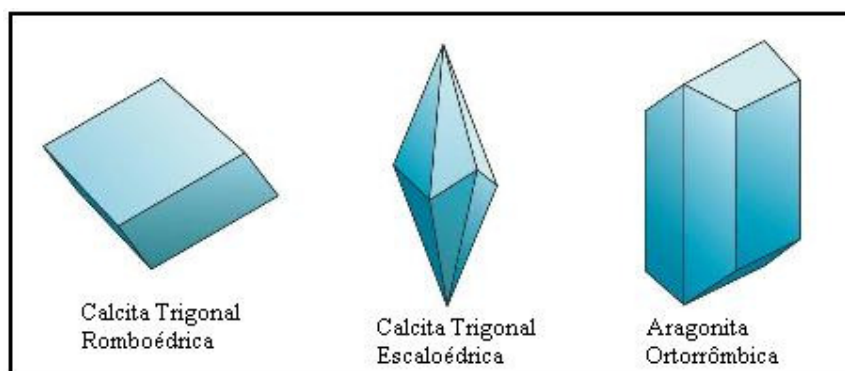


Figura 2.5 – Representação da estrutura cristalina do carbonato de cálcio

Na Tabela 2.2 podemos observar algumas propriedades químicas características do carbonato de cálcio e na Tabela 2.3 temos algumas propriedades físicas [3].

Tabela 2.2 - Identificação do carbonato de cálcio

Característica	Descrição
Fórmula química	$\text{CaCO}_3$
CAS Number	1317-65-3
Composição Típica	85 – 99% de $\text{CaCO}_3$ 0,5% de SrO 0,4 – 13% de $\text{MgCO}_3$ , BaO, MnO, $\text{SiO}_2$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$

Tabela 2.3 – Propriedades Características

Propriedade	Valor
Densidade	2,7 – 2,9 $\text{g/cm}^3$
Dureza Mohs	3 – 4
Módulo de Young	35 GPa
Resistência química	Reativo com ácidos

Índice de refração	1,48 – 1,70
Cor	Branco ao cinza
Ponto de fusão	1339°C
Tensão superficial	207 mJ/m <sup>2</sup>
Condutividade térmica	2,4 – 3,0 W/K
Solubilidade em água	0,99x10 <sup>-8</sup>
Constante dielétrica	6,1
Refletância	86 – 94%

---

### 2.3.1. Classificação do carbonato de cálcio

O carbonato de cálcio pode ser classificado em *natural* ou *precipitado*, segundo seu processo de obtenção [11].

O mineral carbonato de cálcio pode ser obtido a partir da exploração de diversas jazidas, dentre as quais se destacam as de calcita, calcáreo e mármore.

O *carbonato de cálcio natural* é obtido a partir da moagem desses minerais e da classificação em peneiras específicas. Dependendo do grau de moagem e da classificação nas peneiras, é possível obter cargas com diferentes tamanhos de partícula, sendo que tamanhos de partícula inferiores são desejáveis em função das melhores propriedades mecânicas e acabamento superficial conferidos ao produto transformado.

Os carbonatos de cálcio de origem natural diferem entre si em função da estrutura cristalina, que influencia a morfologia das partículas. Carbonatos de cálcio naturais obtidos do calcáreo, especialmente aqueles de origem fóssil (cretáceo), possuem partículas de fácil dispersão e excelente acabamento superficial do produto final, porém coloração extremamente variável.

Já os carbonatos de cálcio obtidos da moagem de calcitas possuem partículas de morfologia menos favorável à dispersão e ao acabamento superficial em relação aos cretáceos.

Os carbonatos de cálcio obtidos a partir da moagem de mármore desatacam-se pela excelente alvura.

Deve-se lembrar que, independentemente da origem, os carbonatos de cálcio naturais sofrem variação de coloração dependendo da fonte ou do ponto da jazida [11].

Os *carbonatos de cálcio precipitados* são obtidos por meio de processos químicos tais como o processo baseado em carbonato de sódio, hidróxido de sódio ou recarbonatação do óxido de cálcio, seguida de precipitação controlada. Estes processos partem do carbonato de cálcio natural, relativamente impuro, que é decomposto e novamente formado ao longo da reação, conforme as reações químicas apresentadas na Figura 2.6 abaixo.[11]

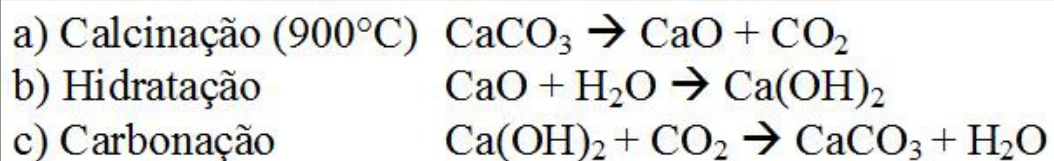


Figura 2.6 – Obtenção do carbonato de cálcio precipitado

Nestes processos, as impurezas contidas no material de partida são separadas do carbonato de cálcio, que ao final do processo é bastante puro, branco e de coloração bem controlada.

O processo de precipitação permite o controle preciso das características finais do carbonato de cálcio, o que significa cargas de tamanho de partícula normalmente menor e de distribuição de tamanho mais estreita que as dos carbonatos de cálcio naturais [11].

### 2.3.2. Tratamento superficial do carbonato de cálcio

Tanto os carbonatos de cálcio naturais quanto os precipitados podem ter suas partículas revestidas com substâncias que conferem características hidrofóbicas à superfície das mesmas.

Normalmente utiliza-se o ácido esteárico no revestimento das partículas, mas alguns estearatos metálicos, como o estearato de cálcio, e organotitanatos podem ser utilizados para esse fim. Os carbonatos de cálcio revestidos com ácido esteárico apresentam melhores características de fluxo do pó, dispersão mais fácil na massa polimérica, melhores características de fluxo do fundido e menor absorção superficial de óleo ou plastificante, além de conferir ao produto final melhor acabamento superficial e melhores propriedades mecânicas, em especial resistências à tração e ao impacto [11].

### 2.3.3. Principais características do carbonato de cálcio

As principais características que devem ser observadas em carbonatos de cálcio, tanto no caso dos naturais quanto nos precipitados são:

**Tamanho médio de partícula:** quanto menor o tamanho de partícula do carbonato de cálcio, melhor é o acabamento superficial do produto final e melhores são as propriedades mecânicas. Por outro lado, a redução do tamanho de partícula prejudica as propriedades de fluxo devido ao aumento da viscosidade do fundido;

**Distribuição de tamanho de partícula:** a distribuição de tamanho de partículas é importante para o empacotamento do carbonato de cálcio no polímero. Quanto maior o empacotamento, maior é a possibilidade de incorporação da carga sem prejuízo excessivo das propriedades de fluxo;

**Tamanho máximo de partícula (*top cut*):** importante para as propriedades físicas e acabamento superficial do composto. A presença de partículas de tamanho excessivo em relação às demais pode prejudicar as propriedades mecânicas do composto, como a resistência ao impacto, ou ainda apresentar-se como defeitos superficiais indesejados;

**Grau de pureza:** normalmente avaliado por meio do teor de insolúveis em ácido clorídrico. Enquanto o carbonato de cálcio reage prontamente com o ácido clorídrico, a sílica não faz o mesmo, podendo ser facilmente quantificada. Quanto maior o teor de sílica em um carbonato de cálcio, maior é a sua dureza, o que pode levar ao desgaste prematuro dos equipamentos de processamento como roscas, cilindros e matrizes;

**Cor:** quanto maior o índice de alvura do carbonato de cálcio, melhor a cor do compósito, uma vez que menor foi o efeito negativo da carga. É importante também que o carbonato de cálcio, principalmente no caso dos naturais, apresente cor constante;

**Absorção de óleo:** o nível de absorção de óleo de um carbonato de cálcio é importante, uma vez que é uma medida indireta de sua área de superfície. Quanto menor o tamanho de partícula, maior a área de superfície de um material particulado qualquer, ou seja, maior a necessidade de óleo ou para “molhar” completamente a superfície de todas as partículas. Essa característica é importante na seleção de carbonatos de cálcio para produção de compósitos, aplicação essa que deve, preferencialmente, utilizar carbonatos de cálcio com menor absorção de óleo, evitando-se assim o aumento excessivo da viscosidade do material em fluxo. A absorção de óleo de uma partícula revestida é menor quando comparado a mesma partícula sem o revestimento superficial [11].

#### 2.4. Carbonato de cálcio nano particulado

Existem diversas técnicas para preparação de nanopartículas, tais como deposição física de vapor, deposição química de vapor, precipitação reativa, sol-gel, microemulsão, entre outras. Dentre esses métodos, a precipitação reativa é de grande interesse industrial, devido à sua conveniência em operação, baixo custo e de produtividade para a fabricação de grandes quantidades. O processo de precipitação convencional pode ser realizado utilizando-se um tanque com agitação ou reator em coluna, contudo, a

qualidade do produto final é de difícil controle e sua morfologia e distribuição do tamanho das nanopartículas costumam variar de um lote para outro durante a produção [12].

Atualmente uma das tecnologias utilizadas para produção de carbonato de cálcio nano particulado é a chamada de *High-gravity Reactive Precipitation* (HGRP) ou Precipitação reativa de alta gravidade, para a síntese das nanopartículas.

Usando a abordagem do HGRP, a precipitação reativa ocorre sob condições de alta gravidade. O funcionamento esquemático do processo HGRP é apresentado na Figura 2.7 abaixo.[12]

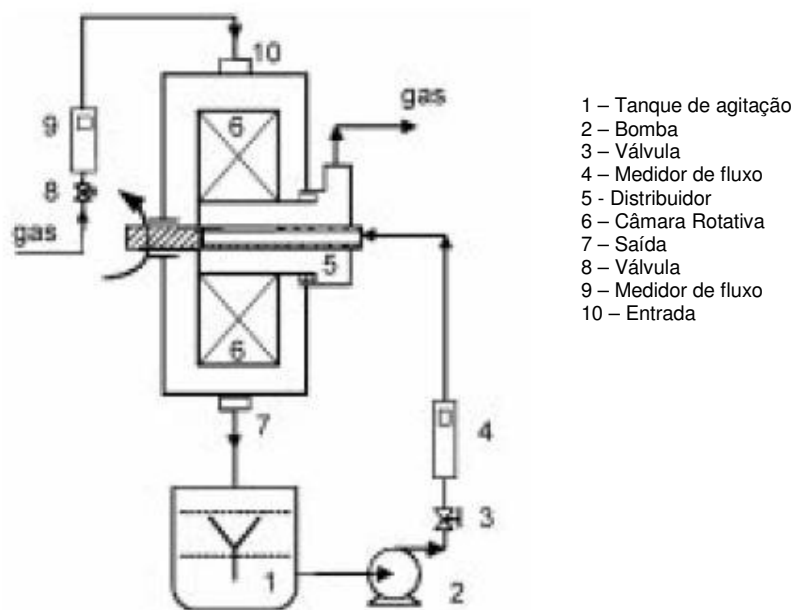


Figura 2.7 – Processo HGRP para produção de carbonato de cálcio nano particulado



A Câmara rotativa é utilizada para gerar acelerações superiores a aceleração da gravidade, na qual ocorre uma mistura vigorosa e transferência de massa sob um alto estresse. Isto gera um processo reativo de precipitação com distribuição de concentração muito uniforme, quase em nível molecular, e conseqüentemente com estreita distribuição granulométrica das nanopartículas [12].

Através desta nova abordagem, a síntese de nanopartículas de carbonato de cálcio, hidróxido de alumínio e carbonato de estrôncio com distribuição estreita de tamanho de partícula foi alcançada com êxito.

A eficiência deste método pode ser observada pelo histograma de distribuição de tamanho de partícula, apresentado na Figura 2.8, na qual temos um comparativo entre o processo HGRP e o Processo convencional de precipitação. Nos histogramas, observa-se a restrita e distribuição das partículas obtidas pelo processo HGRP, sem mencionar o tamanho médio das partículas obtidas. Já no processo convencional de precipitação, a distribuição é mais larga e o tamanho médio das partículas é maior.[12]

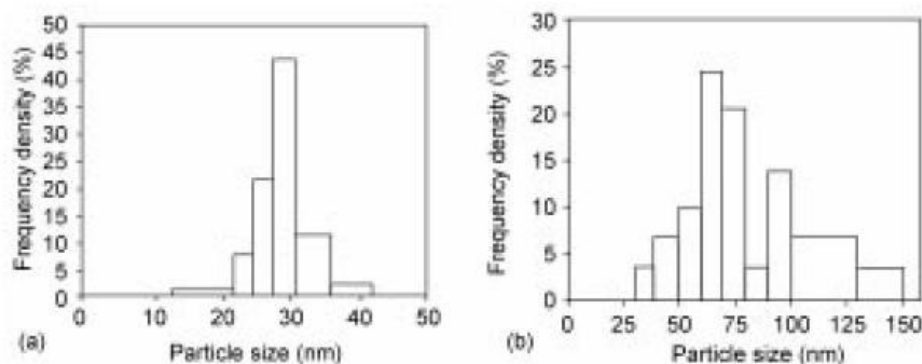


Figura 2.8 – Distribuição do tamanho de partícula (a) HGRP (b) Convencional

Na operação deste método, não é necessária a adição de cristais inibidores do crescimento, com isso o tamanho médio das partículas de  $\text{CaCO}_3$  pode ser ajustado no intervalo de 15 a 40nm, apenas controlando as condições de operação, tais como nível de gravidade, o fluxo do fluido e a concentração do reagente.

Devido ao interessante custo-benefício do HGRP, esta tecnologia tem sido recentemente comercializada na China e Singapura, o que levou a enormes produções de nano  $\text{CaCO}_3$  com estreita distribuição granulométrica a um custo relativamente baixo. Esta situação impulsionou intensivamente o desenvolvimento de nanocompósito de polímeros e carbonato de cálcio [12].

## 2.5. Nanocompósitos poliméricos

A atenção sobre os nanocompósitos poliméricos tem crescido nos últimos anos. Os esforços em desenvolvimentos nesta área são medidos pelo número de artigos, patentes ou fundos destinados à pesquisa e desenvolvimento, que crescem exponencialmente em todo mundo. Em contraste com as convencionais partículas de enchimento em polímeros, ou seja, os chamados microcompósitos, em que a partícula é da ordem de micrometros, o nanocompósito, possui cargas da ordem de 100nm, em pelo menos uma dimensão [12].

As propriedades obtidas com o nanocompósito são superiores as obtidas com o microcompósito, sem comprometer sua processabilidade ou variando excessivamente a densidade da matriz polimérica.

Além disso, a dispersão de cargas em escala nanométrica em uma matriz polimérica gera níveis de interações anteriormente não encontrados no sistema convencional. Isto leva a interessantes modificações da matriz polimérica, dando origem a novas estruturas e novas propriedades.

Entre as várias nanocargas, as mais estudadas são as argilas e o nanotubo de carbono, que possuem alta relação de aspecto. Recentemente, crescente atenção é dada as nanocargas com baixa razão de aspecto, isto é, com forma esférica ou cúbica, com destaque para o carbonato de cálcio nano particulado, devido ao seu amplo potencial de aplicação e custo relativamente baixo.

O grande interesse nesta área é a incorporação de pequenas quantidades de nanopartículas no compósito, em relação ao compósito

preparado com microcargas, que utiliza altas concentrações de carga. Com isso, a densidade do compósito pode ser diminuída sem comprometer as propriedades finais do artefato [12].

#### 2.5.1. Fabricação de nanocompósitos PP/CaCO<sub>3</sub>

A preparação do nanocompósito PP/CaCO<sub>3</sub> pode ser realizado por diversas técnicas, dentre elas desatacam-se a polimerização *in-situ*, mistura por fusão e processo sol-gel. Cada método possui suas vantagens e desvantagens em relação aos demais.

**Polimerização *in-situ*:** nesta técnica, o nanocompósito é preparado dentro do reator, isto é, polimerização dos monômeros ocorre em presença das nanocargas. Normalmente as nanopartículas são dispersas nos monômeros ou precursores e então a mistura é polimerizada pela adição do canalizador apropriado. A vantagem desta técnica é que a direta e fácil dispersão das nanocargas nos monômeros evita a formação de aglomerados, aumentando a interação entre as fases. Outra vantagem é a eficiência de mistura, que permite utilização de pequenas quantidades de nanocarga em relação aos outros processos, mas com as mesmas propriedades finais [12].

**Mistura por Fusão:** é a técnica mais empregada na produção de nanocompósitos, por diversas razões. Primeiramente não utiliza solvente, segundo, é compatível com os processos industriais de processamento, como extrusão, que são flexíveis e de fácil operação. Terceiro, esta técnica permite a incorporação de altas quantidades de carga devido às altas taxas de cisalhamento da extrusora e por último, pode ser empregada na fabricação de compósitos nos quais não podem ser produzidos *in-situ*. Todavia, esta técnica é limitada devido à forte tendência de aglomeração das partículas durante a dispersão. Outro fator limitante é a temperatura de degradação do polímero que não pode ser ultrapassada. Além disso, tratamento de superfície, tamanho de partícula, nível de concentração das nanocargas, tempo e temperatura de processamento, taxa de cisalhamento e configuração do equipamento devem ser observados para se obter boa dispersão das partículas. Às vezes, agentes

compatibilizantes são adicionados ao sistema para uma compatibilizar a carga a matriz aumentando assim o nível de adesão. Os compósitos podem ser preparados em uma única etapa ou em duas etapas, isto é, em uma única etapa ocorre o processamento direto e em duas etapas, primeiramente é fabricado um concentrado com a nanocarga e depois ocorre à diluição. Resultados mostram que o processamento em uma única etapa tende a gerar aglomerados enquanto que o processamento em duas etapas proporciona melhor dispersão das partículas [12].

A escolha da técnica para preparação do nanocompósito deve estar relacionada com as propriedades finais do produto, sendo assim, o processamento gera uma determinada estrutura e está, por sua vez, possui propriedades de interesse.

## 2.6. Comportamento Mecânico dos Materiais Compósitos Particulados

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 escreve 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 [13].

A maioria das teorias, relacionadas ao aumento de resistência mecânica 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 [14].

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.

#### 2.6.1. 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 em engenharia é submetida a carregamentos somente dentro do regime elástico [14].

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 primeira derivada 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 preestabelecido 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 foram 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 é derivada das equações de Einstein, desenvolvidas em suspensões de partículas rígidas e esféricas. Tais equações foram desenvolvidas para baixas concentrações (1 a 2%). Porém, no caso de compósitos poliméricos, as concentrações de carga são geralmente superiores e portanto parâmetros adicionais foram acrescentados a essas equações [15] [16].

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.

### 2.6.2. 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 [17].

Neste modelo são considerados os casos extremos em que as fases estão submetidas à mesma deformação (isodeformação) e o caso em que as fases estão submetidas à mesma tensão (isotensão). Estes modelos podem ser observados na Figura 2.9 e Figura 2.10, respectivamente.

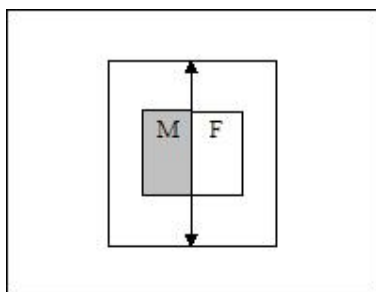


Figura 2.9 – Sistema com isodeformação

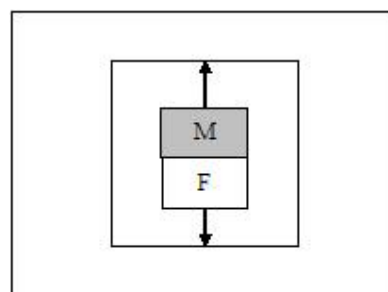


Figura 2.10 – Sistema com isotensão

O valor do módulo do compósito é um valor intermediário aos valores do módulo da matriz e da carga. Por estes modelos podemos prever uma faixa de módulo onde a isodeformação seria o valor máximo e a isotensão o valor mínimo.

Alguns autores usam este modelo para diferenciar compósitos de nanocompósitos. [2]

A Equação 2.1 e a Equação 2.2 se referem à lei das misturas, onde a primeira se aplica a isodeformação e a segunda a isotensão. Tem-se, portanto, as seguintes equações:





$$E_c = (1 - V_f)E_m + V_f E_f \quad \text{Equação 2.1}$$

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 do compósito

$\varepsilon_m$  = deformação da matriz

$\varepsilon_f$  = deformação da carga/fibra

$\sigma_c$  = tensão no compósito

$\sigma_m$  = tensão na matriz

$\sigma_f$  = tensão na carga/fibra

$$\frac{1}{E_c} = (1 - V_f) \frac{1}{E_m} + V_f \frac{1}{E_f} \quad \text{Equação 2.2}$$

Sendo por definição:

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

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

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 foi a distância entre os dois comportamentos limites e, conseqüentemente, maior foi a imprecisão do modelo.

A Equação 2.1 descreve muito bem o comportamento de um compósito em que existe forte grau de adesão entre a carga e a matriz ou quando a carga possui uma alta razão de aspecto. Contudo, quando se trabalha com esferas rígidas, o modelo que melhor descreve o comportamento do compósito é a Equação 2.3

$$E_c = \frac{E_m E_f}{V_f E_m + E_f (1 - V_f)} \quad \text{Equação 2.3}$$

### 2.6.3. Evolução dos modelos do módulo de elasticidade

Em 1906, estudando o movimento brauniano, Einstein desenvolveu um modelo para traduzir a perturbação no escoamento de um fluido causado por partículas esféricas em suspensão.[15]

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 2.4.

$$\eta_c = \eta_m (1 + 2,5c) \quad \text{Equação 2.4}$$

Onde,

$\eta_c$  = viscosidade da suspensão

$\eta_m$  = viscosidade do meio líquido

$c$  = concentração de partícula

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, como apresentado na Equação 2.5:

$$\frac{\eta_c}{\eta_m} \approx \frac{E_c}{E_m} \quad \text{Equação 2.5}$$

Aplicando está analogia a Equação 2.4, temos a Equação 2.6, que se aplica ao módulo de elasticidade.

$$E_c = E_m (1 + 2,5\phi_f) \quad \text{Equação 2.6}$$

Onde,

$E_c$  = módulo elástico do compósito

$E_m$  = módulo elástico da matriz

$\phi_f$  = fração volumétrica da 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 adicionou um termo de ordem 2, para compensar o efeito de interação entre as cargas, como mostrado na Equação 2.7. [18]

$$E = E_m (1 + 2,5\phi_f) + 14,1\phi_f^2 \quad \text{Equação 2.7}$$

Já para as cargas com formas variáveis (anisotrópicas) adicionou-se um fator de forma, denominado  $\Phi$ , como visto na Equação 2.8

$$E_c = E_m (1 + 0,67\Phi\phi_f + 1,62\Phi^2\phi_f^2) \quad \text{Equação 2.8}$$

Porém, uma das maiores limitações destes modelos, baseados na reologia das suspensões, é dada por Nielsen na Equação 2.9. Portanto, é difícil estimar com precisão o módulo de elasticidade da carga.[19] [20]

$$\frac{\eta_c}{\eta_m} > \frac{E_c}{E_m} \quad \text{para } v_m < 0,5 \quad \text{Equação 2.9}$$

Onde,

$\nu_m$  = 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. 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.[20]

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 2.10, na qual o módulo de elasticidade do 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.

$$E_c = E_m \left[ 1 + \frac{15\phi_f(1-\nu_m)}{(1-\phi_f)(8-10\nu_m)} \right] \quad \text{Equação 2.10}$$

Em 1970, Nielsen modificou a expressão de Kerner e propôs o modelo de Kerner-Nielsen ( $kn$ ), segundo a Equação 2.11, Equação 2.12 e Equação 2.13. [16]

$$E_c = E_m \left( \frac{1 + A_{kn} B_{kn} \phi_f}{1 - B_{kn} \phi_f} \right) \quad \text{Equação 2.11}$$

$$A_{kn} = \frac{7 - 5\nu_m}{8 - 10\nu_m} \quad \text{Equação 2.12}$$

$$B_{kn} = \frac{\left(\frac{E_f}{E_m} - 1\right)}{\left(\frac{E_f}{E_m} + A_{kn}\right)} \quad \text{Equação 2.13}$$

Onde os coeficientes  $A_{kn}$  e  $B_{kn}$  são determinados a partir das propriedades elásticas dos materiais, como apresentado nas equações anteriores.

A seguir, ainda em 1970, Lewis e Nielsen introduziram um parâmetro que leva em consideração o empacotamento das partículas, como mostrado na Equação 2.14.

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 Einstein ( $K_e$ ), onde  $A=K_e-1$ .

O parâmetro  $\Psi$  depende além da fração volumétrica, do máximo empacotamento das partículas, denominado  $\phi_f^{\max}$  e é calculado pela Equação 2.15. [21]

$$E_c = E_m \left( \frac{1 + A_{kn} B_{kn} \phi_f}{1 - B_{kn} \Psi \phi_f} \right) \quad \text{Equação 2.14}$$

$$\Psi = 1 + \left[ \frac{1 - \phi_f^{\max}}{(\phi_f^{\max})^2} \right] \phi_f \quad \text{Equação 2.15}$$

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

#### 2.6.4. 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 2.16.

$$\sigma_c = (1 - \phi_f) \sigma_m \quad \text{Equação 2.16}$$

Onde,

$\sigma_c$  = tensão no compósito

$\phi_f$  = fração volumétrica da carga

$\sigma_m$  = tensão na matriz

O modelo semi-empírico de Nicolais e Narkis, afirma que a seção transversal efetiva do compósito se reduz com a adição de carga. Para tanto propõe a Equação 2.17. [22] [23]

$$\sigma_c = \sigma_m (1 - a \phi_f^{2/3}) \quad \text{Equação 2.17}$$

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 2.17. A correção da equação em relação a dados experimentais sugere que:

a = 1,21 – esferas de vidro;

$a = 0,70$  – partículas irregulares de  $\text{CaCO}_3$

$a = 0,35$  – fibras de vidro.

O valor do coeficiente “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 2.18.[19]

$$\sigma_c = \sigma_m (1 - a\phi_f^{2/3}) S_{ct} \quad \text{Equação 2.18}$$

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

A Figura 2.11 mostra, de maneira esquemática, o efeito na resistência mecânica em função do percentual de carga e do tamanho de partícula. Este efeito é devido à concentração de tensões e, em maior grau, à interação carga-matriz.[16]

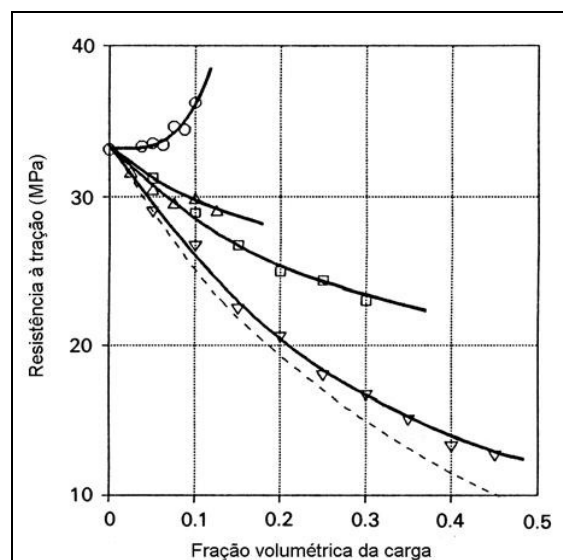


Figura 2.11 - Efeito do tamanho de partícula sobre a resistência à tração do compósito: (○) 0,01 μm (Δ) 0,08 μm (□) 3,3 μm (▽) 58,0 μm

Pukanszky propôs o seguinte modelo representado pela Equação 2.19 e Equação 2.20. 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 à 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.[24]

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

$$\sigma_c = \left[ \frac{1 - \phi_f}{1 + 2,5\phi_f} \right] \sigma_m \exp(B\phi_f) \quad \text{Equação 2.19}$$

$$B = (1 + dA_f \rho_f) \ln \left( \frac{\sigma_i}{\sigma_m} \right) \quad \text{Equação 2.20}$$

Onde,

$d$  = espessura da interface

$A_f$  = área superficial da carga

$\rho_f$  = densidade da carga

$\sigma_i$  = resistência à tração da interface

Pukanszky propôs uma série de outros modelos, sendo que a Equação 2.21 traz uma das equações propostas. Além deste, outros modelos foram



propostos, mas que são difíceis de serem ajustados e conseqüentemente aplicados.[16]

$$\sigma_c = \sigma_m \frac{1 - \phi_f}{1 - K_{te} \phi_f} \quad \text{Equação 2.21}$$

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 e apresentado pela Equação 2.22

$$\sigma_c = (1 - \phi_f) \sigma_m + \frac{L_f}{R_f} \tau \phi_f \quad \text{Equação 2.22}$$

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 for nula.

A Figura 2.12, Figura 2.13 e Figura 2.14, 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.

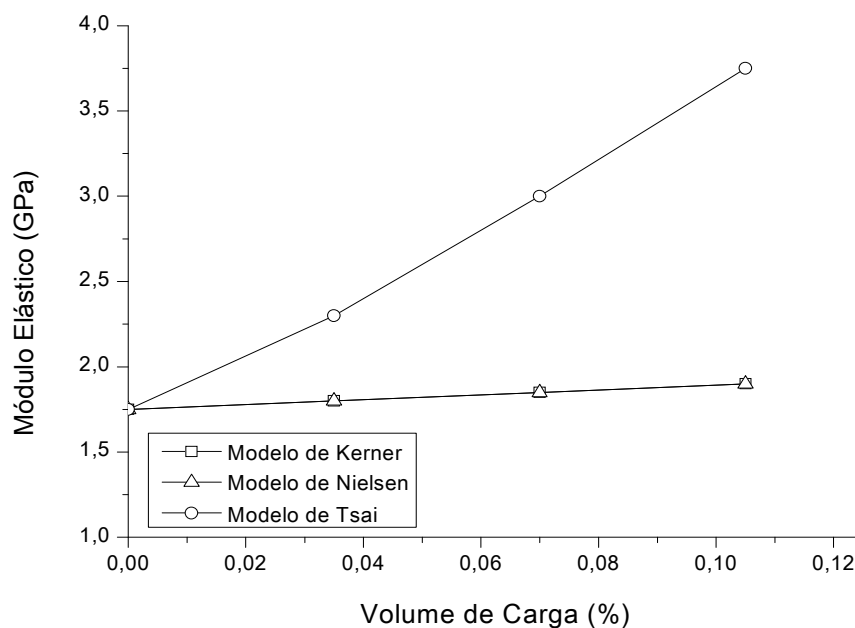


Figura 2.12 – Comparação entre os modelos para previsão do módulo elástico

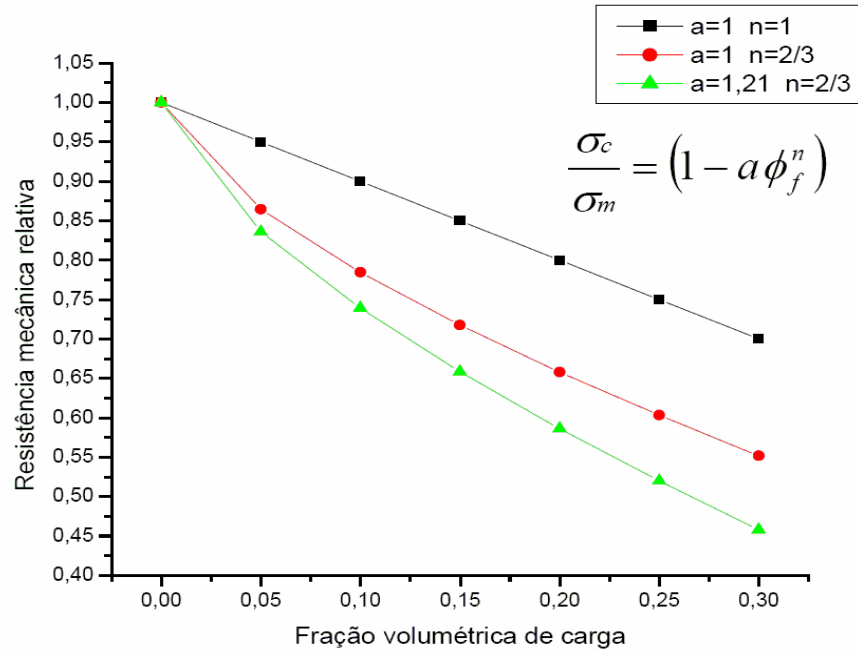


Figura 2.13 – Modelo semi-empírico de Nicolais e Narkis para diferentes parâmetros

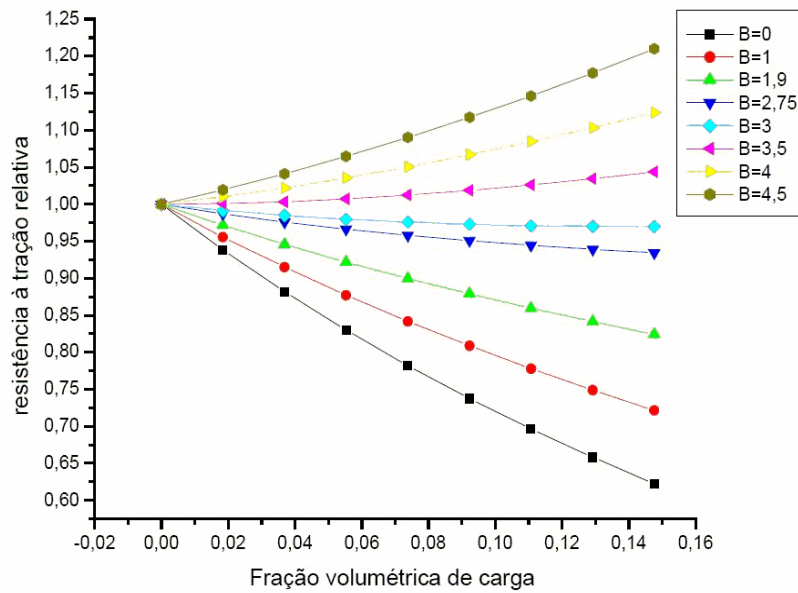


Figura 2.14 – Comparação entre os parâmetros B do modelo de Pukanszky

## 2.7. Aplicações

O  $\text{CaCO}_3$  nanoparticulado é amplamente utilizado em plásticos, borrachas, tintas, papéis, impressão, cosméticos, produtos farmacêuticos e outros materiais naturais ou sintéticos como reforço ou aditivo.

Há três razões principais para a aplicação desta carga nanoparticulada em materiais plásticos [12]:

- Melhorar as propriedades mecânicas, como rigidez e tenacidade;
- Modificar o comportamento em processamento do material;
- Reduzir o custo dos produtos finais, contudo, nem sempre é possível, devido ao alto custo de algumas cargas.

Por exemplo, carbonato de cálcio nano particulado aplicado como carga na blenda PVC / CPE (polietileno clorado) têm sido utilizado para a fabricação de perfis de janela. Esta aplicação exige alta rigidez e tenacidade, boa propriedade de fluxo e baixo custo.

Apesar do PVC ser comercialmente o termoplástico mais utilizado, sua processabilidade, estabilidade térmica e propriedades mecânicas são inferiores as das demais *commodities*, como o PP. Sendo assim, suas propriedades podem ser melhoradas pela adição de cargas minerais. A polimerização *in-situ* do PVC, em presença de 5% em massa de  $\text{CaCO}_3$  nano particulado melhora suas propriedades térmicas, bem como aumenta o módulo, a resistência a tração, o alongamento na ruptura e a resistência ao impacto [12].

O significativo efeito de enrijecimento e endurecimento das *commodities* termoplásticas, como PP e PEAD, causada pelo nano  $\text{CaCO}_3$ , pode permitir que estes nanocompósitos sejam utilizados em produtos que são tradicionalmente são fabricados com termoplásticos de engenharia.

Também é possível obter significativa redução de custo. Um aspecto muito interessante é a leveza do nanocompósito conjugada as excelentes

propriedades mecânicas, isso tudo com carregamentos que não chegam a 10% em massa, enquanto que os compósitos formulados com micro particulado apresenta de 15 a 50% de carga em massa, gerando inevitavelmente produtos mais pesados e com propriedades inferiores [12].

O nanocompósito também apresenta boas propriedades óticas como transparência e redução da opacidade, por exemplo, em filmes poliméricos, o que não ocorre com o  $\text{CaCO}_3$  convencional, interessante em embalagens.

Nos polímeros de engenharia podemos citar o nanocompósito PMMA/ $\text{CaCO}_3$  que com baixas quantidades de carga possuem propriedades mecânicas e térmicas superiores ao PMMA puro, sem perda significativa de transparência [12].

Nos elastômeros, pode ser usado como agente reforçante, substituindo parte do negro-de-fumo ou da sílica. Também tem sido utilizado em conjunto com o negro-de-fumo ou outras cargas cerâmicas, como  $\text{TiO}_2$  e  $\text{MgCO}_3$ , para fabricação de selos, tubos de borracha resistentes a óleo, solados de sapato e pneus, melhorando suas propriedades [12].

### 3. REVISÃO DA LITERATURA

Materiais poliméricos têm sido carregados com diversos outros tipos de materiais, buscando-se melhoria de algumas propriedades, tais como, resistência térmica, resistência mecânica, resistência ao impacto, condutividade elétrica e barreira a oxigênio ou vapor de água.

O compósito resultante normalmente apresenta uma forte interação interfacial entre os componentes da mistura. Em geral, elementos macroscópicos reforçadores possuem imperfeições, em virtude disso, a perfeição estrutural tem sido cada vez mais estudada utilizando-se elementos reforçadores menores, chegando à escala nanométrica dos materiais pesquisados [25].

O polipropileno é um dos mais importantes polímeros, pois possui diversas aplicações técnicas. Por causa da sua boa processabilidade, propriedades mecânicas relativamente alta, boa reciclabilidade e baixo custo o polipropileno tem sido cada vez mais utilizado em utilidades domésticas, embalagens e aplicações automotivas. No entanto, devido ao seu baixo módulo e baixa resistência ao impacto, especialmente sob condições extremas, como baixas temperaturas ou altas taxas de deformação, a utilização do PP em aplicações de engenharia ainda é limitada. Então o desafio é melhorar estas propriedades desenvolvendo considerável interesse por este polímero [27].

O carbonato de cálcio é uma das cargas minerais inorgânicas mais utilizadas em PP, em virtude disso, muitos grupos desenvolvem pesquisa sobre o compósito formado entre PP e  $\text{CaCO}_3$ .

A utilização de polipropilenos carregados com cargas minerais representa um segmento comercial muito importante. As cargas de reforço mais utilizadas são talco, mica, sílica e carbonato de cálcio, em quantidades que variam de 10 a 40% em massa. Trabalhos experimentais em compósitos poliméricos indicam significativas melhoras nas propriedades mecânicas, tais como, módulo de tração e flexão, resistência ao impacto, bem como excelente

propriedade de barreira, retardância a chama e resistência à distorção térmica e deformação [27].

Além disso, influencia no processo de cristalização, no grau de cristalização e na nucleação do material. As cargas minerais podem aumentar a temperatura de início de cristalização de polímeros termoplásticos, reduzindo o tempo de ciclo da moldagem por injeção e aumentando o grau de cristalinidade do moldado [25].

Historicamente esta combinação foi aplicada para diminuição de custo em formulações utilizando  $\text{CaCO}_3$  com tamanho de partícula médio entre 1 e 50  $\mu\text{m}$ . Inúmeros estudos mostraram que a melhora das propriedades mecânicas, utilizando-se cargas com tamanho de partícula micrométrico em compósitos, foram mínimas. Este baixo ganho se deve a baixa interação entre o polímero e a carga. Pensando nesse ponto outros estudos foram elaborados visando melhorar a interação dos componentes por meio da modificação superficial do  $\text{CaCO}_3$ . Os efeitos desta modificação foram visualizados na melhora das propriedades mecânicas dos compósitos.

Buscando-se melhorar ainda mais estas propriedades passou-se a utilizar partículas com tamanhos menores, chegando à escala nanométrica. Desta forma a área superficial das partículas aumenta, aumentando também a energia superficial e a interação entre os componentes.

Nanocompósitos representam uma interessante possibilidade para a modificação das propriedades dos polímeros. A grande área interfacial das partículas utilizadas nos polímeros nanocompósito ajuda a influenciar nas propriedades dos compósitos, mesmo com baixas concentrações de carga. Também melhora as propriedades superficiais do artefato, gerando uma superfície mais lisa e com alto brilho, o que comumente não é possível utilizando-se a mesma carga em tamanho de partícula micrométrico [27].

Quando se fala em nanocompósito, logo se pensa nos argilo-minerais, que são exaustivamente estudados, possivelmente pela abundância e origem da matéria-prima. Híbridos entre orgânicos e inorgânicos são formados quando

as cadeias poliméricas são intercaladas entre as camadas ou galerias da argila. Esta intercalação gera uma estrutura em multicamadas na qual predominam distâncias da ordem de nanômetros. Para a obtenção de uma estrutura intercalada é necessário esfoliar a argila gerando assim uma estrutura uniforme e com propriedades diferenciadas [35].

Além das argilas, também podemos utilizar cargas minerais com tamanho de partícula nanométrica, como por exemplo, carbonato de cálcio, sílica, talco entre outras.

É possível melhorar a resistência ao impacto do PP simultaneamente aumentando o módulo elástico com a adição de carbonato de cálcio nanoparticulado [26].

As propriedades dos nanocompósitos também podem ser afetadas pela forma e tamanho do reforço, bem como pelo tipo de agente de acoplamento. A utilização de nanopartículas com forma esférica ou com forma alongada influencia de maneira diferente as propriedades dos compósitos, devido variação na diferença na razão de aspecto.

Todavia, a dispersão homogênea das partículas é muito difícil, devido à alta energia superficial das partículas, gerando aglomerados. Para quebrar estes aglomerados, vários estudos estão em andamento para desenvolver técnicas polimerização *in situ* dos monômeros em presença das nanopartículas. Sob o ponto de vista da engenharia, a técnica mais interessante é a mistura das nanopartículas no polímero fundido, durante a extrusão. Contudo, a incorporação e dispersão das nanopartículas não são possíveis com o uso de técnicas comuns de processamento, isto é, só é possível realizar um bom processamento mediante a modificação da superfície das partículas, evitando-se assim a aglomeração natural das partículas [27].

Visando melhorar a dispersão e conseqüentemente as propriedades do nanocompósito, uma alternativa interessante é modificar a superfície da partícula, evitando assim a formação de aglomerados, aumentando o grau de dispersão e conseqüentemente a adesão superficial com a matriz polimérica.

Usualmente nanopartículas são pré-tratadas com surfactantes ou agentes orgânicos de acoplamento, como já utilizado nos tratamentos dos compósitos tradicionais.

Embora os modificadores tradicionais possam melhorar a dispersão da carga na matriz polimérica, a adesão interfacial entre os componentes se apresenta de maneira insuficiente porque os surfactantes ou agentes de acoplamentos tradicionais não conseguem interagir de maneira efetiva gerando interações em curta distância no nanocompósito [28].

Em virtude disso, nos últimos anos, diversa pesquisas foram realizadas com compatibilizantes polimérico, visando melhorar as propriedades dos compósitos poliméricos. Utilizando monômeros polares reativos, como o ácido acrílico, para tratar a superfície da partícula e sintetizando um agente de acoplamento funcionalizado, o processo de preparação dos materiais é mais efetivo e melhora a dispersão e a adesão interfacial entre a carga e a matriz, conseqüentemente as propriedades são melhoradas [28].

No estudo realizado por Huang e colaboradores [28], o compósito de nano  $\text{CaCO}_3$  e polipropileno, modificado pelo monômero reativo de ácido acrílico, com ou sem o iniciador peróxido de dicumila, foi preparado utilizando-se um método em duas etapas, isto é, primeiramente foi preparado um concentrado em PP, contendo 40% de nano  $\text{CaCO}_3$  em massa, juntamente com o ácido acrílico e o peróxido de dicumila, em diversas concentrações.

O processamento foi realizado em extrusora dupla-rosca. Posteriormente este concentrado foi diluído, pelo mesmo método, em PP de maneira a se obter 1, 2, 5 e 10% em massa de nano  $\text{CaCO}_3$ . O efeito do nano  $\text{CaCO}_3$  e do ácido acrílico sobre as propriedades do nanocompósito foram estudadas por diversas técnicas.

A análise térmica via DSC mostrou que a incorporação de nano  $\text{CaCO}_3$  aumenta a temperatura de cristalização como resultado do efeito da nucleação heterogênea do PP. A adição de ácido acrílico também aumenta a temperatura de cristalização do PP.



Os ensaios mecânicos indicaram que o nano  $\text{CaCO}_3$  pode simultaneamente reforçar e enrijecer o PP, resultando propriedades superiores ao mesmo composto produzido com micro  $\text{CaCO}_3$ . Além disso, a adição de ácido acrílico também melhora as propriedades do nanocompósito e com adição de peróxido de dicumila a concentração de ácido acrílico pode ser diminuída [28].

Outro trabalho importante sobre modificação superficial foi desenvolvido por Demjén e colaboradores [29]. Eles estudaram a influência da adesão superficial da partícula sobre as propriedades mecânicas do compósito. Diferentes compósitos de PP foram preparados com  $\text{CaCO}_3$  tratado com diversos tri-alkoxy silanos funcionalizados e comparados com ácido esteárico, que é um tipo de compatibilizante muito utilizado. A resistência à tração dos compósitos foi determinada e bem como os efeitos de interação interfacial de cada agente. Os autores detectaram que os silanos com grupos amino aumentaram a resistência dos compósitos.

Chan e colaboradores [4] estudaram a incorporação de nano  $\text{CaCO}_3$  com tamanho de partícula de 44nm em PP homopolímero utilizando uma extrusora dupla-rosca. Preparam composições com diversas composições entre 5 e 15% e determinam que a resistência ao impacto do compósito pode aumentar de 55 J/m para 133 J/m adicionando-se 9,2% de  $\text{CaCO}_3$ . Observaram também que a carga atuou como efetivo agente nucleante para o PP diminuindo o tamanho dos esferulitos formados.

Buscando melhorar a propriedade de resistência ao impacto, Zhang e colaboradores [31] preparam o nanocompósito PP/ $\text{CaCO}_3$  em dupla-rosca. Como o nano  $\text{CaCO}_3$  possui pobre dispersabilidade na matriz de PP, foi adicionada uma pequena quantidade de modificador não-iônico (poli-oxietileno noni-fenol – PN) durante a extrusão, melhorando assim a dispersão das nano partículas de  $\text{CaCO}_3$ .

As nano partículas de  $\text{CaCO}_3$  geram pequenos e imperfeitos esferulitos de PP, diminuindo a taxa de crescimento dos esferulitos e induzindo a

formação de uma fase  $\beta$  do PP. Com isso, houve uma pequena melhora na resistência à tração e reduções graduais da elasticidade do nano compósito com ao aumento da concentração das nano partículas de  $\text{CaCO}_3$ . A adições de 1,5% em peso do modificador não-iônico no nanocompósito PP/ $\text{CaCO}_3$  (85/15) não alterou significativamente a resistência à tração nem o módulo elástico, contudo, aumentou consideravelmente a resistência ao impacto Izod do nanocompósito [31].

Em outro trabalho, Moreira e colaboradores [32] estudaram a influência da rotação da rosca da extrusora, durante a incorporação de diversas concentrações de nano  $\text{CaCO}_3$ , nas propriedades de resistência ao impacto e flexão do compósito. As composições foram preparadas em extrusora dupla-rosca utilizando-se um nano  $\text{CaCO}_3$  com tamanho de partícula médio de 40nm nas concentrações de 0, 3, 5, 7, 10 e 15% em PP na presença de uma blenda de antioxidante primário com secundário. Foram obtidos resultados significativos de resistência à flexão sem perda da resistência ao impacto.

Avella e colaboradores [30] verificaram a influência de nano  $\text{CaCO}_3$  na cristalização de iPP. Nanopartículas de  $\text{CaCO}_3$  com diferentes formas cristalinas (calcita e aragonita) foram adicionadas em pequenas quantidades em iPP. As nanopartículas foram revestidas com dois compatibilizantes diferentes (PP-g-MA e Ácido Graxo) para melhorar a dispersão e a adesão com a matriz polimérica. Com isso Avella verificou que o revestimento afeta a capacidade de nucleação do  $\text{CaCO}_3$  durante a formação dos cristais de polipropileno, isto é, a carga revestida com PP-g-MA promove a nucleação com sucesso enquanto que o revestimento de ácido graxo atrasa este mecanismo. Está diferença pode ser atribuída à diferença de estado físico dos revestimentos na temperatura investigada bem como a dissolução pelo ácido graxo das heterogeneidades presentes na matriz polimérica.

Thio e colaboradores [33] estudaram o efeito do tamanho da partícula de  $\text{CaCO}_3$  nas propriedades mecânicas do PP.

Para isso, os autores estudaram três tipos diferentes de  $\text{CaCO}_3$  com diferentes tamanhos de partícula. Os tamanhos escolhidos foram 0,07, 0,7 e 3,5 $\mu\text{m}$ . Cada carga foi incorporada ao PP em proporções que variaram de 0,05 a 0,30% em volume. Na pesquisa foram realizados os seguintes ensaios: ensaio de tração com baixas velocidades, impacto Izod variando a profundidade do entalhe, e resistência à fratura. Em baixas concentrações, a adição de carga aumenta o módulo e diminuiu a resistência à tração, independente do tamanho da partícula da carga. A resistência ao impacto aumenta com a adição de carga até uma concentração crítica, na qual observa-se a diminuição desta propriedade.

A carga com diâmetro de 0,7 $\mu\text{m}$  aumentou a resistência ao impacto do compósito em 4 vezes o valor do PP não carregado, quando em concentração de 5% em volume. As demais partículas tiveram baixas ou nenhuma contribuição no aumento da resistência ao impacto do nanocompósito. O autor justifica estes valores a pobre dispersão obtida no sistema [33].

Visando melhorar as propriedades de outras matrizes poliméricas, observam-se diversos estudos nas áreas dos compósitos, utilizando outros polímeros além do PP.

Sahebian e colaboradores [34] estudaram a aplicação de nano  $\text{CaCO}_3$  em HDPE visando à melhoria de suas propriedades térmicas. O nanocompósito foi produzido em extrusora dupla-rosca incorporando-se 10% de  $\text{CaCO}_3$  com tamanho de partícula de 70nm. As propriedades deste nanocompósito foram investigadas em DSC e TMA. Os ensaios em DSC indicaram um aumento na Capacidade Calorífica, Entalpia de fusão e Grau de Cristalinidade do compósito. Enquanto que os ensaios em TMA mostraram um aumento na estabilidade dimensional do material.

Em outro estudo, Jiang e colaboradores [35] preparam compósitos utilizando dois tipos de  $\text{CaCO}_3$ , isto é, com tamanho de partícula micrométrico e outro nano particulado em uma matriz de ABS. O  $\text{CaCO}_3$  com tamanho de partícula micrométrico possui limitado efeito sobre as propriedades dos

polímeros devido a sua baixa interação com a matriz. Diversos estudos visam melhorar esta interação. O  $\text{CaCO}_3$  não possui estrutura lamelar e, portanto não há intercalação ou esfoliação nos compósitos com nano carga. No entanto, as propriedades obtidas são oriundas da altíssima interação interfacial entre a partícula e o polímero.

Devido à diferença de diâmetro existente entre uma partícula com tamanho micrométrico e nano particulado, suas áreas superficiais são diferentes, isto é, a nano partícula possui uma área muito maior que a micro, possuindo assim, maior energia superficial e conseqüentemente, gerando maior interação com a matriz. Os autores utilizaram um micro  $\text{CaCO}_3$  com tamanho médio de partícula de  $5\mu\text{m}$  e o nano  $\text{CaCO}_3$  com tamanho médio de  $40\text{nm}$ . As composições foram preparadas em dupla-rosca e os corpos-de-prova preparados por injeção.

As micrografias em MEV mostraram que o nano  $\text{CaCO}_3$  apresentou melhor dispersão que o micro  $\text{CaCO}_3$  na matriz de ABS. O microcompósito apresentou maior módulo em relação ao ABS, contudo as resistências à tração e ao impacto ficaram menores. Já com o nanocompósito, o módulo e as resistências à tração e impacto aumentaram, o que pode ser explicado pela maior interação entre carga e polímero e a ocorrência do mecanismo de tenacificação por cavitação [35].

Outras cargas minerais também foram estudadas. No trabalho realizado por Mareri e colaboradores [36], adicionou-se de caulim com  $350\text{nm}$  em PP nas proporções de 10, 20, 30 e 40% em massa. Para melhorar a compatibilidade entre a carga e a matriz, utilizou-se diferentes agentes de compatibilização, isto é, ácido esteárico ou sal quaternário de amônio. Observou-se que com o aumentando da concentração de carga, a resistência ao impacto diminuía enquanto que o módulo de Young aumentava, contudo estas variações foram mais bem evidenciadas com a adição dos compatibilizantes, dentre os quais o sal quaternário de amônio promoveu a melhor dispersão da carga gerando as melhores propriedades mecânicas. Além disso, a presença do sal quaternário

de amônio criou uma interfase macia ao redor de cada partícula de caulim, o que refinou a estrutura cristalina da matriz.

Outra nano carga estudada foi o óxido de zinco (ZnO) como carga no PP. Zhao e colaboradores [37] estudaram o efeito da foto-degradação do PP carregado com está nano carga. A degradação dos polímeros é um fenômeno que leva a perda de suas características químicas, físicas e mecânicas. Muitos fatores podem causar a degradação, entre eles podemos citar luz solar, calor, ataques químicos, fadiga, absorção de água, etc. Dentre estes fatores a radiação UV é a fator mais preocupante para os artefatos expostos ao ambiente externo, principalmente os polímeros devido às quebras de cadeia sofridas por radiações no comprimento de onde entre 310 e 350nm. Buscando evitar este problema, busca-se estabilizar os polímeros.

A maioria dos estudos sobre foto-degradação em PP estão focados nos mecanismos e taxas e as conseqüentes alterações nas propriedades. A conseqüência é a fragilização do polímero, em especial na superfície. Fissuras superficiais são formadas devido às contrações das camadas superiores, deteriorando as propriedades mecânicas, principalmente a ductilidade.

Estudos mostram que a incorporação de nano ZnO em PP pode melhorar significativamente a resistência a foto-degradação do PP pela radiação UV. Ensaio em FT-IR indicaram uma redução dos picos de carbonila ( $1600-1800\text{ cm}^{-1}$ ), comparado ao PP puro, o que indica uma diminuição no grau de degradação da matriz polimérica. Ensaio mecânicos de tração indicaram que a incorporação de 5% de ZnO em PP ajudaram a reduzir a extensão da degradação causada pela radiação UV, comparado ao PP sem carga [37].

Com base nos artigos apresentados anteriormente, pode-se observar que o carbonato de cálcio nano particulado apresenta grande interesse em aplicações. Conseqüentemente, o composto polipropileno com carbonato de cálcio, também recebe destaque entre as pesquisas, devido à aplicabilidade deste polímero.

O grande desafio é processar estes componentes de forma a obter a máxima interação e conseqüentemente propriedades interessantes. Para isso, os autores utilizaram diversas substâncias compatibilizantes como titanato, organosilano, ácido esteárico e anidrido maleico. Iniciando pela mistura, que na maioria dos casos, foi realizada em um misturador mecânico convencional. Na seqüência, o processamento foi realizado em extrusora dupla-rosca, com diferentes parâmetros como temperatura, velocidade e perfil de rosca.

Como apresentado anteriormente, alguns autores preferiram a preparação do nanocompósitos em uma única etapa, enquanto outros prepararam um concentrado e posteriormente diluíram em PP. As propriedades finais foram medidas por diversas técnicas, em função da propriedade investigada.

Sendo assim, nosso estudo foi focado na preparação dos compósitos PP com  $\text{CaCO}_3$  utilizando com agente de compatibilização PP-g-MA. O processamento, em extrusora dupla-rosca, foi realizado em duas etapas, isto é, preparação de um concentrado seguido de diluições. Em cada etapa foram realizados os ensaios pertinentes, para a avaliação das propriedades de interesse.

## 4. MATERIAIS E METÓDOS

### 4.1. Desenvolvimento do Trabalho

O trabalho foi desenvolvido basicamente em três etapas distintas, denominadas de preparação do concentrado, diluição do concentrado e caracterização.

Primeiramente, foi preparado o concentrado, em extrusora dupla rosca co-rotacional, seguindo o delineamento de experimento. Na seqüência, foram realizadas algumas diluições de cada concentrado preparado na etapa anterior, preparando assim o compósito. Cada compósito foi caracterizado, segundo o objetivo do trabalho. Estas atividades foram descritas no item 4.3

### 4.2. Materiais

Para a realização deste trabalho foram empregadas as seguintes matérias primas:

#### 4.2.1. Carbonato de Cálcio Nano particulado

A carga mineral com tamanho de partícula nanométrica escolhida para a execução deste trabalho foi o  $\text{CaCO}_3$  NPCC-201, fabricado pela empresa NanoMaterial Technology Pte *Ltd*, localizada em Singapura e que possui as seguintes características indicadas na Tabela 4.1 [39]

Tabela 4.1 – Carbonato de cálcio nano particulado

Propriedade	Unidade	Valor
Aparência	-	Pó branco
Massa específica	$\text{g/cm}^3$	2,5 – 2,6
Tamanho médio de partícula ( $D_{50}$ )	nm	40
Área superficial	$\text{m}^2/\text{g}$	40
Forma da partícula	-	Cúbica
Pureza	%	> 94,5
Tratamento Superficial	-	Ácido graxo

#### 4.2.2. Carbonato de Cálcio Micro particulado

A outra carga mineral selecionada para a execução deste trabalho foi o  $\text{CaCO}_3$  Omyacarb 1T-AV fabricado pela empresa Omya International AG e que possui as seguintes características apresentadas na Tabela 4.2 [40]

Tabela 4.2 – Carbonato de cálcio micro particulado

Propriedade	Unidade	Valor
Teor de $\text{CaCO}_3$	%	97,5
Top cut (D98%)	$\mu\text{m}$	8
Tamanho médio de partícula ( $D_{50}$ )	$\mu\text{m}$	1,6 – 1,7
Absorção de óleo	g/100g	18

De acordo com as formas morfológicas apresentadas na Figura 2.4 e nas fichas técnicas acima, ambos carbonatos de cálcio apresentam razão de aspecto igual a -1, que corresponde a forma cúbica.

#### 4.2.3. Polipropileno Enxertado com Anidrido Maleico

Na preparação do nanocompósito, denominado neste trabalho como concentrado, foi empregado o Polipropileno enxertado com Anidrido Maleico (PP-g-MA) Fusabond<sup>®</sup> P MD353D da DuPont, recomendado para acoplamento de cargas em compósitos de polipropileno. As características deste material estão descritas na Tabela 4.3. [41]

Tabela 4.3 – Polipropileno Enxertado com Anidrido Maleico

Propriedade	ASTM	Unidade	Valor
Forma física	-	-	Grânulos
Índice de Fluidez (190°C / 2,16kg)	D 1238	g/10min	450
Índice de Fluidez (160°C / 0,325kg)	D 1238	g/10min	22,4
Densidade (23°C)	D 792	g/cm <sup>3</sup>	0,910
Concentração de anidrido maleico	-	%	Muito alto
Ponto de Fusão	D 3418	°C	136



#### 4.2.4. Polipropileno homopolímero

Para a diluição do concentrado foi empregado o Polipropileno H301 da empresa Braskem, que possui as seguintes características indicadas na Tabela 4.4. [42]

Tabela 4.4 – Polipropileno Homopolímero

Propriedade	ASTM	Unidade	Valor
Índice de Fluidez (230°C / 2,16kg)	D 1238 L	g/10min	10
Densidade (23°C)	D 792 A	g/cm <sup>3</sup>	0,905
Módulo de Flexão	D 790	GPa	1,51
Módulo de Elástico sob tração	D 638	GPa	1,10
Resistência a Tração no escoamento	D 638	MPa	32
Alongamento no escoamento	D 638	%	14
Resistência ao Impacto IZOD a 23°C	D 256-A	J/m	30
HDT a 1820kPa	D 648	°C	53
HDT a 455kPa	D 648	°C	91
Temperatura Vicat - 1kg	D 1525	°C	153

#### 4.3. Métodos

##### 4.3.1. Delineamento

Visando a obtenção dos valores máximos das propriedades dos compósitos, este desenvolvimento pretendeu determinar a melhor condição de processamento. Para isso, foi realizado um Delineamento de Experimento, combinando três variáveis em dois níveis diferentes, como descrito abaixo:

- Rotação da extrusora ( $\omega$ ) = 250 e 500 rpm
- Vazão da extrusora ( $\Theta$ ) = 10 e 15 kg/h
- Tamanho médio da partícula ( $\phi$ ) = 40nm e 1,7 $\mu$ m

Para identificação dos ensaios, cada amostra foi identificada segundo metodologia apresentada na Figura 4.1

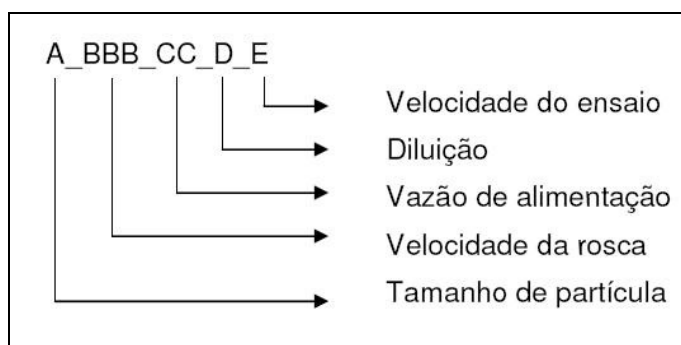


Figura 4.1 – Metodologia para identificação das amostras

Combinando-se as variáveis apresentadas acima e seus respectivos valores obtemos 8 condições de processamento dos concentrados, como é apresentado na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 – Delineamento de experimento

Corrida (Run)	Denominação	Rotação (RPM)	Vazão (kg/h)	Partícula ( $\mu\text{m}$ )
Concentrado 1	N_250_10	250	10	0,04
Concentrado 2	M_250_10	250	10	1,7
Concentrado 3	N_250_15	250	15	0,04
Concentrado 4	M_250_15	250	15	1,7
Concentrado 5	N_500_10	500	10	0,04
Concentrado 6	M_500_10	500	10	1,7
Concentrado 7	N_500_15	500	15	0,04
Concentrado 8	M_500_15	500	15	1,7

#### 4.3.2. Preparação dos Concentrados

Para a preparação dos concentrados foi utilizada a seguinte formulação apresentada na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 – Formulação

Matéria-prima	Concentração (%)
Carbonato de cálcio	20
PP homopolímero	70
PP-g-MA	10

O teor de carbonato de cálcio nano particulado teórico é de 20%, contudo realizou-se uma correção em função do grau de pureza do material. Sendo assim, o teor real do  $\text{CaCO}_3$  micro particulado foi de 20,5% e o de nano particulado 21,2%. O balanço da formulação foi realizado com o PP homopolímero, completando o 100%.

Os concentrados foram processando em extrusora dupla-rosca co-rotacional, Fabricante Krupp Werner & Pfleiderer, modelo ZSK-25 de 25mm e L/D de 40. A extrusora possui 4 zonas de aquecimento, as quais foram ajustadas conforme apresentado na Tabela 4.7. A alimentação foi realizada em uma única etapa.

Tabela 4.7 – Perfil de aquecimento da extrusora

Zona	Temperatura (°C)	Função
Z1	140	Transporte
Z2	160	Cisalhamento
Z3	180	Transporte
Z4	180	Cisalhamento
Cabeçote	180	-

O perfil da rosca da extrusora utilizado foi baseado no esquema apresentado na Figura 4.2 [38]. Foi necessário adaptação devido a diferença de L/D entre as extrusora.

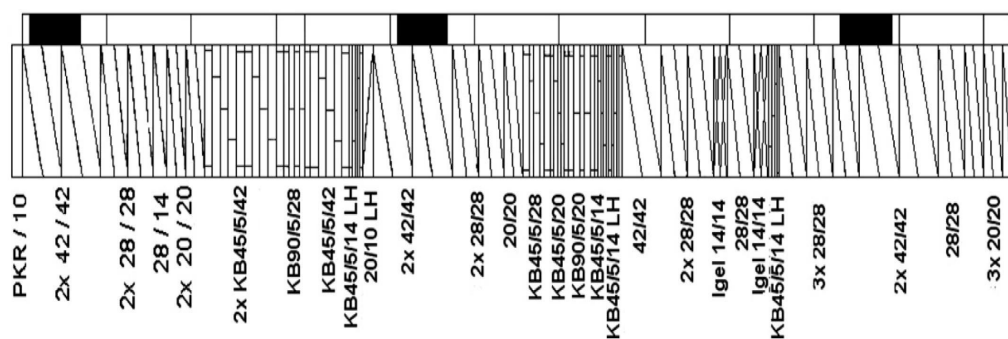


Figura 4.2 – Ilustração do perfil da rosca utilizada no processamento

Após a preparação dos concentrados, as 8 amostras foram diluída em PP homopolímero, conforme descrito a seguir.

#### 4.3.3. Preparação dos Compósitos

Nesta etapa, cada um dos 8 concentrados produzidos anteriormente, foi diluído em polipropileno homopolímero na mesma extrusora dupla-rosca descrita anteriormente, de acordo com as condições de operação apresentadas na Tabela 4.8.

Tabela 4.8 – Parâmetros da extrusora para diluição dos concentrados

Parâmetro	Valor
Rotação	500 rpm
Vazão de Alimentação	10 kg/h
Temperatura da Z1	140
Temperatura da Z2	150
Temperatura da Z3	180
Temperatura da Z4	180
Temperatura do cabeçote	180



Devido à diluição dos concentrados, o teor de carbonato de cálcio presente nos compósitos foi função da proporção adicionada ao PP homopolímero, isto é, quanto maior a adição, maior foi o teor final de carbonato de cálcio no compósito. Os teores finais são apresentados Tabela 4.10

Tabela 4.10 – Concentração de CaCO<sub>3</sub> nos compósitos

Teor de concentrado adicionado (%)	Teor de CaCO <sub>3</sub> nos concentrados (%)	Teor de CaCO <sub>3</sub> nos compósitos (%)
2,5	20	0,5
7,5	20	1,5
25,0	20	5,0
50,0	20	10,0

Sendo assim, a identificação de cada compósito, em função de sua concentração e dos parâmetros de preparação é apresentado na Tabela 4.11

Tabela 4.11 – Identificação dos compósitos

Amostras	Teor de CaCO <sub>3</sub> nos compósitos (%)			
	0,50	1,50	5,00	10,0
Compósito 1	N_250_10_0,50	N_250_10_1,50	N_250_10_5,00	N_250_10_10,0
Compósito 2	M_250_10_0,50	M_250_10_1,50	M_250_10_5,00	M_250_10_10,0
Compósito 3	N_250_15_0,50	N_250_15_1,50	N_250_15_5,00	N_250_15_10,0
Compósito 4	M_250_15_0,50	M_250_15_1,50	M_250_15_5,00	M_250_15_10,0
Compósito 5	N_500_10_0,50	N_500_10_1,50	N_500_10_5,00	N_500_10_10,0
Compósito 6	M_500_10_0,50	M_500_10_1,50	M_500_10_5,00	M_500_10_10,0
Compósito 7	N_500_15_0,50	N_500_15_1,50	N_500_15_5,00	N_500_15_10,0
Compósito 8	M_500_15_0,50	M_500_15_1,50	M_500_15_5,00	M_500_15_10,0

Como referências, foram preparadas 5 amostras em branco, sendo que 4 amostras em PP homo com adição de teores de PP-g-MA correspondentes aos existentes nos compósitos contendo 2,5, 7,5, 25,0 e 50,0% do concentrado, e a quinta contendo somente PP homo para verificação do grau

de degradação do polímero gerado pelo processamento, conforme apresentado na Tabela 4.12 abaixo.

Tabela 4.12 – Amostras em branco

Amostras	PP Homo (%)	PP-g-MA (%)
Branco 1.1	100,00	0,00
Branco 1.2	99,75	0,25
Branco 1.3	99,25	0,75
Branco 1.4	97,50	2,50
Branco 1.5	95,00	5,00

#### 4.4. Caracterização

Em cada etapa do processamento foram realizados alguns ensaios para caracterização das amostras com o intuito de entender melhor o comportamento dos compósitos.

##### 4.4.1. Caracterização das matérias-primas

##### 4.4.1.1. Caracterização do carbonato de cálcio

Para a caracterização morfológica das amostras de micro particulado carbonato e de nano particulado carbonato de cálcio, foram empregadas três técnicas: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Difração de Raios-X (WADX) e Área Superficial (BET).

##### 4.4.1.1.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Diferentemente do microscópio ótico, que utiliza luz para formar a imagem, os microscópios eletrônicos utilizam elétrons. Na Microscopia Eletrônica de Varredura a superfície da amostra a ser ensaiada é bombardeada por um feixe de elétrons. Os elétrons interagem com a amostra e são coletados por um detector [43].

Os microscópios pertencem basicamente a duas categorias: os microscópios luminosos (LM) e os microscópios eletrônicos (ME). As diferenças estão na radiação utilizada e na maneira como ela é refratada. No caso dos microscópios luminosos, utiliza-se a radiação de ondas luminosas, sendo que esta radiação é refratada através de lentes de vidro, geralmente produzem aumentos da ordem de 1000 vezes.

Nos microscópios eletrônicos, a radiação utilizada é a de feixe de elétrons sendo que estes são refratados por meio de lentes eletrônicas. Estes microscópios produzem aumentos úteis de 200.000 a 400.000 vezes, sendo que o seu poder de resolução é de cerca de 100 vezes maior que os microscópios luminosos.

A versatilidade da microscopia eletrônica de varredura e da microanálise se encontra na possibilidade de se poder captar e medir as diversas radiações provenientes das interações elétron-amostra. Estas interações podem revelar informações da natureza da amostra incluindo composição, topografia, potencial eletrostático, campo magnético local e outras propriedades da amostra. [44]

A microscopia eletrônica de varredura teve seu início em 1935. Em 1938, Von Ardenne construiu o primeiro microscópio eletrônico de transmissão de varredura adaptando bobinas de varredura ao microscópio eletrônico de transmissão. No entanto, o primeiro microscópio eletrônico de varredura para observação de amostras espessas foi construído em 1942 nos laboratórios da RCA usando o detector de elétrons secundários para obter a imagem.

Modificações foram sendo introduzidas por meio de melhoras nos detectores e então em 1965 foi o primeiro MEV comercial pela *Cambridge Scientific Instrument*. Desde então, muito avanço tem sido feito, principalmente em relação à fonte de elétrons, a parte eletrônica e computacional.[44]

O MEV, consiste basicamente da coluna ótica eletrônica (canhão de elétrons e sistema de demagnificação), da unidade de varredura, da câmara de



amostra, do sistema de detectores e do sistema de visualização da imagem, como ilustrado na Figura 4.3

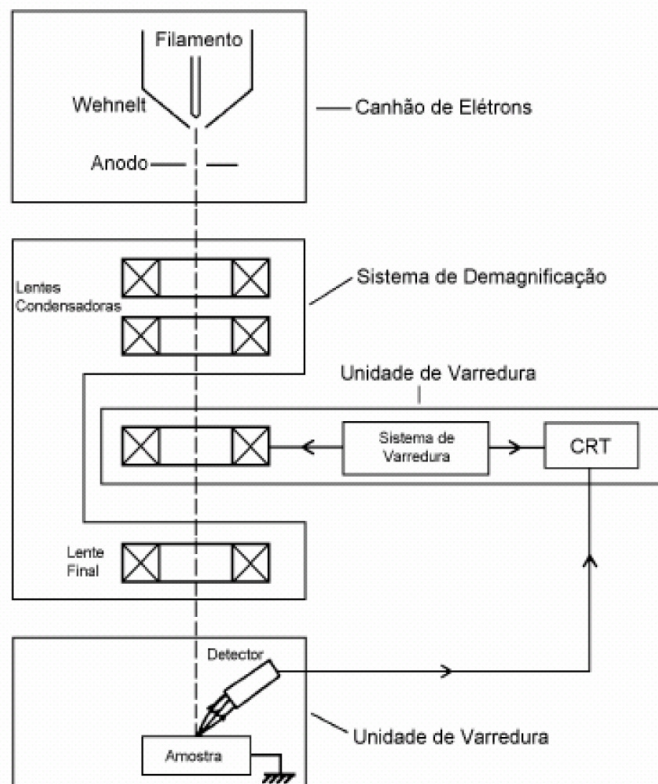


Figura 4.3 – Representação esquemática dos componentes do MEV

Ao MEV pode ser acoplado o sistema de EDS (*Energy Dispersive System*), o qual possibilita a determinação da composição qualitativa e semiquantitativa das amostras, a partir da emissão de raios X característicos. O limite de detecção é da ordem de 1%, mas pode variar de acordo com as especificações utilizadas durante a análise, como o tempo de contagem, por exemplo.

Os materiais não condutores de corrente elétrica devem ser previamente metalizados para serem analisados no MEV/EDS. A metalização consiste na precipitação, a vácuo, de uma película micrométrica de material condutor (como por exemplo, o ouro ou carbono) sobre a superfície do material, possibilitando assim a condução da corrente elétrica. [44]

A análise de MEV/FEG foi realizada no LIEC, no Departamento de Química da UFSCar, utilizando o microscópio eletrônico de modelo Zeiss-Supra 35.

Utilizando a microscopia eletrônica de varredura foi possível determinar o tamanho médio das partículas do carbonato de cálcio micro e nano particulado.

#### 4.4.1.1.2. Difração de Raios-X

Já na difração de Raios-X, é possível determinar o arranjo atômico e molecular das substâncias sólidas, bem como seu arranjo cristalino. Isso é possível graças ao espalhamento que parte de um feixe de raios-x sofre ao incidir sobre um material. [2].

Análise foi realizada no LIEC, do Departamento de Química da UFSCar, no equipamento da marca Rigaku, modelo DMax 2500 PC equipado com tubo de alvo de cobre. As amostras foram submetidas a uma fonte de radiação  $\text{CuK}\alpha$  com comprimento de onda de  $1,54056 \text{ \AA}$ , com varredura a  $2\theta$  no intervalo 5 a 75 graus.

Está técnica foi empregada para determinar a estrutura cristalina dos carbonatos, pois as propriedades dos compósitos podem estar associadas ao arranjo cristalino dos átomos.

#### 4.4.1.1.3. Área Superficial Específica (BET)

Um dos métodos mais comuns de determinação da área específica de um sólido se baseia na determinação da quantidade de um adsorvato necessária para recobrir com uma monocamada a superfície de um adsorvente.

Os adsorvatos normalmente utilizados para esse fim são gases e, por isso, torna-se necessário o estudo da interação entre o gás e o sólido no processo de adsorção.

Quando um sólido é exposto a um gás ou vapor em um sistema fechado à temperatura constante, o sólido passa a adsorver o gás, ocorrendo assim um aumento da massa do sólido e um decréscimo da pressão do gás. Após um determinado tempo, a massa do sólido e a pressão do gás assumem um valor constante. A quantidade de gás adsorvida pode ser calculada pela diminuição da pressão por meio da aplicação das leis dos gases ou pela massa de gás adsorvida pelo sólido [45].

Em termos termodinâmicos, a adsorção significa que a energia livre do sistema final em relação ao inicial é negativa. O fenômeno apresenta grande complexidade, pois é dependente da estrutura do sólido, das interações entre as moléculas na fase sólida e adsorvida, dependentes não só do sistema sólido-fluido, mas também da temperatura e pressão. Desta forma, a partir de medidas de adsorção de gases, pode-se gerar informações valiosas sobre a estrutura do sólido, tais como área específica e porosidade. As medidas de adsorção são tomadas a uma dada temperatura e correlacionam a quantidade adsorvida com a pressão. Este conjunto de dados caracteriza a isoterma de adsorção que se apresenta sob varias formas. Para a determinação da área específica é necessário o conhecimento de 3 variáveis que são:

**Amostra:** Massa da amostra em gramas.

**Pressão:** Pressão relativa

**Adsorvato:** Massa do adsorvato adsorvido na superfície da amostra a pressões relativas na faixa de  $0,05 \leq P/P_0 \leq 0,25$ .

Os pioneiros no desenvolvimento de uma metodologia de medida de área específica foram Brunauer, Emmett e Teller que com base na isoterma de Langmuir criaram a Equação de BET, apresentada na Equação 4.1 [45]

$$\frac{\frac{P}{P_0}}{V \times \left(1 - \frac{P}{P_0}\right)} = \frac{1}{V_m c} - \left[\frac{c-1}{V_m c}\right] \times \left(\frac{P}{P_0}\right) \quad \text{Equação 4.1}$$

Desse modo, variando-se a pressão parcial da corrente gasosa que passa pelo sólido e considerando a formação de uma monocamada de gás inerte obtêm-se valores do volume de gás na superfície (V). Utilizando o volume de gás adsorvido ( $V_m$ ) pode-se calcular o número de moléculas de gás necessário para a formação de uma monocamada ( $N_m$ ) e considerando que cada molécula ocupa uma área A ( $N_2=16,2 \text{ \AA}^2$ ) pode-se obter a área superficial (S) do sólido pela Equação 4.2.

$$S = A \times N_m \quad \text{Equação 4.2}$$

Análise foi realizada no LIEC, do Departamento de Química da UFSCar, no equipamento da marca Micromeritics Instrument Corporation, modelo ASAP 2000 V3.03 A, com gás de nitrogênio.

Está técnica foi utilizada para a determinação da área superficial específica dos carbonatos de cálcio utilizados. [45]

#### 4.4.1.2. Caracterização do polipropileno homopolímero

Na caracterização do polipropileno homopolímero foi determinado o índice de fluidez (MFI) e o espectro na região do infravermelho (FT-IR).

#### 4.4.1.2.1. Índice de Fluidez

O índice de fluidez dos polímeros é uma medida do comportamento do fluxo do material, sendo uma medida de classificação do material quanto ao processo e a aplicação. O equipamento para medida do índice de fluidez consiste em um barril aquecido com um pistão acionado por uma massa padrão.

O polímero flui por um capilar padronizado e o valor do índice de fluidez é a massa de polímero que flui por este capilar no intervalo de tempo de 10 minutos (g/10min). A norma ASTM D1238-07 determina os principais parâmetros para a execução deste ensaio tais como diâmetro do capilar de 2,095mm e altura de 8,0mm.

As condições de ensaio, também são definidos em função do material, como por exemplo, 2,16kg e 190°C para o polietileno e 2,16kg e 230°C para o polipropileno [46]

Valores de índice de fluidez baixos estão relacionados a valores de viscosidades ( $\eta$ ) altas do polímero naquela temperatura e taxa de cisalhamento. Portanto, o índice de fluidez é uma medida isolada do comportamento reológico de um polímero e pode ser interpretada de maneira inadequada não representando assim o comportamento reológico completo do material [3].

Na execução deste trabalho foi utilizado o plastômetro de marca Ceast, modelo Type 6542, localizado na empresa Cromex S/A. O ensaio foi realizado com massa de 2,16kg na temperatura de 230°C.

Este ensaio teve por finalidade determinar o índice de fluidez real do polipropileno homopolímero utilizado na preparação do diluído.

#### 4.4.1.2.2. Espectrofotometria na Região do Infravermelho (FT-IR)

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho é uma técnica analítica qualitativa e quantitativa amplamente utilizada em laboratórios industriais de controle de qualidade e de pesquisa e desenvolvimento, e laboratórios de pesquisa acadêmica.

Empregada na determinação estrutural de substâncias e na quantificação de um ou vários constituintes em misturas complexas, fornece resultados rápidos e precisos. Além disso, a facilidade no preparo da amostra, a possibilidade de análise de amostras sólidas, líquidas e gasosas, translúcidas ou opacas, a versatilidade do equipamento de infravermelho e o baixo custo relativo, são alguns dos fatores que contribuem ao sucesso do uso desta técnica.

A espectroscopia no infravermelho se baseia no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibração específicas, as quais correspondem a níveis de energia da molécula (chamados nesse caso de níveis vibracionais). Se a molécula receber radiação eletromagnética com 'exatamente' a mesma energia de uma dessas vibrações, então a luz foi absorvida desde que sejam atendidos a determinadas condições. Se uma molécula receber a radiação eletromagnética com a mesma energia de uma dessas vibrações, então a radiação foi absorvida e as ligações químicas sofrerão vibração.

Na execução das medições deste trabalho foi utilizado o espectrofotômetro na região do infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) marca Nicolet, modelo Nexus 470.

Utilizou-se um acessório do tipo Transmitância com detector DTGS e Beamsplitter de KBr. Em cada leitura o equipamento realizou 32 scans na região de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$

Este ensaio foi realizado para gerar um espectro de infravermelho do polipropileno homopolímero visando comparação com o espectro de infravermelho do PP-g-MA e identificação dos picos.

#### 4.4.1.3. Caracterização do polipropileno enxertado (PP-g-MA)

Na caracterização do polipropileno enxertado foi determinado o índice de fluidez (MFI) e o espectro na região do infravermelho (FT-IR) para a quantificação do teor de anidrido maleico no PP enxertado.

##### 4.4.1.3.1. Índice de Fluidez

Este ensaio tem por finalidade determinar o índice de fluidez real do polipropileno modificado utilizado na preparação do concentrado.

##### 4.4.1.3.2. Espectrofotometria na Região do Infravermelho (FT-IR)

Neste caso, a técnica utilizada tem a finalidade de determinar o teor de anidrido maleico contido no polipropileno modificado.

Foram feitos filmes termoprensados, com espessura de 40-60  $\mu\text{m}$ . Em seguida, colocados na estufa com aproximadamente 120°C e em dessecador ligado a bomba a vácuo, ambos por mais de 24 horas.

Os filmes foram fixados em suportes específicos para filmes para a utilização de análise de infravermelho, em equipamento Bomem Hartmann & Braun/MB Modelo 102. Obteve-se a linha base com 32 varreduras e 2  $\text{cm}^{-1}$  de resolução na faixa de comprimento de onda de 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ . Os espectros das amostras foram obtidos nas mesmas condições de varredura da linha de base [47].

O processo de preparação dos filmes foi descrito no item 4.4.3.3

Quanto à quantificação do teor de anidrido maleico presente no PP-g-MA, primeiramente foi iniciado o estudo pela curva de calibração para a quantificação do teor de MA na matriz polimérica do PP.

Assim, foram feitos alguns filmes misturando o MA ao polímero. Observou-se que o MA não era suficientemente estável para a obtenção da curva e optou-se por fazer os filmes com Dodecil-anidrido-succínico (DSA),

utilizando-se fatores de conversão para que fosse possível quantificar o teor de MA na amostra do PP-g-MA comercial.

Esse fator de conversão está relacionado com a quantidade de mols presente em cada composto, ou seja, DSA e MA. Desta maneira o fator de conversão é dado pela Equação 4.3, apresentada abaixo:

$$\%MA = \%DSA \times 0,368$$

Equação 4.3

Para a obtenção deste método, diversos experimentos foram realizados até se chegar à metodologia adequada para confecção dos filmes de PP com DSA e dentre eles, o mais adequado está descrito a seguir [47].

Pesou-se a porcentagem desejada de DSA, e em seguida um grama de PP finamente triturado. Notou-se que foi preciso peneirar o PP para se obter uma porção bem triturada, o que foi fundamental para a homogeneidade do filme.

Em seguida, foi misturado o PP com o DSA. A prensagem foi realizada numa termoprensa a 180°C, da mesma maneira como descrito no item 4.4.3.3.

Foram realizadas análises utilizando filmes de PP com porcentagens crescentes de DSA: 0,25%; 0,50%; 1,50%; 2,00% e 2,50% e também da amostra de PP-g-MA comercial.

Cada filme foi dividido em 4 partes iguais e neles foram realizados análises de FT-IR, no caso das amostras de PP+DSA, foram armazenados sob vácuo para uma maior estabilização do DSA [47].



#### 4.4.2. Caracterização do concentrado

Na caracterização do concentrado foram realizados a Determinação do Teor de Cinzas (inorgânicos) e Difração de Raios-X.

##### 4.4.2.1. Determinação do teor de cinzas

O ensaio para determinação do teor de inorgânicos ou cinzas em polímeros é normalizado pela ASTM D5630-06 que recomenda a calcinação da amostra em um forno mufla na temperatura de 600°C durante 1h ou até massa constante [48].

O ensaio foi realizado em forno mufla, do fabricante Quimis e modelo Q-318-M-24.

O objetivo deste ensaio é verificar a concentração real de inorgânicos no concentrado, detectando assim possíveis perdas durante seu processamento.

##### 4.4.2.2. Difração de Raios-X

Nesta etapa, o ensaio de Difração de Raios-X tem o objetivo de determinar a estrutura cristalina do concentrado.

O ensaio foi realizado com descrito anteriormente, contudo, o a faixa de  $2\theta$  utilizada foi de 1 à 30 graus. Com isso foi possível caracterizar a carga e a cristalinidade do composto.

#### 4.4.3. Caracterização do Compósito

Os compósitos foram caracterizados segundo suas propriedades térmicas e mecânicas, como descrito a seguir.

#### 4.4.3.1. Propriedades Mecânicas

Um dos motivos pelo qual adicionamos cargas minerais aos polímeros é o incremento em suas propriedades mecânicas. Para avaliar estas propriedades foram realizados os seguintes ensaios:

##### 4.4.3.1.1. Tração

A resistência à tração dos materiais, provavelmente é a propriedade mais comumente determinada. É caracterizada pela aplicação de uma força que irá tracionar o material gerando uma variação no seu comprimento original. Posteriormente estas características apresentadas de maneira gráfica plotadas em um sistema de Tensão ( $\sigma$ ) versus Deformação ( $\epsilon$ ) [2].

O ensaio foi realizado segundo a norma ASTM D638-99 nos corpos-de-prova moldados por injeção foram ensaiados para determinação do Módulo Elástico, Resistência a Tração e Alongamento dos compósitos [49].

Os corpos-de-prova foram preparados por moldagem por injeção, na injetora Pavan Zannete modelo NFN 150P a 200°C de temperatura e 70 bar de pressão de injeção. A temperatura do molde foi de  $23 \pm 2^\circ\text{C}$  e o tempo de resfriamento de 35 segundos.

Neste trabalho, também foi aprofundada a análise desta propriedade mecânica, realizando ensaios em diferentes velocidades (20, 50 e 100mm/min). Com isso foi possível determinar o volume de ativação das cargas, utilizando a equação de Eyring (Equação 4.4), que está relacionada à mobilidade na interface orgânica-inorgânica do compósito.

#### 4.4.3.1.2. Volume de Ativação

Uma propriedade interessante para nanocompósitos é o Volume de Ativação. Esta propriedade é determinada pela equação de Eyring e está relacionado à mobilidade na interface orgânica-inorgânica, isto é, na interface polímero-carga. Com isso, quanto menor o volume de ativação do compósito, maior foi o grau de restrição à mobilidade dos segmentos de cadeia na interface polímero carga. O modelo é representado na Equação 4.4 [50].

$$\sigma \cong \frac{Q}{V} + \frac{RT}{V} \times \ln\left(\frac{V}{V_0}\right) \quad \text{Equação 4.4}$$

Onde

$\sigma$  = resistência à tração no ponto de máxima deformação

Q = energia de ativação

V = volume de ativação

T = temperatura

R = constante dos gases.

A correlação entre  $\sigma$  e o logaritmo natural da Velocidade de Deformação é linear, cuja inclinação da reta gerada pode ser representada pela Equação 4.5.

$$\alpha = \frac{RT}{V} \quad \text{Equação 4.5}$$

Para o cálculo do Volume de Ativação, determinou-se a Resistência à Tração ( $\sigma$ ) em três velocidades de deformação diferentes (20, 50 e 100mm/min) na temperatura de 25°C.

#### 4.4.3.1.3. Impacto

A resistência ao impacto é uma das propriedades mais requisitadas para a especificação do comportamento mecânico de polímeros, principalmente os plásticos. O ensaio de impacto utilizando martelo consiste em utilizar um pêndulo, com massa conhecida, para ensaiar um corpo-de-prova.

Este martelo é liberado de uma altura conhecida, possuindo assim uma energia potencial determinada. Ao encontrar o corpo-de-prova, esta energia, que foi convertida em cinética, é descarregada.

Parte desta energia é utilizada para fraturar o corpo-de-prova e o restante faz com que o martelo continue em movimento até uma altura. A energia necessária para fraturar o corpo-de-prova é calculada pela diferença entre a altura inicial e a final [51].

O ensaio foi realizado segundo a ASTM D256-97 com o objetivo de verificar se as cargas minerais modificaram a resistência ao impacto do polímero [52].

#### 4.4.3.1.4. HDT

A Temperatura de Deflexão Térmica ou HDT é a temperatura na qual um determinado corpo-de-prova, fixado sobre dois apoios e submetido a uma carga pré-determinada sofre uma deflexão de 0,25mm. O corpo-de-prova é submetido a uma programação de aquecimento a uma taxa controlada [3].

O ensaio foi realizado segundo a norma ASTM D D648-06 utilizando-se uma carga de 455 KPa, distância entre apoios de 100mm e temperatura inicial de 26°C. Os corpos de prova ensaiados possuíam altura de 12,95mm e espessura de 3,00mm. A taxa de aquecimento utilizada foi de 120°C/h [53].

O objetivo deste ensaio é avaliar as modificações no comportamento mecânico sob temperatura dos compósitos e compará-las as do polímero original.

#### 4.4.3.2. Propriedades Térmicas

Os nanocompósitos possuem propriedades térmicas diferenciadas e para sua determinação pode-se utilizar a técnica de OOT (*Onset Oxidation Temperature*) e o ensaio de Inflamabilidade.

##### 4.4.3.2.1. Onset Oxidation Temperature (OOT)

O ensaio de Temperatura Onset de Oxidação determina a temperatura na qual a amostra é oxidada em presença de oxigênio.

Este ensaio foi realizado em um analisador térmico (DSC) de marca Mettler Toledo modelo DSC 822e500 seguindo a norma ASTM E 2009/99 com taxa de aquecimento de 10 °C/minuto em atmosfera de oxigênio com vazão de 50 mL/minuto [54].

O objetivo deste ensaio foi determinar a resistência à oxidação dos compósitos em comparação com os polímeros base, sendo assim, foram caracterizadas as amostras diluídas e os brancos.

##### 4.4.3.2.2. Inflamabilidade

O ensaio de inflamabilidade foi realizado de acordo com a norma UL 94:2006 5ª edição – “*Tests for Flammability of Plastics Materials for Parts and Devices and Appliances*”, no qual um corpo-de-prova padronizado é submetido a uma chama controlada por um determinado período de tempo [55].

A classificação testada foi a HB (*Horizontal Burning*), na qual o corpo de prova não deve queimar com velocidade superior a 40mm/min durante um espaço de 75mm, tendo espessura entre 3,00 e 13,00mm após a aplicação de uma chama por 30s.

O ensaio é realizado em uma cabine específica, conforme mostrado na Figura 4.4.

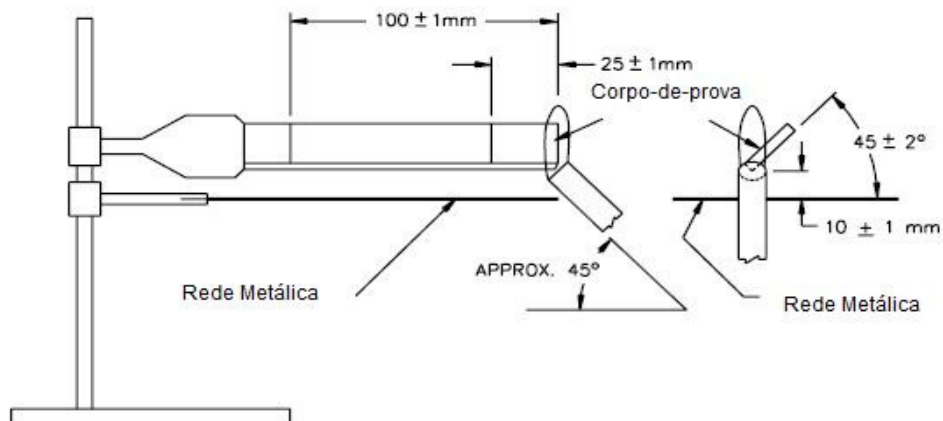


Figura 4.4– Fixação do corpo-de-prova segundo a UL94

O ensaio foi realizado com um corpo-de-prova padronizado com  $125 \pm 5$  mm de comprimento por  $13 \pm 0,5$  mm de largura e espessura de  $1,6 \pm 0,2$  mm.

Os corpos-de-prova foram preparados por moldagem por injeção, na injetora Pavan Zannete modelo NFN 150P a  $200^{\circ}\text{C}$  de temperatura e 70 bar de pressão de injeção. A temperatura do molde foi de  $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$  e o tempo de resfriamento de 35 segundos.

O objetivo deste ensaio é determinar a inflamabilidade dos compósitos e classificá-los segundo a norma UL94 [55].

#### 4.4.3.3. Propriedades de Barreira ou Transporte

Neste trabalho foi determinada a resistência à permeação dos filmes poliméricos dos compósitos a determinados meios.

Para o método de permeação existem dois procedimentos básicos para as medidas de permeação: o método da célula de Partição, utilizado para

gases, e o método da Célula de Pesagem, usado para vapores de meios penetrantes que partem do estado líquido.

Sendo assim, foram empregados ambos os métodos, utilizando o gás oxigênio ( $O_2$ ) para o método de partição e para o método de pesagem, usou-se o vapor d'água, nos quais, temos um meio apolar e outro polar, respectivamente.

Como a propriedade de barreira é uma característica relacionada à resistência a permeação de gases e vapores, é propriedade de grande interesse para a indústria de embalagens.

#### 4.4.3.3.1. Preparação dos corpos-de-prova para o ensaio de barreira

Para avaliação das amostras, foram preparados filmes sob fusão em uma termoprensa, cujas placas e arranjo dos sistemas de aquecimento e resfriamento foram montados pelo Grupo de Processamento e Propriedades de Polímeros, conforme pode ser visualizado na Figura 4.5. [47]

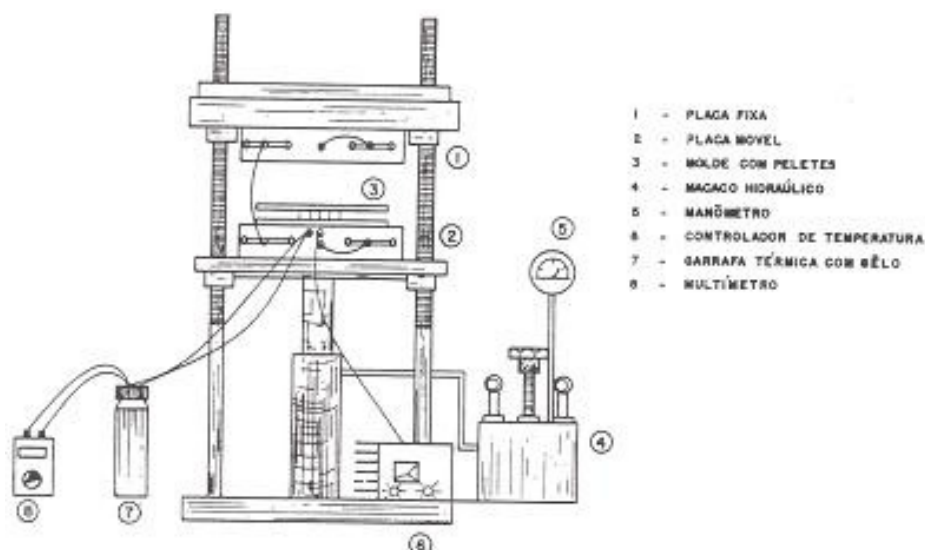


Figura 4.5 – Esquema de montagem da termoprensa

O aquecimento foi feito por um sistema de resistências em paralelo no interior das placas, monitorado por um controlador eletrônico de temperatura e seguido por um termopar Cromel-Alumel. A temperatura utilizada para a preparação das amostras foi de aproximadamente 180°C utilizando uma pressão de 204 atmosferas (3000 psi). Após o sistema atingir a temperatura necessária, as amostras foram colocadas na prensa sem pressão por 3 minutos.

Entre uma compressão e outra foi realizada etapa de alívio da pressão. Após este tempo aplicou-se uma pré-pressão por mais 2min para se evitar a formação de bolhas nos filmes. Em seguida, aplicou-se uma pressão efetiva e desligou-se o sistema de aquecimento acionando o sistema de resfriamento. A pressão foi mantida estável até atingir a temperatura ambiente. Os filmes foram obtidos com espessura entre 40 e 100  $\mu\text{m}$  [47].

#### 4.4.3.3.2. Propriedades de Barreira ou Permeação ao Vapor d'água

Os filmes preparados, como descrito anteriormente, foram cortados em círculos com aproximadamente 20mm de diâmetro e espessura variando de 40 a 100  $\mu\text{m}$ . Cada amostra foi ensaiada em triplicata.

Para a execução do ensaio foi montado um aparato denominado Copo de Payne, no qual o filme polimérico é fixado no topo do copo, como apresentado na Figura 4.6. [56]

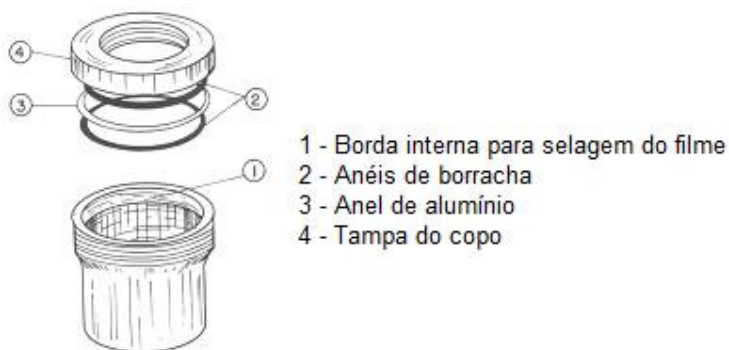


Figura 4.6 – Copo Payne para a determinação da permeação ao vapor d'água



No interior do copo é colocada água destilada. Na borda interna do copo é colocado o primeiro anel de borracha e sobre este o filme polimérico a ser ensaiado. Na seqüência um anel de metal e sobre este o segundo anel de borracha.

Depois de montado, o conjunto é colocado em uma câmara selada, denominada câmara isopiéstica (umidade relativa constante), tendo em seu interior um agente dessecante (pentóxido de fósforo) que gera um gradiente de pressão, permitindo a permeação do vapor d'água através do filme polimérico.

Os copos são pesados inicialmente a cada 2 horas e posteriormente a cada 12 ou 24 horas. Assim, variação da massa ( $\Delta m$ ), que nada mais é que a quantidade de água permeada pelo filme, é determinada pela pesagem do conjunto.

A Figura 4.7 mostra de forma ilustrativa duas etapas bem distintas deste ensaio, ou seja, o estado de transição e o estado estacionário. O estado de transição é definido como sendo aquele em que a variação de massa perdida ainda não atingiu um comportamento constante. E o estado estacionário no qual taxa de permeação é constante. Este estado é obtido após o sistema entrar em equilíbrio [47].



Figura 4.7 – Representação teórica da variação de massa em função do tempo

O valor de  $\Delta m/\Delta t$  é obtido da inclinação da reta gerada no estado estacionário, como apresentado na Figura 4.8

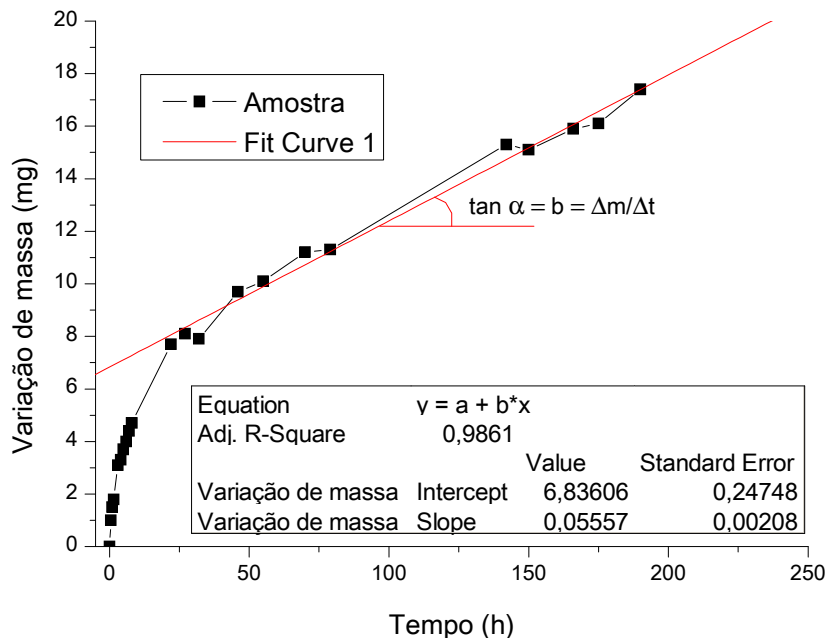


Figura 4.8 – Representação típica de uma curva gerada pelo ensaio de permeação a vapor d'água

O Fluxo (J) é determinado pela variação da massa ao longo do tempo e corrigida pela área do filme exposta, como apresentado na Equação 4.6

$$J = \frac{\Delta m}{\Delta t} \times \frac{1}{A} \quad \text{Equação 4.6}$$

Onde:

$\Delta m$  = variação de massa

$\Delta t$  = variação de tempo

$A$  = área exposta ao ensaio

Aplicando a 1ª Lei de Fick, que é a proporcionalidade entre o fluxo de matéria e o gradiente de concentração, pode-se determinar o coeficiente de permeabilidade ao vapor d'água ( $P_w$ ), como apresentado na Equação 4.7

$$J_w = \frac{-P_w \Delta P_v}{L} = \frac{P_w (P_v^{ext} - P_v^{int})}{L} \quad \text{Equação 4.7}$$

Onde:

$\Delta P_v$  = variação da pressão de vapor

L = espessura do filme polimérico

$P_v^{ext}$  = pressão de vapor fora do sistema

$P_v^{int}$  = pressão de vapor no interior do copo

Partindo da primeira Lei de Fick e da teoria do estado estacionário obteve-se a relação do fluxo (J) com a permeabilidade, dada na Equação 4.8

$$P_w = \frac{J \times L}{\Delta P_v(T)} = \frac{J \times L}{c} \quad \text{Equação 4.8}$$

O ensaio foi realizado a  $T = 30^\circ\text{C}$  (303K) e o valor tabelado para  $\Delta P_v(30^\circ\text{C})$  é 31,8mmHg. Para um melhor entendimento desta equação, não foi utilizado  $\Delta P_v$  e sim concentração (c), determinado pela equação dos gases ideais, como apresentado na Equação 4.9

$$P = \frac{n \times R \times T}{V} = c \times R \times T \quad \text{Equação 4.9}$$

Onde:

P = pressão =  $\Delta P_v(30^\circ\text{C}) = 31,8\text{mmHg}$

R = constante dos gases ideais =  $63,32 \times 10^3 \text{ mmHg} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

T = temperatura do ensaio = 303K

Substituindo os valores na Equação 4.9 e multiplicando-se pela massa molar da água, temos que  $c = 3,024 \times 10^{-5} \text{g.cm}^{-3}$

O valor de Permeabilidade ( $P_w$ ) é expresso em  $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$

#### 4.4.3.3.3. Propriedades de Barreira ao Oxigênio

O ensaio de permeabilidade foi realizado no equipamento OX-TRAN modelo 2/21 da Mocon. Para a execução do ensaio, utilizou os mesmos filmes preparados anteriormente e as medidas foram realizadas em duplicata. Os filmes foram fixados em uma máscara de alumínio com área de permeação de  $5 \text{cm}^2$ .

O princípio de funcionamento do equipamento é baseado no método de partição, onde uma pressão constante de gás é aplicada de um lado da membrana e o gás permeante difunde, em direção ao outro lado, onde a câmara inicialmente foi evacuada [47].

A variação da pressão ( $\Delta P$ ) é medida em um transdutor de pressão em função do tempo ( $\Delta t$ ) e o valor da permeabilidade é dado automaticamente pela unidade  $\text{ccmil.m}^2.\text{dia}^{-1}$  onde 1mil equivale a  $1 \times 10^{-3}$  polegadas que por sua vez é igual a  $2,4 \times 10^{-3} \text{cm}$ . A conversão para  $\text{cm}^2.\text{s}$  pode ser realizada multiplicando-se o valor encontrado por  $2,78 \times 10^{-12}$ .

Os parâmetros de ensaio foram determinados pela norma ASTM D3985, na qual temos: temperatura constante de  $23^\circ\text{C}$ , pressão barométrica constante de 691,33 mmHg, o fator de correção de 0,99, o modo utilizado no sistema foi contínuo com ciclos de 30 min, o condicionamento das células de 2 h e o gás de arraste foi uma mistura de  $\text{N}_2/\text{H}_2$  [57].

Na Figura 4.9 pode-se observar a representação esquemática do sistema de permeabilidade ao gás  $O_2$

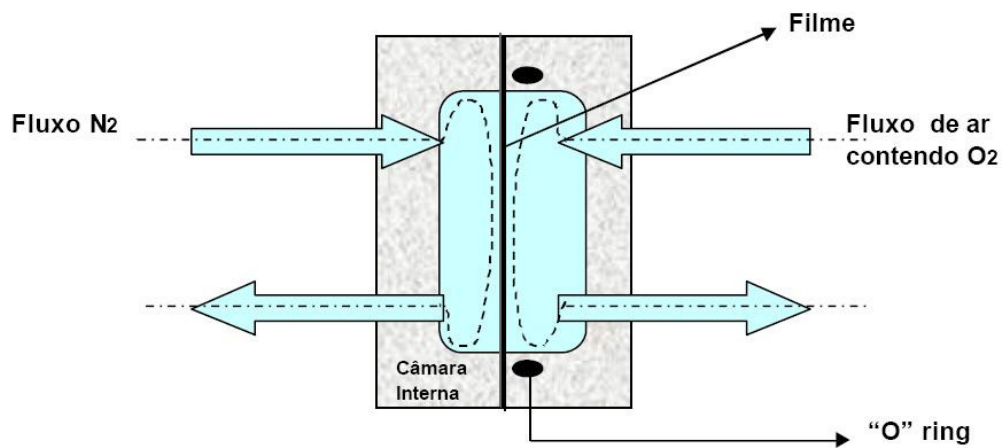


Figura 4.9 – Representação esquemática do funcionamento da câmara do equipamento Ox-Tran.



## 5. RESULTADOS e DISCUSSÕES

### 5.1. Matérias-primas

#### 5.1.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A caracterização das matérias-primas foi iniciada pelos carbonatos de cálcio. Primeiramente foi realizado o ensaio de MEV para determinação do tamanho médio das partículas. Como é observado nas Figura 5.1 e Figura 5.2, as partículas do  $\text{CaCO}_3$  microparticulado apresentam formas irregulares.

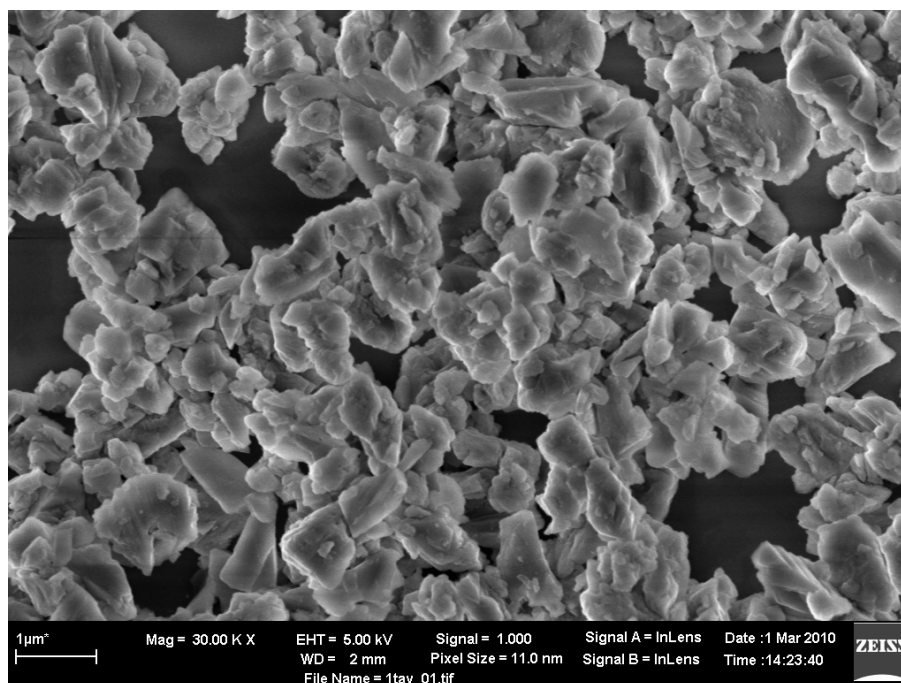


Figura 5.1– Microscopia do  $\text{CaCO}_3$  microparticulado – Aumento de 30.000x

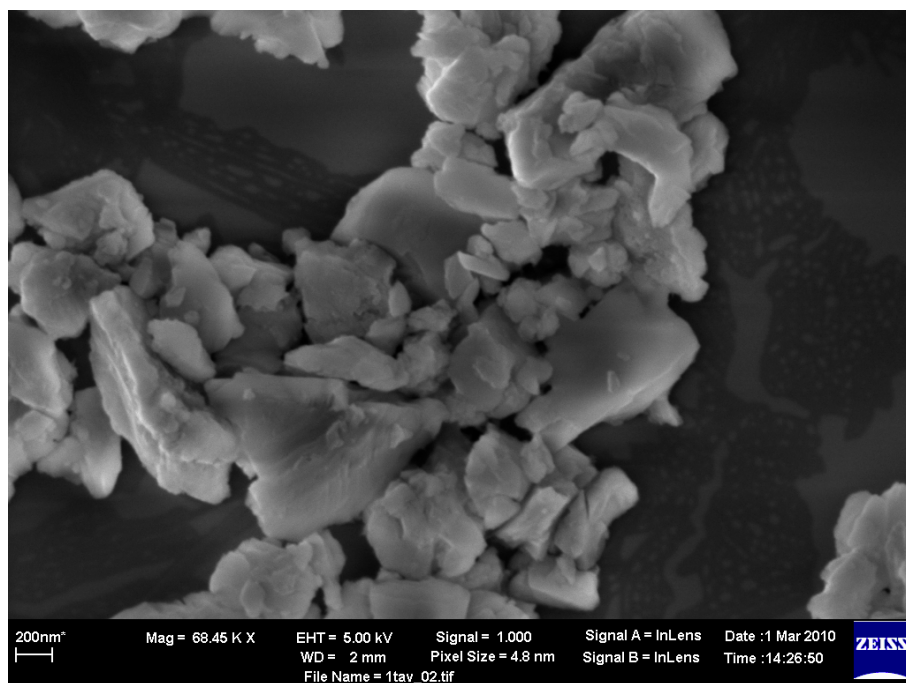


Figura 5.2– Microscopia do CaCO<sub>3</sub> microparticulado – 68.450x

A medição do tamanho médio de partícula foi realizada pelo software *Image J* e os valores são apresentados na Figura 5.3. Com base nos valores apresentados, pode-se observar que o tamanho médio encontrado ( $D_{50}$ ) foi de aproximadamente 1300nm ou 1,3 $\mu$ m.

Confrontando este valor com a especificação do produto apresentado na Tabela 4.2, que é de 1,6 a 1,7  $\mu$ m podemos verificar uma pequena divergência.



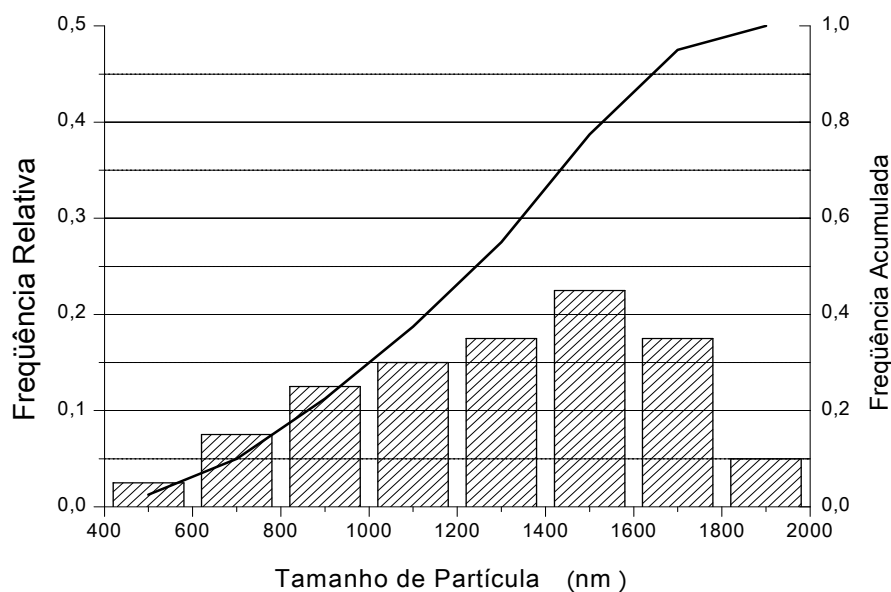


Figura 5.3 – Distribuição de tamanho de partícula do  $\text{CaCO}_3$  microparticulado

Para o  $\text{CaCO}_3$  nanoparticulado adotou-se o mesmo procedimento e as micrografias são apresentadas nas Figura 5.4 e Figura 5.5. Pode-se observar formato esférico das partículas.

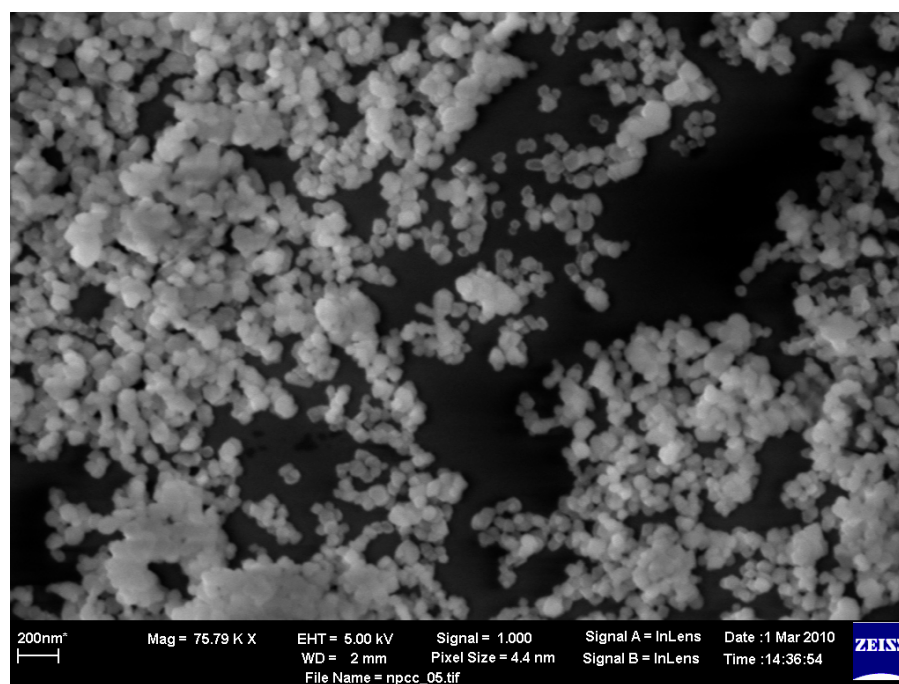


Figura 5.4– Microscopia do carbonato de cálcio nanoparticulado – 75.790x

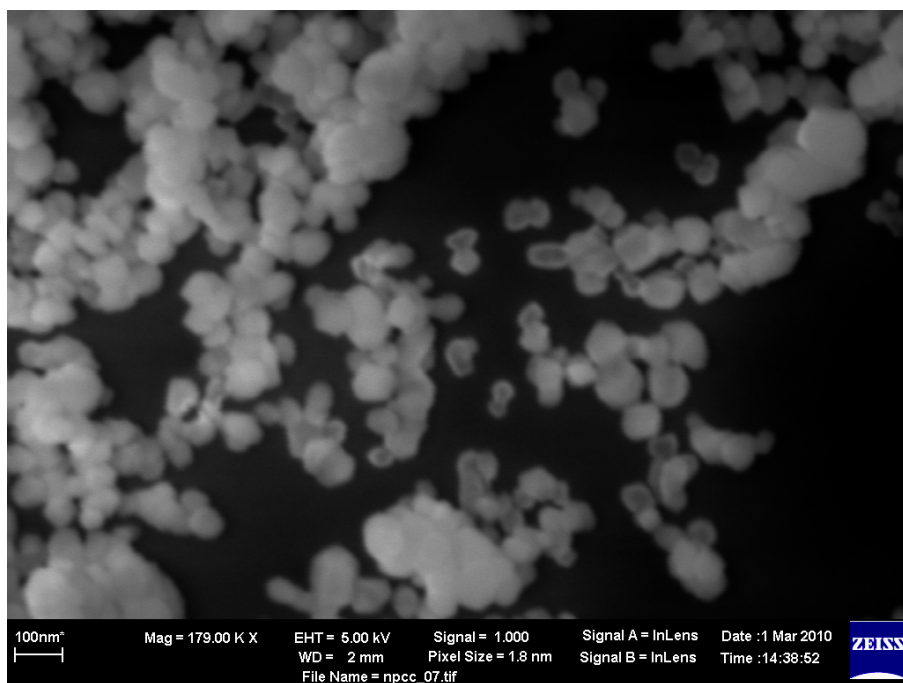


Figura 5.5– Microscopia do carbonato de cálcio nanoparticulado – 179.000x

Tomando como base a Figura 5.5 e utilizando o programa *Image J*, realizou-se o tratamento da imagem e determinou-se o tamanho médio de partícula. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 5.6

Com base neste resultado, pode-se verificar que o tamanho médio de partícula ( $D_{50}$ ) encontrado foi de aproximadamente 60nm. Comparando-se este valor com a especificação do produto, apresentado na Tabela 4.1, que é de 40nm, verifica-se divergência entre os valores. O fabricante não indicou na especificação do material, a técnica utilizada para determinação do tamanho médio de partícula.

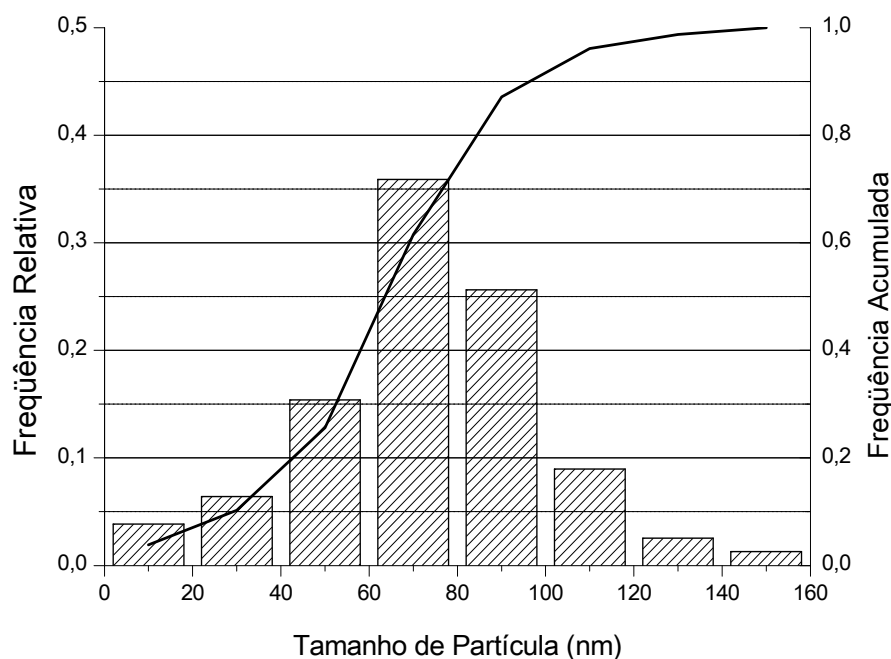


Figura 5.6 – Distribuição de tamanho de partícula do CaCO<sub>3</sub> nanoparticulado

Analisando o tamanho de partícula dos materiais podemos salientar que o CaCO<sub>3</sub> microparticulado possui distribuição granulométrica irregular apresentando partículas finas na região de 500nm.

Já para o nanoparticulado, a distribuição granulométrica é regular e se apresenta de forma estreita. Observa-se algumas partículas mais grossas na região de 150nm.

Comparando-se a menor fração do microparticulado com a maior fração do nanoparticulado pode-se verificar uma distribuição relativa de aproximadamente 4 vezes com relação aos tamanhos de partícula. Considerando-se o valor de D<sub>50</sub>, a distribuição relativa sobe para aproximadamente 20 vezes.

Os histogramas obtidos apresentam perfis de distribuição de tamanho de partícula, em função do processo de obtenção das cargas e do respectivo tamanho médio, da mesma ordem de grandeza dos estudados por THIO e colaboradores [33].

### 5.1.2. Difração de Raios-X

Foi realizado o ensaio de DR-X e observando-se o difratograma apresentado na Figura 5.7 pode-se verificar que os picos do carbonato de cálcio microparticulado e do nanoparticulado estão no mesmo ângulo, o que indica que similaridade química entre as matérias-primas.

Além disso, foi adicionada uma amostra referência, denominada Calcita, a qual corrobora com a afirmação anterior.

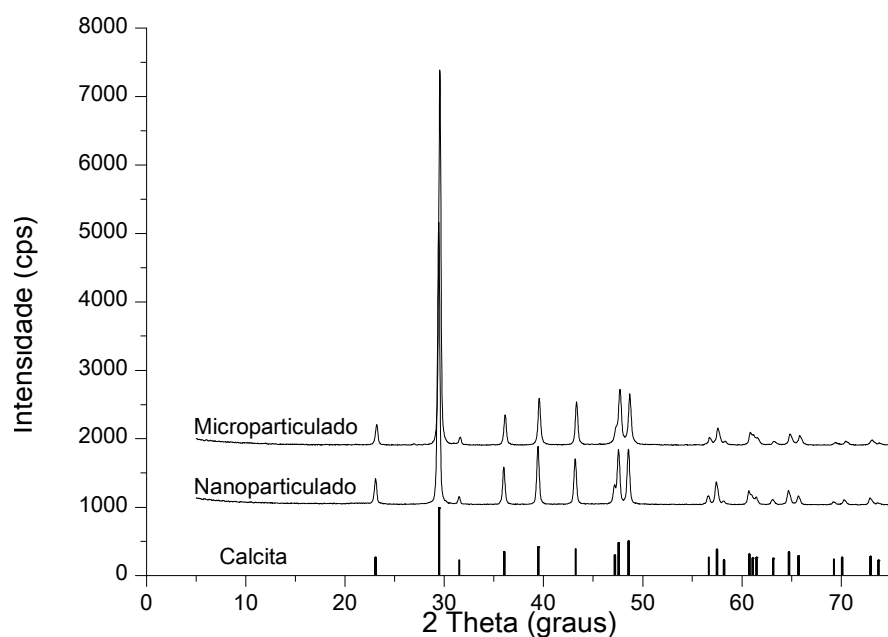


Figura 5.7 – Difratograma dos carbonatos de cálcio

A amostra referência de calcita possui composição química de 55,7% de CaO, 0,2% de MgO e 0,1% de FeO, convertendo o valor de CaO para  $\text{CaCO}_3$  estequiometricamente, temos 99,5% de carbonato de cálcio neste padrão.

### 5.1.3. Área Superficial Específica (BET)

Quanto ao BET, temos a determinação da área superficial da partícula de CaCO<sub>3</sub>.

Observando a Tabela 5.1 e comparando com a especificação das matérias-primas é possível verificar que a área superficial do nanoparticulado é bem menor do que o fabricante informa, isto é, encontramos 24,19m<sup>2</sup>/g e ele informa que o material possui 40m<sup>2</sup>/g.

Quanto ao microparticulado, o fabricante não informou esta característica mas o valor encontrado é aproximadamente 4 vezes menor o nanoparticulado, determinado nas mesmas condições de ensaio.

Tabela 5.1 – BET dos carbonatos de cálcio

Amostras	Área Superficial informada (m <sup>2</sup> /g)	Área Superficial (m <sup>2</sup> /g)
CaCO <sub>3</sub> microparticulado	-	6,89 ± 0,16
CaCO <sub>3</sub> nanoparticulado	40	24,19 ± 0,18

### 5.1.4. Índice de Fluidez

Quanto aos polímeros, foi realizado ensaio de índice de fluidez do PP homopolímero e o resultado obtido foi de 10,8 g/10min na condição de 230°C e 2,16kg.

Devido à altíssima fluidez do PP-g-MA, não foi possível determinar com precisão seu valor exato, sendo possível somente detectar que é >200g/10min na mesma condição.

### 5.1.5. Espectroscopia na Região do Infravermelho (FT-IR)

Para verificar a enxertia do anidrido maleico, foi realizado o ensaio de espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR). Os espectros do PP homopolímero e do PP-g-MA são apresentados na Figura 5.8.

O espectro do polímero enxertado apresenta picos na região de  $1780\text{ cm}^{-1}$  e  $1720\text{ cm}^{-1}$ , característicos do grupo cíclico anidrido. Ainda no polímero enxertado é possível observar a menor intensidade dos picos  $1460\text{ cm}^{-1}$  e  $1380\text{ cm}^{-1}$ , em relação aos mesmos picos no PP homopolímero, mostrando que o anidrido maleico foi introduzido como enxerto. [58] [47]

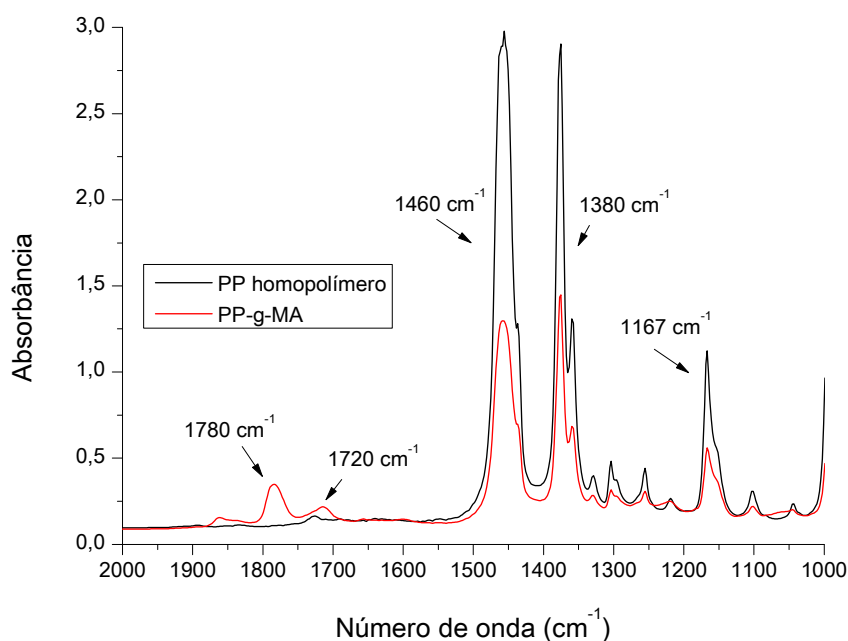


Figura 5.8 – Espectro de infravermelho do PP homopolímero e do PP-g-MA

Na elaboração da curva padrão, a adição de DSA ao PP homopolímero gerou picos característicos na região de  $1780\text{ cm}^{-1}$  referente ao grupo anidrido do DSA, o pico de absorção de  $1720\text{ cm}^{-1}$  ao grupo do ácido do DSA e como já dito anteriormente, o pico de absorção de  $1167\text{ cm}^{-1}$  é atribuído à deformação assimétrica dos grupos metila da cadeia do PP e dada como pico de referência [47].

Por meio desses picos de absorção foi possível obter a média das absorbâncias relativa das amostras com diferentes porcentagens de DSA por meio da razão da soma dos comprimentos de onda dos picos de absorção de  $1780\text{ cm}^{-1}$  e de  $1720\text{ cm}^{-1}$  pelo pico de referência do PP, conforme apresentado na Equação 5.1

$$Abs_{\text{relativa}} = \frac{(Abs_{1780} + Abs_{1720})}{Abs_{1167}} \quad \text{Equação 5.1}$$

O uso dessa média é devido à conversão de anidrido para ácido após a termoprensagem das amostras durante a preparação dos filmes. A Tabela 5.2 apresenta os resultados obtidos para a quantificação do teor de anidrido maleico na amostra de PP-g-MA comercial.

Tabela 5.2 – Dados das amostras padrão de PP + DSA

% DSA	Abs <sub>relativa</sub>	Desvio padrão
0,25	0,098	0,0058
0,50	0,140	0,0100
1,00	0,220	0,0300
1,50	0,290	0,0480
2,00	0,420	0,0490
2,50	0,510	0,1500

Com os valores obtidos da Absorbância relativa das amostras com diferentes teores de DSA da Tabela 5.2, foi possível construir o gráfico de Absorbância relativa em função da porcentagem de DSA, gerando assim uma curva de calibração ou curva padrão, conforme mostra a Figura 5.9 [47]

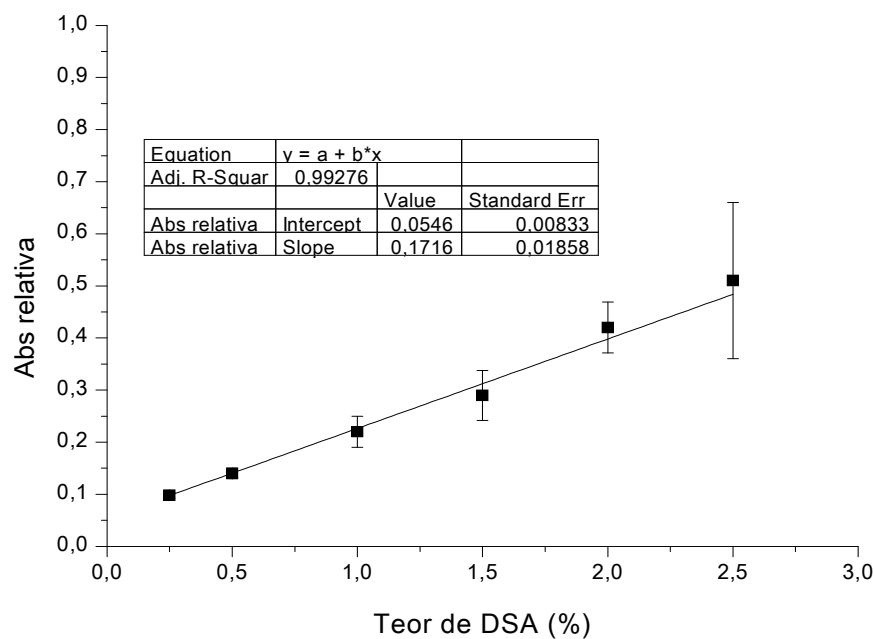


Figura 5.9 – Curva de calibração do teor de DSA

Desta forma, pode-se observar que existe uma correlação linear entre o teor de DSA e Absorbância relativa, com isso, aplicou a equação da reta e encontrou-se a Equação 5.2, pela qual é possível determinar o teor de DSA.

$$Teor\ de\ DSA = \frac{Abs_{relativa} - 0,05469}{0,17166} \quad \text{Equação 5.2}$$

Na Figura 5.10 podemos observar o espectro de absorvância na região do infravermelho para o PP-g-MA utilizado. Em destaque, observam-se os picos de interesse.



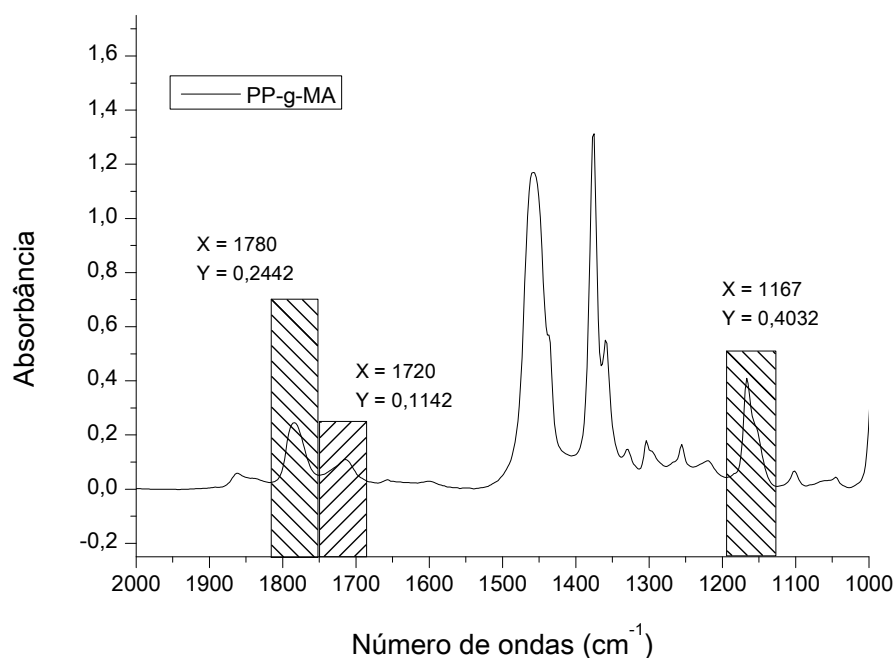


Figura 5.10 – Espectro de absorvância no infravermelho para o PP-g-MA

Da Figura 5.10 foram obtidos os valores de absorvância dos picos de interesse para o cálculo da absorvância relativa, conforme Equação 5.1.

Na seqüência, aplicou-se a Equação 5.2 para obtenção do teor de DSA e de posse deste valor, realizou-se a substituição na Equação 4.3 para assim obter o teor de MA na amostra utilizada. Os cálculos são apresentados na Tabela 5.3

Tabela 5.3 – Cálculo do teor de anidrido maleico presente no PP-g-MA

Número de Onda	Absorvância	Abs <sub>relativa</sub>	Teor de DSA (%)	Teor de MA (%)
1780	0,2442	0,8889	4,9	1,8
1720	0,1142			
1167	0,4032			

Sendo assim, o teor de anidrido maleico presente na amostra comercial de PP-g-MA é de 1,8%.

## 5.2. Concentrados

### 5.2.1. Determinação do teor de cinzas

A caracterização dos concentrados foi iniciada pela determinação do teor de inorgânicos. Os ensaios foram realizados em triplicata e os valores encontrados são apresentados na Tabela 5.4

Tabela 5.4 – Teor de inorgânicos dos concentrados

Amostra	Leitura 1 (%)	Leitura 2 (%)	Leitura 3 (%)	Média (%)	Desvio Padrão (%)
<b>M_250_10</b>	20,92	21,73	21,36	<b>21,19</b>	0,41
<b>M_250_15</b>	18,60	18,93	19,12	<b>18,88</b>	0,26
<b>M_500_10</b>	20,12	20,11	20,28	<b>20,17</b>	0,10
<b>M_500_15</b>	20,21	20,26	20,33	<b>20,27</b>	0,06
<b>N_250_10</b>	20,15	20,11	20,15	<b>20,14</b>	0,02
<b>N_250_15</b>	19,72	19,75	19,56	<b>19,68</b>	0,10
<b>N_500_10</b>	17,02	17,29	17,18	<b>17,16</b>	0,14
<b>N_500_15</b>	18,61	18,66	18,72	<b>18,66</b>	0,06

O valor nominal é de 20,0%. Observando-se os valores apresentados acima, pode-se verificar que os valores obtidos estão bem próximos ao esperado, com exceção da amostra N\_500\_10 que ficou 2,84 pontos percentuais abaixo do nominal, devido a prováveis perdas durante o processamento.

Esta variação não comprometeu os resultados, pois os estudos foram realizados com o valor real das amostras e não com valor nominal.

### 5.2.2. Difração de Raios-X

A realização do ensaio de difração de Raios-X no intervalo de 1 a 30° permitiu a identificação da carga e também a determinação da cristalinidade do concentrado.

Na Figura 5.11 e Figura 5.12 é possível observar o difratograma dos concentrados de carbonato de cálcio nano e microparticulado. Em 23,2° e 29,6° é possível observar picos característicos da carga, confirmado sua presença.

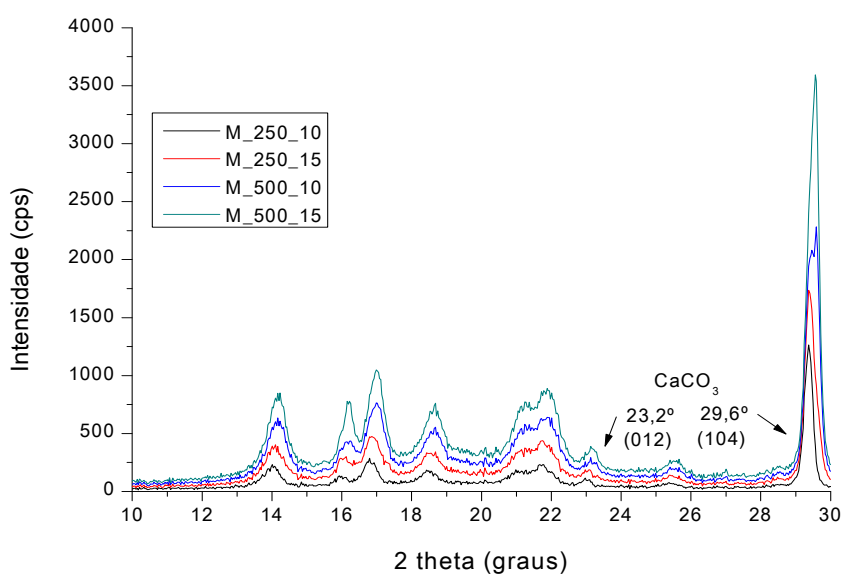


Figura 5.11 – Difratograma dos concentrados de carbonato de cálcio microparticulado

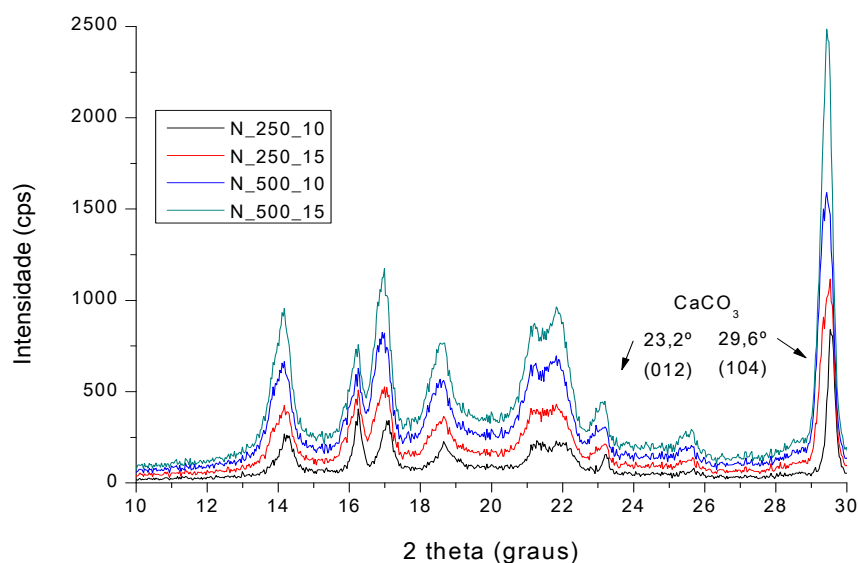


Figura 5.12 – Difratoograma dos concentrados de carbonato de cálcio nanoparticulado

Para a determinação do grau de cristalinidade das amostras, foi determinada a área de cada pico juntamente com o halo amorfo, gerando uma somatória das áreas.

A determinação foi realizada pelo programa *Oringin Pro8*, utilizando a ferramenta de ajuste curva com múltiplos picos (*Fit multi-peacks*) aplicando a função de pico Lorentzian.

Na seqüência, com o auxílio de uma linha base, foi possível eliminar o halo amorfo e realizou-se nova medição das áreas dos mesmos picos.

A razão entre estas duas somatórias resulta no grau de cristalinidade, conforme apresentado da Figura 5.15 até Figura 5.21, para o concentrado microparticulado e para o concentrado nanoparticulado.

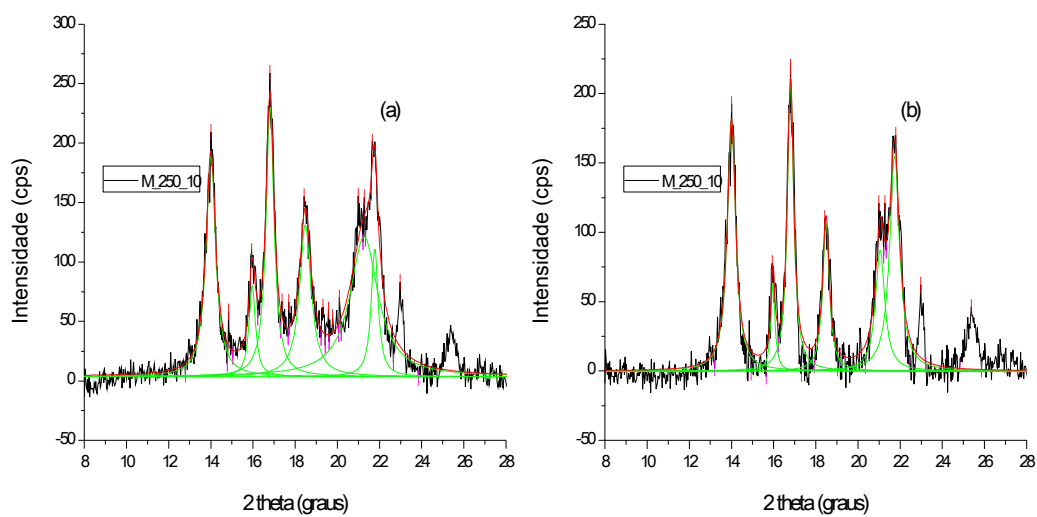


Figura 5.13 – Difratomogramas do concentrado M\_250\_10 – com halo amorfo (a) e sem halo amorfo (b)

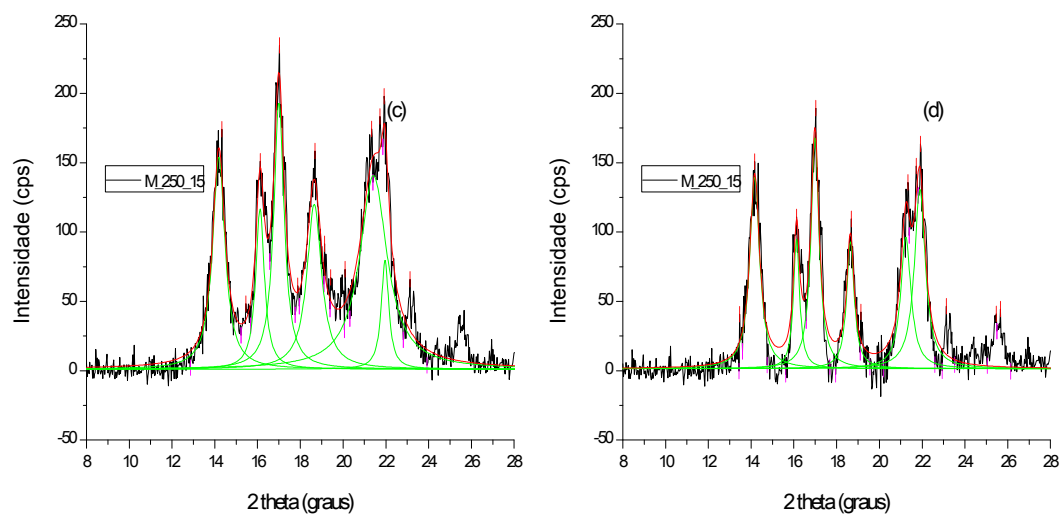


Figura 5.14 – Difratomogramas do concentrado M\_250\_15 – com halo amorfo (c) e sem halo amorfo (d)

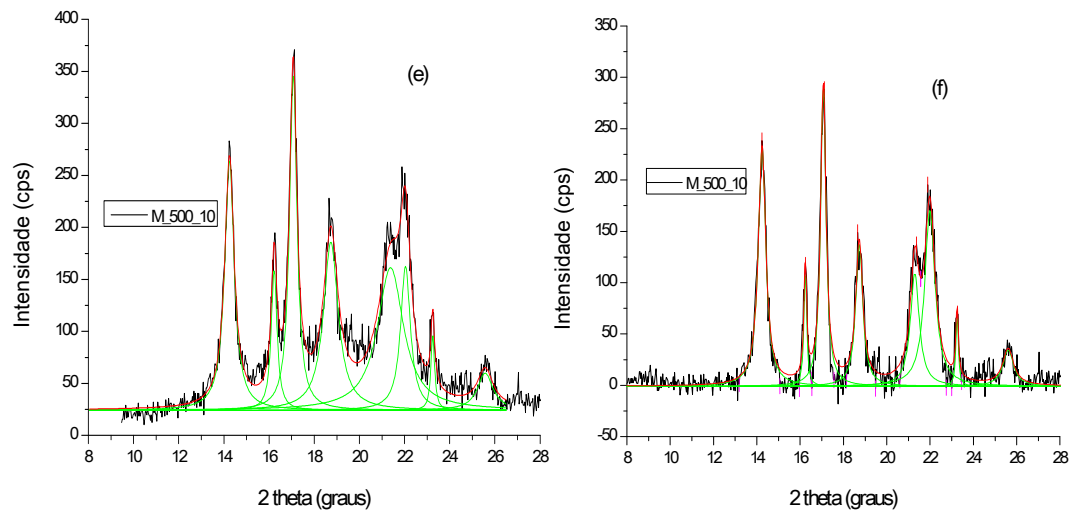


Figura 5.15 – Difratomogramas do concentrado M\_500\_10 – com halo amorfo (e) e sem halo amorfo (f)

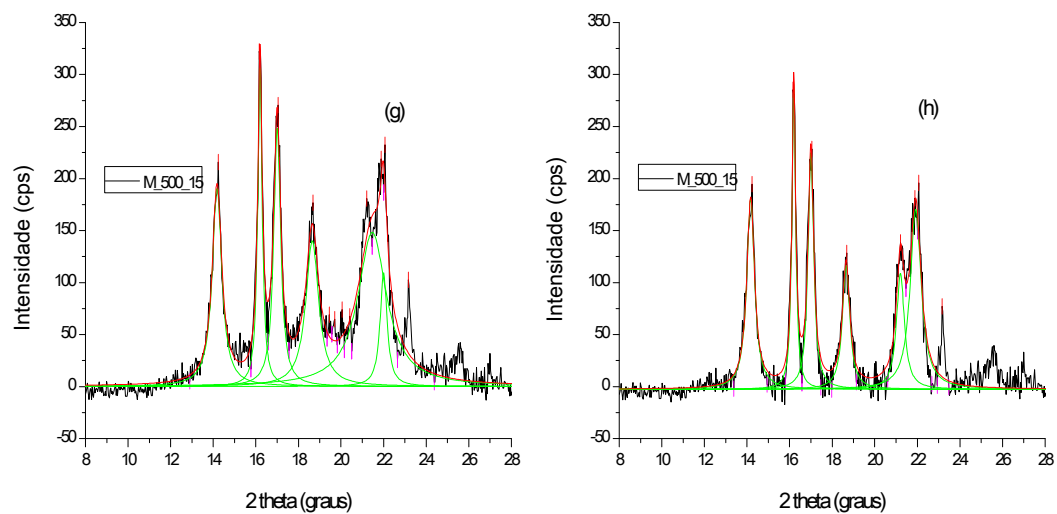


Figura 5.16 – Difratomogramas do concentrado M\_500\_15 – com halo amorfo (g) e sem halo amorfo (h)

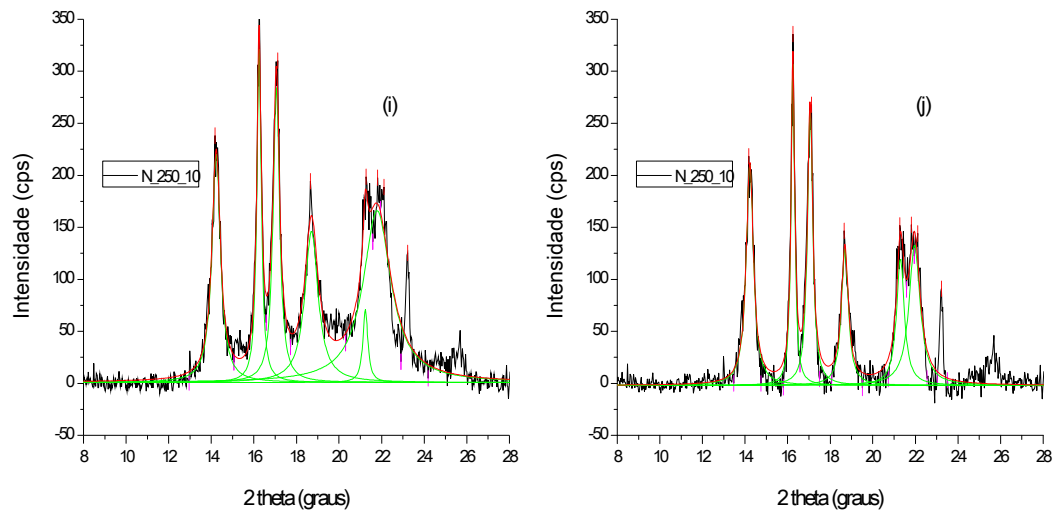


Figura 5.17 – Difratomogramas do concentrado N\_250\_10 – com halo amorfo (i) e sem halo amorfo (j)

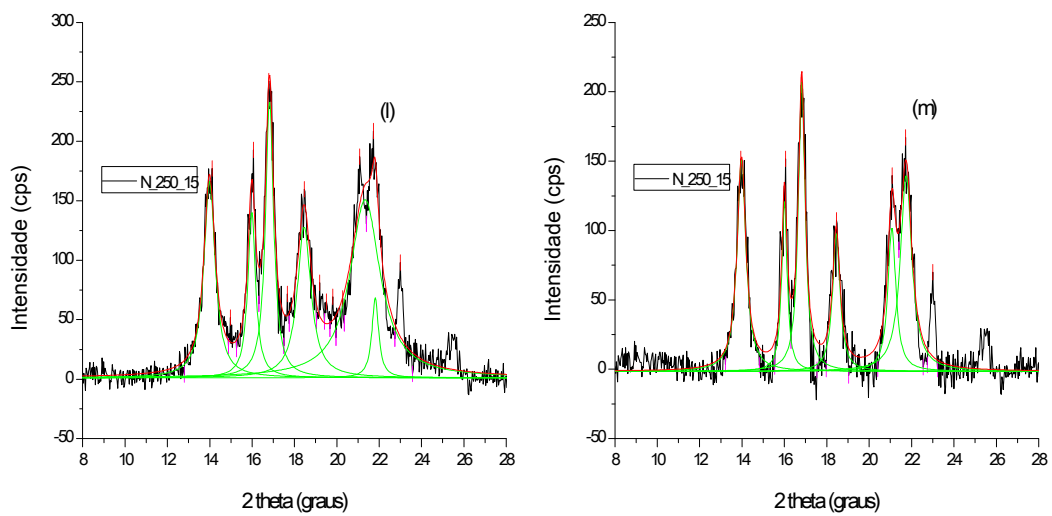


Figura 5.18 – Difratomogramas do concentrado N\_250\_15 – com halo amorfo (l) e sem halo amorfo (m)

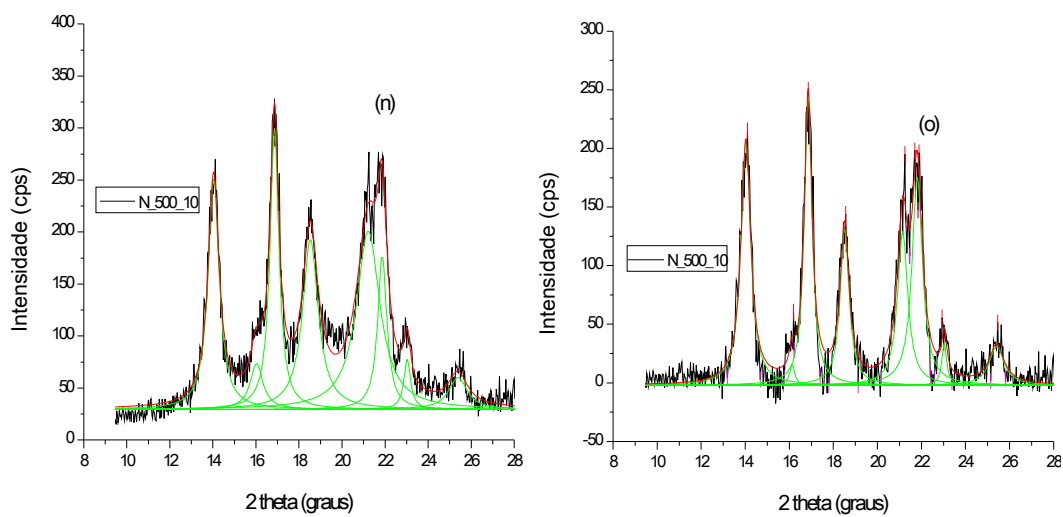


Figura 5.19 – Difratomogramas do concentrado N\_500\_10 – com halo amorfo (n) e sem halo amorfo (o)

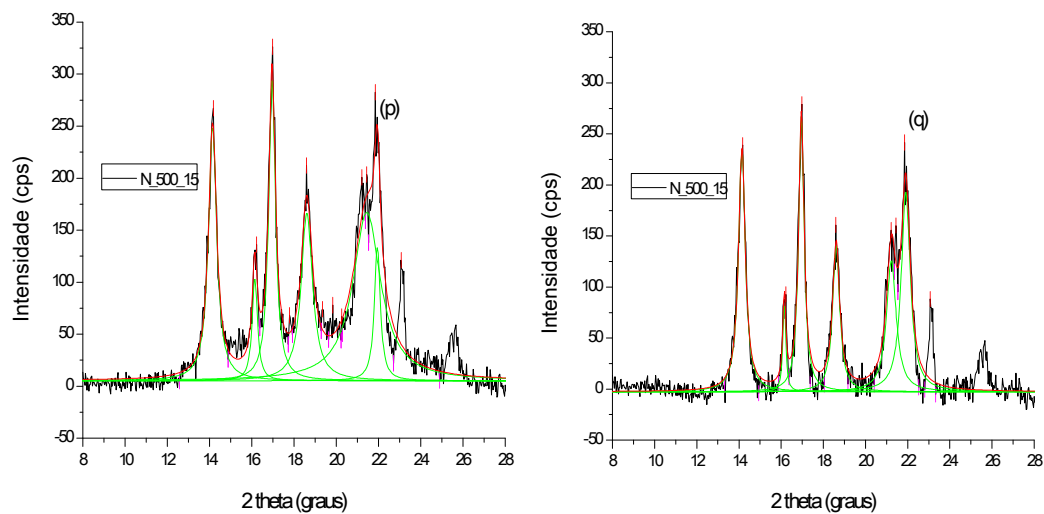


Figura 5.20 – Difratomogramas do concentrado N\_500\_15 – com halo amorfo (p) e sem halo amorfo (q)



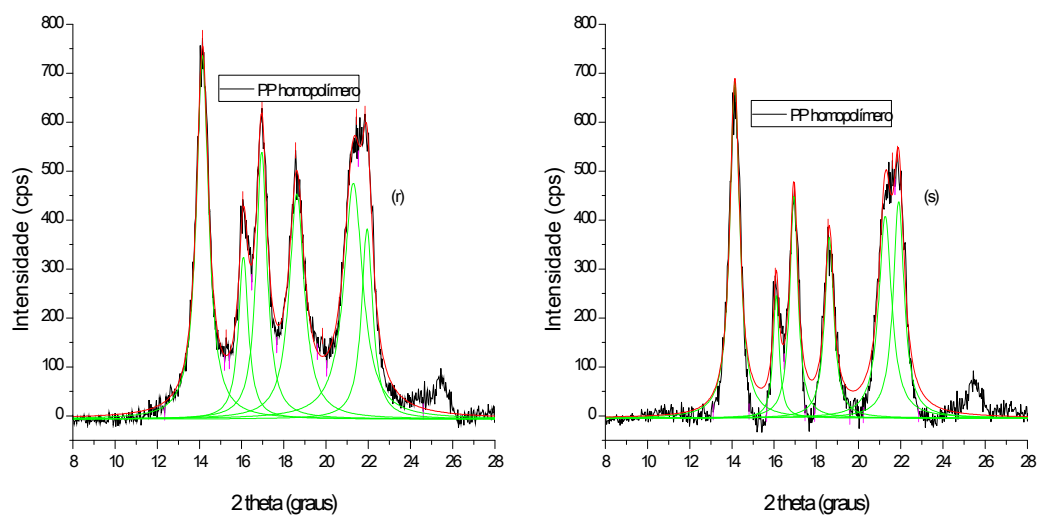


Figura 5.21 – Difratomogramas do PP homopolímero – com halo amorfo (r) e sem halo amorfo (s)

Utilizando desta técnica foi possível determinar o grau de cristalinidade de todos os concentrados e dos brancos, como apresentado na Tabela 5.5 e Tabela 5.6.

Tabela 5.5 – Grau de cristalinidade dos concentrados

Amostra	Grau de Cristalinidade	Amostra	Grau de Cristalinidade
M_250_10	63,6%	N_250_10	61,5%
M_250_15	54,5%	N_250_15	59,7%
M_500_10	59,7%	N_500_10	57,3%
M_500_15	63,2%	N_500_15	63,6%

Tabela 5.6 – Grau de cristalinidade do branco

Amostra	Grau de Cristalinidade
PP homopolímero	65,9%

Com base nas tabelas acima, é possível observar que o valor encontrado para o grau de cristalinidade do PP homopolímero está coerente

com a literatura, na qual encontram-se valores entre 60 e 70% para o PP homopolímero [43].

Já para os concentrados, observam-se valores menores que o PP homopolímero, provavelmente, pela interferência causada pela alta concentração do carbonato de cálcio no mecanismo de formação dos cristalitos e conseqüentemente no seu crescimento.

A razão entre a Vazão da extrusora ( $\Theta$ ) e a rotação da rosca da extrusora ( $\omega$ ) gera um parâmetro de processamento, no qual, quanto menor, mais intenso, conforme apresentado na Tabela 5.7

Tabela 5.7 – Índice de processamento – correlação entre vazão e rotação

Amostra	Amostra	Vazão da extrusora (hg/h)	Rotação da rosca (rpm)	Índice
M_250_10	N_250_10	10	250	0,04
M_250_15	N_250_15	15	250	0,06
M_500_10	N_500_10	10	500	0,02
M_500_15	N_500_15	15	500	0,03

Com isso, pode-se observar que os compostos preparados com índice entre 0,03 e 0,04 apresentaram um grau de cristalinidade superior, tanto para o micro quanto para o nanoparticulado. Já para os valores 0,02 e 0,06 o grau de cristalinidade foi menor. Com isso observam-se condições específicas que favorecem ou prejudicam o grau de cristalinidade.

Rotações mais elevadas fornecem mais energia ao sistema, favorecendo a dispersão das partículas na matriz polimérica, principalmente as partículas com menor tamanho que apresentam maior dificuldade de dispersão devido a alta área superficial, como estudado por MOREIRA e colaboradores [32].

### 5.3. Compósitos

#### 5.3.1. Determinação do teor de cinzas

Na caracterização dos compósitos, determinou-se o teor de inorgânicos de cada composição para assim determinar o teor de  $\text{CaCO}_3$ , considerando-se a pureza da matéria-prima.

Os valores são apresentados nas Tabela 5.8 e Tabela 5.9. Em todos os estudos foi considerado o teor de  $\text{CaCO}_3$  real da amostra. Assim, todas as variações de concentração ocasionadas durante o processamento foram minimizadas.

Pode-se observar que em ambos tamanhos de partícula houve variações de concentração em função do processamento.

Tabela 5.8 – Teor de inorgânicos dos compósitos microparticulados

Amostra	Leitura 1 (%)	Leitura 2 (%)	Leitura 3 (%)	Média (%)	Desvio Padrão (%)	Pureza da MP (%)	Teor de $\text{CaCO}_3$ (%)
<b>M_250_10_0,50</b>	0,56	0,56	0,55	<b>0,56</b>	0,01	97,5	<b>0,55</b>
<b>M_250_10_1,50</b>	1,10	1,03	1,04	<b>1,07</b>	0,04	97,5	<b>1,04</b>
<b>M_250_10_5,00</b>	5,33	5,26	5,16	<b>5,27</b>	0,07	97,5	<b>5,14</b>
<b>M_250_10_10,0</b>	10,91	10,59	10,55	<b>10,68</b>	0,19	97,5	<b>10,41</b>
<b>M_250_15_0,50</b>	0,57	0,55	0,55	<b>0,57</b>	0,01	97,5	<b>0,56</b>
<b>M_250_15_1,50</b>	1,63	1,49	1,51	<b>1,55</b>	0,08	97,5	<b>1,51</b>
<b>M_250_15_5,00</b>	5,07	4,98	5,19	<b>5,08</b>	0,11	97,5	<b>4,95</b>
<b>M_250_15_10,0</b>	9,72	10,05	9,82	<b>9,87</b>	0,17	97,5	<b>9,62</b>
<b>M_500_10_0,50</b>	0,69	0,67	0,57	<b>0,64</b>	0,06	97,5	<b>0,62</b>
<b>M_500_10_1,50</b>	1,52	1,46	1,66	<b>1,55</b>	0,10	97,5	<b>1,51</b>
<b>M_500_10_5,00</b>	5,10	5,22	5,21	<b>5,17</b>	0,07	97,5	<b>5,04</b>
<b>M_500_10_10,0</b>	10,33	10,34	10,29	<b>10,33</b>	0,03	97,5	<b>10,07</b>
<b>M_500_15_0,50</b>	0,66	0,64	0,71	<b>0,67</b>	0,04	97,5	<b>0,65</b>
<b>M_500_15_1,50</b>	1,76	1,65	1,59	<b>1,68</b>	0,09	97,5	<b>1,64</b>
<b>M_500_15_5,00</b>	5,34	5,33	5,29	<b>5,32</b>	0,03	97,5	<b>5,19</b>
<b>M_500_15_10,0</b>	9,98	10,25	10,31	<b>10,19</b>	0,18	97,5	<b>9,94</b>

Tabela 5.9 – Teor de inorgânicos dos compósitos nanoparticulados

Amostra	Leitura 1 (%)	Leitura 2 (%)	Leitura 3 (%)	Média (%)	Desvio Padrão (%)	Pureza da MP (%)	Teor de CaCO <sub>3</sub> (%)
N_250_10_0,50	0,62	0,61	0,58	<b>0,60</b>	0,02	94,5	<b>0,57</b>
N_250_10_1,50	1,49	1,52	1,59	<b>1,54</b>	0,05	94,5	<b>1,45</b>
N_250_10_5,00	5,03	4,99	4,89	<b>4,96</b>	0,07	94,5	<b>4,69</b>
N_250_10_10,0	10,25	10,03	10,19	<b>10,16</b>	0,11	94,5	<b>9,60</b>
N_250_15_0,50	0,51	0,61	0,60	<b>0,57</b>	0,06	94,5	<b>0,54</b>
N_250_15_1,50	1,56	1,56	1,55	<b>1,56</b>	0,01	94,5	<b>1,47</b>
N_250_15_5,00	4,89	5,11	5,19	<b>5,05</b>	0,16	94,5	<b>4,77</b>
N_250_15_10,0	9,92	10,09	9,91	<b>9,97</b>	0,10	94,5	<b>9,25</b>
N_500_10_0,50	0,53	0,54	0,46	<b>0,51</b>	0,04	94,5	<b>0,48</b>
N_500_10_1,50	1,30	1,33	1,33	<b>1,31</b>	0,02	94,5	<b>1,24</b>
N_500_10_5,00	4,33	4,41	4,35	<b>4,36</b>	0,04	94,5	<b>4,12</b>
N_500_10_10,0	8,29	8,43	8,26	<b>8,33</b>	0,09	94,5	<b>7,87</b>
N_500_15_0,50	0,54	0,54	0,55	<b>0,54</b>	0,01	94,5	<b>0,51</b>
N_500_15_1,50	1,48	1,52	1,51	<b>1,50</b>	0,02	94,5	<b>1,42</b>
N_500_15_5,00	5,07	5,12	4,98	<b>5,06</b>	0,07	94,5	<b>4,78</b>
N_500_15_10,0	9,61	9,69	9,58	<b>9,63</b>	0,06	94,5	<b>9,11</b>

Com base nas tabelas anteriores, é possível observar que o teor de carbonato de cálcio nos compósitos está muito próximo do nominal, indicando que pequenas perdas ocorreram durante o processamento.

### 5.3.2. Propriedades Mecânicas

Na seqüência, foram avaliadas as propriedades mecânicas dos compósitos para determinação dos melhores parâmetros de processo para as amostras.

#### 5.3.2.1. Propriedade de Impacto

A primeira propriedade avaliada foi a Resistência ao Impacto. Os valores obtidos para as amostras preparadas com velocidade de alimentação de

10kg/h apresentaram valores equivalentes, tanto para o nano quanto microparticulado. Já para alimentação de 15kg/h, com rotação de 250rpm o microparticulado obteve resultado superior e com 500rpm o nano particulado apresentou melhores resultados.

Observando-se a variável concentração de  $\text{CaCO}_3$ , pode-se verificar que no compósito microparticulado a propriedade se manteve praticamente estável com o aumento da concentração de carbonato de cálcio, contudo para o compósito nano particulado, observa-se uma tendência de aumento da resistência ao impacto com o aumento da concentração de carbonato de cálcio. Estas considerações podem ser verificadas nas Figura 5.22, Figura 5.23 e Figura 5.24

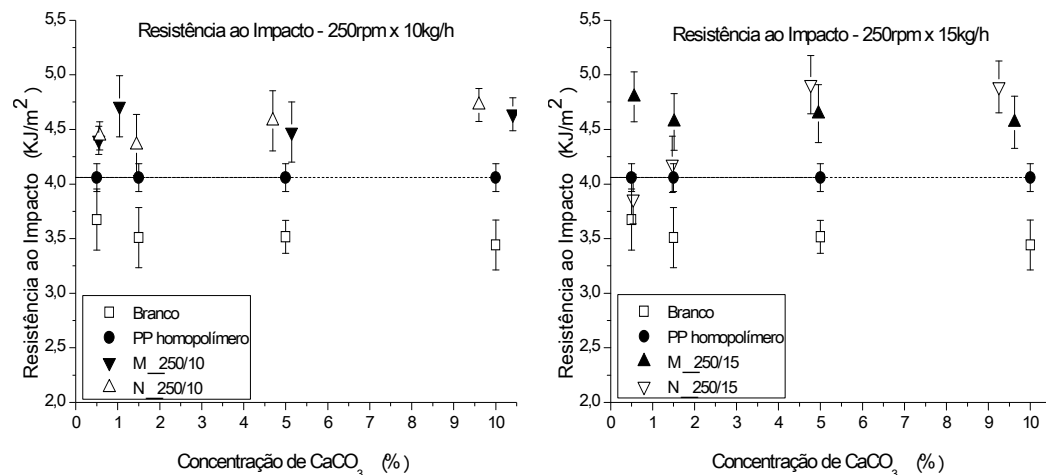


Figura 5.22 – Resistência ao Impacto – 250rpm e 10kg/h x 250rpm e 15kg/h

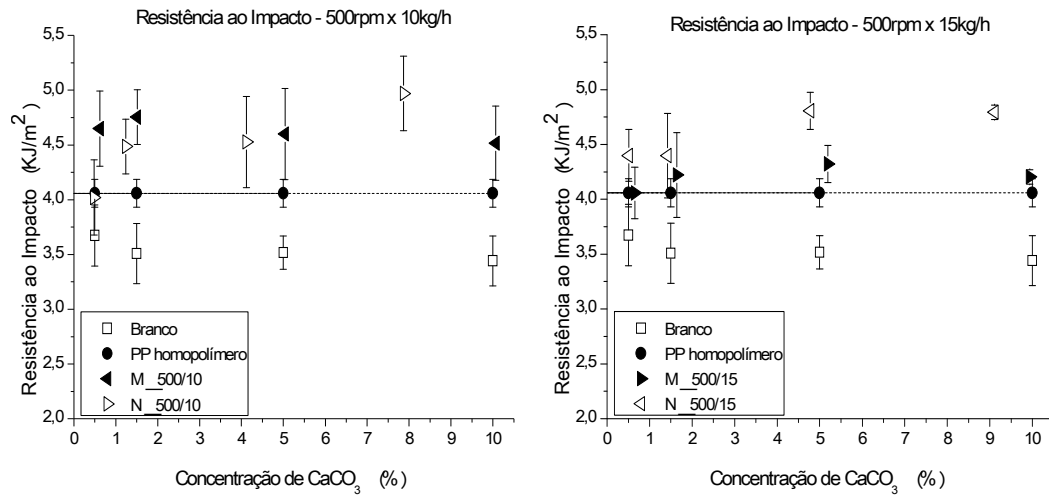


Figura 5.23 – Resistência ao Impacto – 500rpm e 10kg/h x 500rpm e 15kg/h

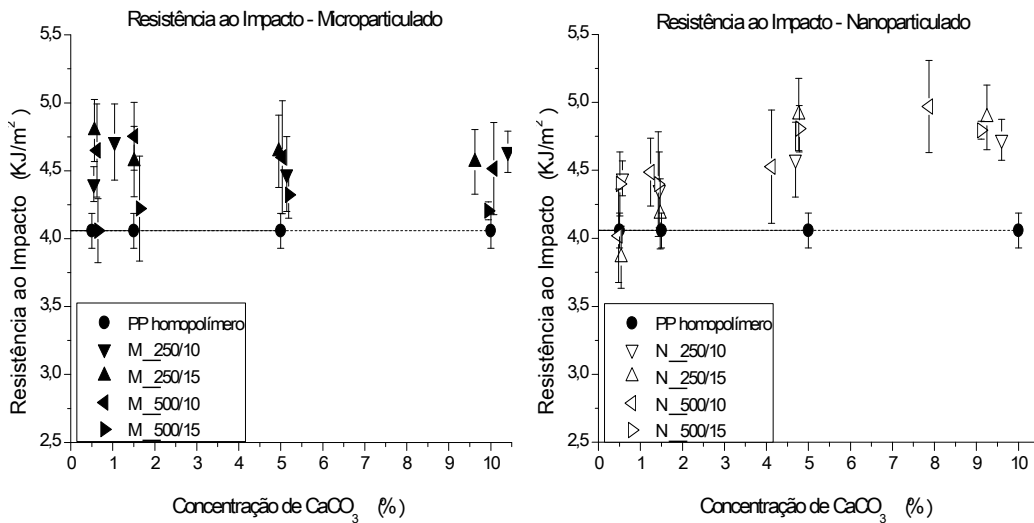


Figura 5.24 – Resistência ao Impacto – Microparticulado x Nanoparticulado

Como estudado por EIRAS [26], YANG e colaboradores [27] e HUANG e colaboradores [28] a adição de CaCO<sub>3</sub> nanoparticulado aumenta a resistência ao impacto do compósito em relação a polímero puro.

### 5.3.2.2. Propriedades sob Tração

Determinou-se também as propriedades sob Tração, na qual foi medido o Módulo de Young, a Resistência à Tração na força máxima e a Deformação na força máxima. Para isso, o ensaio foi realizado com célula de carga de 5KN e velocidades de 20, 50 e 100 mm/min.

Dentre os resultados encontrados na determinação do Módulo de Young destaca-se o processamento com 250rpm para o microparticulado, gerando resultados superiores ao nanoparticulado.

Já para o nanoparticulado, processamento com 500rpm apresentou melhores resultados. Levando-se em consideração a velocidade de alimentação, os melhores resultados foram obtidos com a velocidade de 10kg/h. Estes resultados são observados nas Figura 5.25, Figura 5.26 e Figura 5.27.

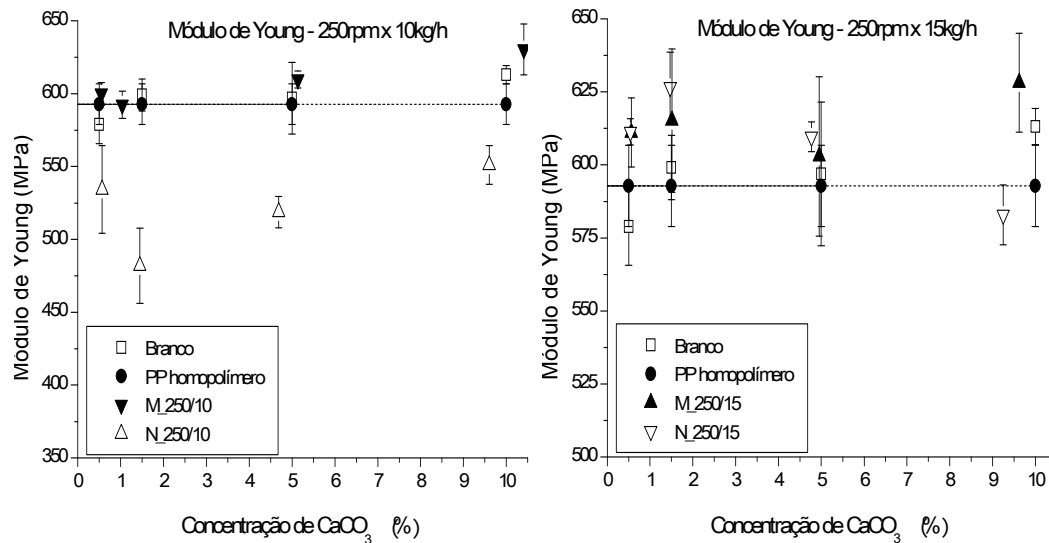


Figura 5.25 – Módulo de Young – 250rpm e 10kg/h x 250rpm e 15kg/h

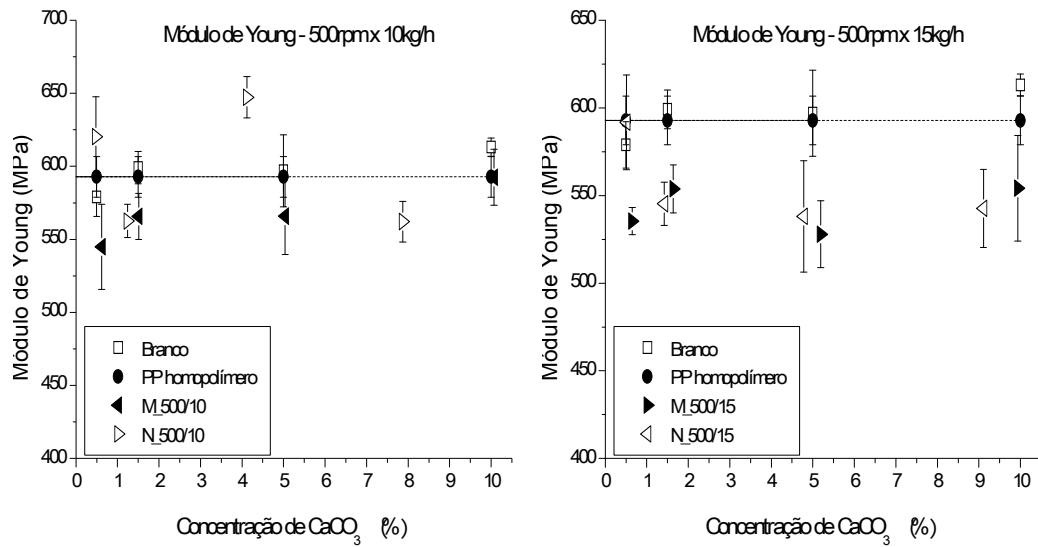


Figura 5.26 – Módulo de Young – 500rpm e 10kg/h x 500rpm e 15kg/h

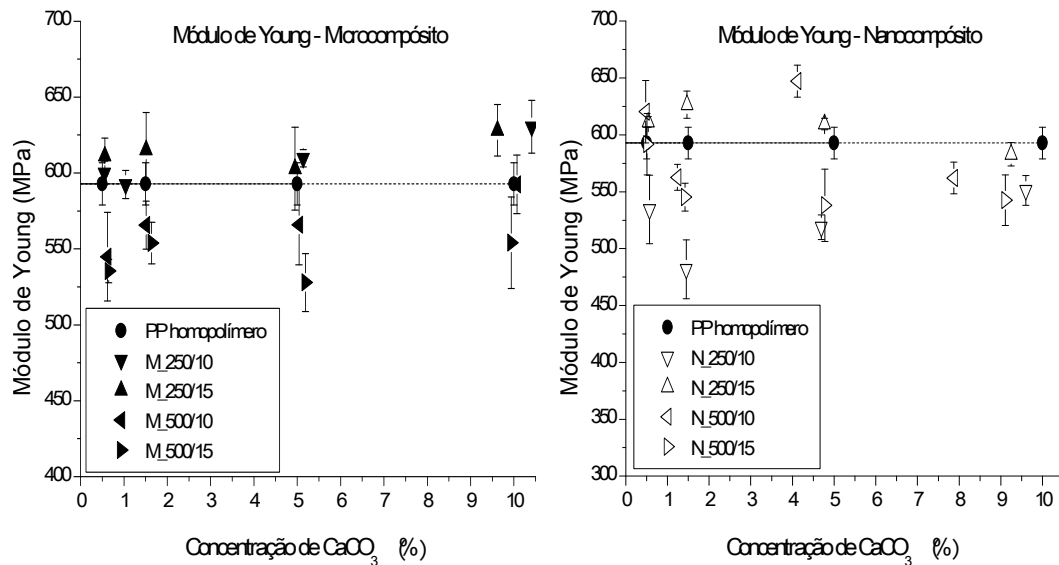


Figura 5.27 – Módulo de Young – Microparticulado e Nanoparticulado

Para o Módulo de Young, os resultados encontrados estão abaixo dos apresentados na literatura [26] [27] [28].

No caso da Resistência à Tração na força máxima, todas as configurações apresentaram melhores resultados para os nanoparticulados, com destaque para a amostra processada com 500rpm e 10kg/h de



alimentação, que apresentou propriedades superiores às demais. Os valores são apresentados nas Figura 5.28, Figura 5.29 e Figura 5.30.

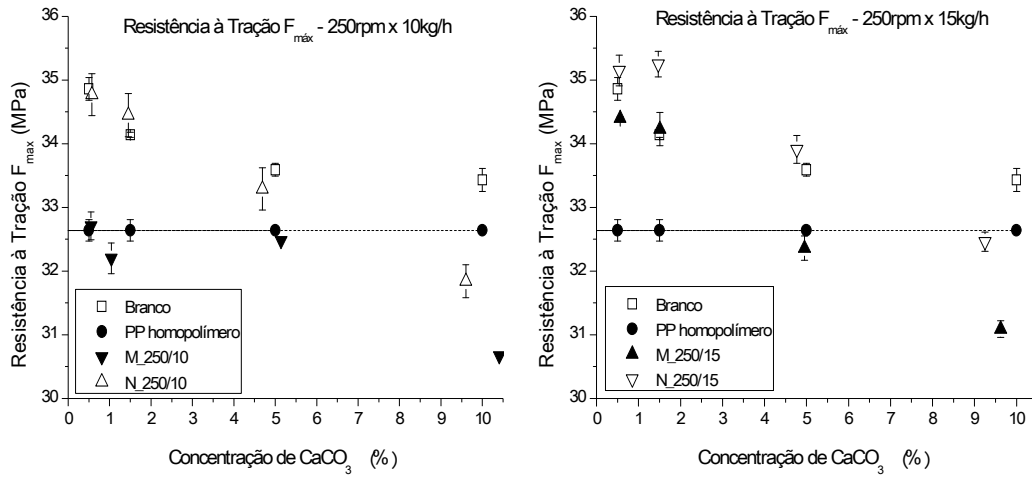


Figura 5.28 – Resistência à Tração na  $F_{max}$  – 250rpm e 10kg/h x 250rpm e 15kg/h

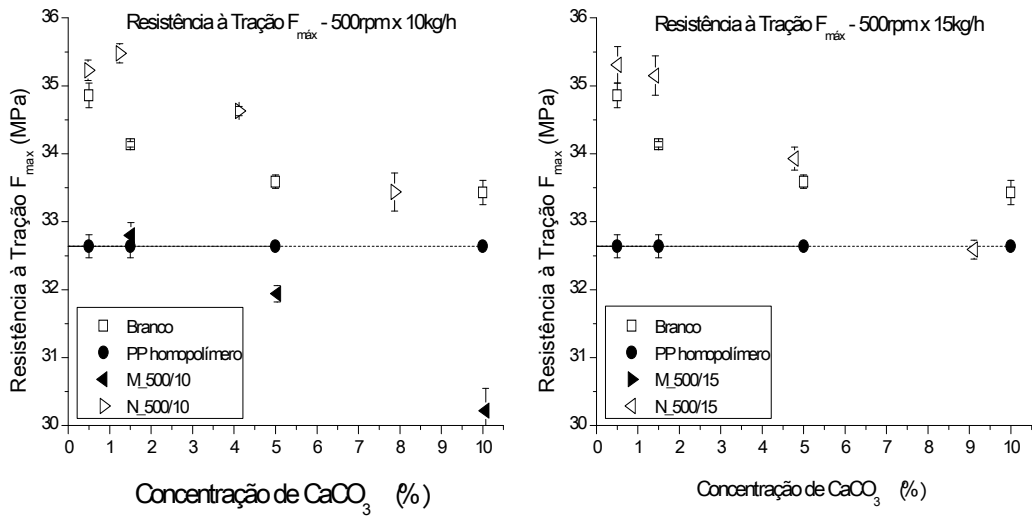


Figura 5.29 – Resistência à Tração na  $F_{max}$  – 500rpm e 10kg/h x 250rpm e 15kg/h

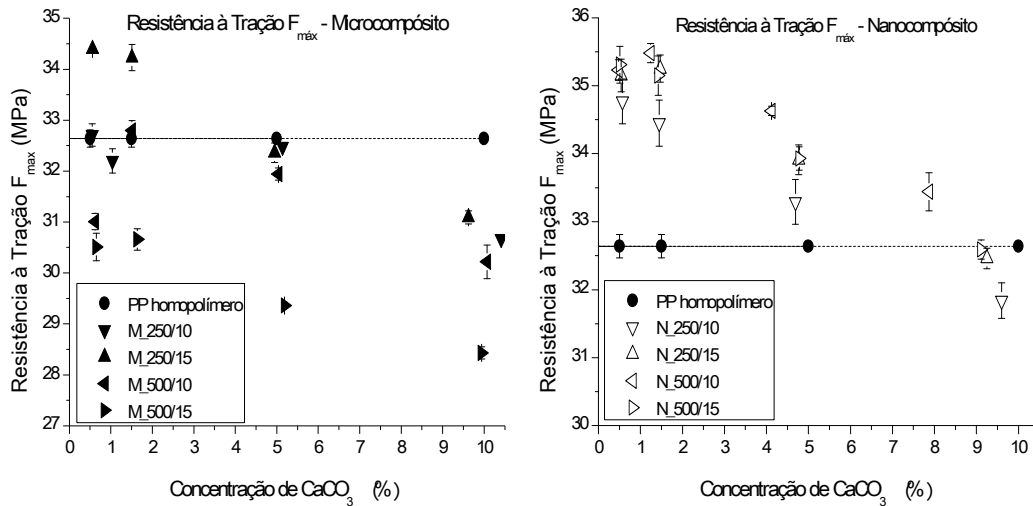


Figura 5.30 – Resistência à Tração na  $F_{max}$  – Microparticulado x Nanoparticulado

Os resultados de Resistência à Tração na  $F_{max}$  para o compósito nanoparticulado foram superiores ao microparticulado e ficaram bem próximos aos valores encontrados por YANG e colaboradores [27].

Para a propriedade de Deformação na Força máxima as condições de 250rpm com 10kg/h e 500rpm com 15kg/h apresentaram os maiores valores. Nas demais condições os valores entre micro e nanoparticulado foram similares.

Analisando somente o microparticulado, observa-se forte tendência de redução do valor de deformação com o aumento da concentração de  $CaCO_3$ , contudo esta tendência é menos acentuada para o nano particulado. Os valores são observado nas Figura 5.31, Figura 5.32 e Figura 5.33.

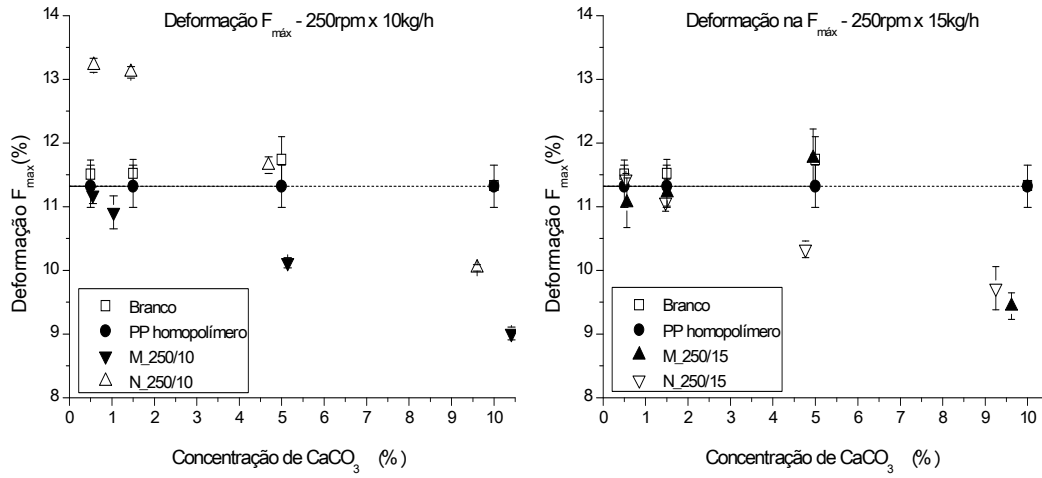


Figura 5.31 – Deformação na  $F_{\max}$  – 250rpm e 10kg/h x 250rpm e 15kg/h

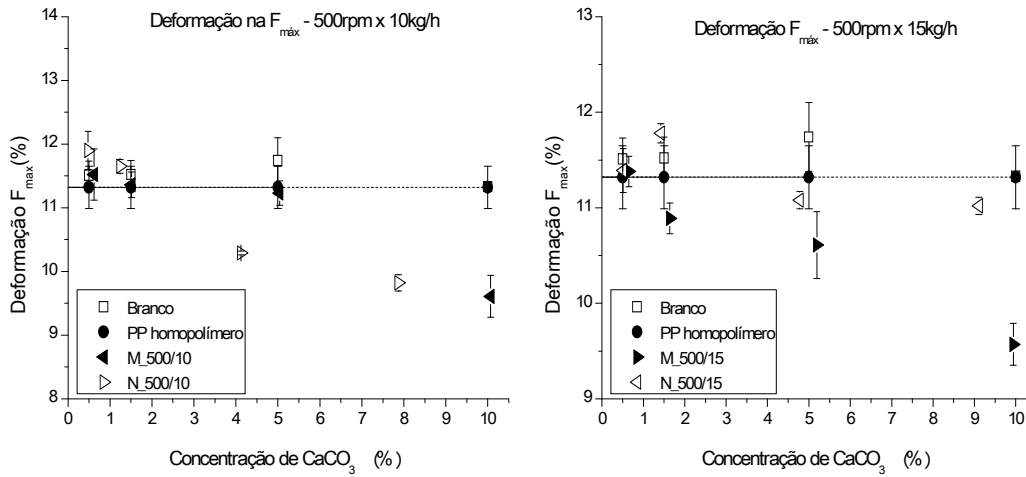


Figura 5.32 – Deformação na  $F_{\max}$  – 500rpm e 10kg/h x 250rpm e 15kg/h

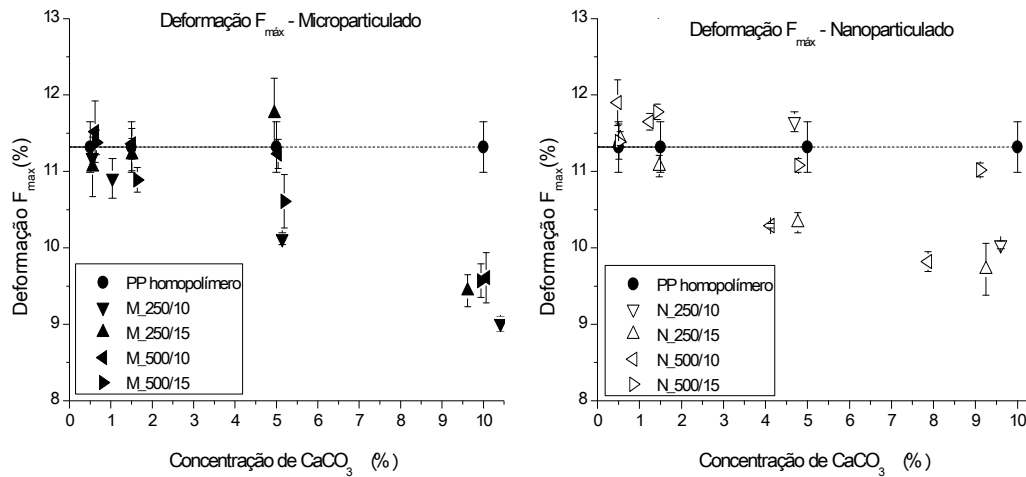


Figura 5.33 – Deformação na  $F_{\max}$  – Microparticulado x Nanoparticulado

### 5.3.2.3. Volume de Ativação

Para o cálculo do Volume de Ativação, determinou-se a Resistência à Tração ( $\sigma$ ) em três velocidades de deformação diferentes (20, 50 e 100mm/min) na temperatura de 25°C. Os valores de  $\sigma$  são apresentados na Tabela 5.10.

Utilizando a Equação 4.5 e as Tabela 5.10 até

Tabela 5.14, determinou-se o Volume de Ativação do compósito em função da concentração de carga, e os resultados obtidos estão mostrados na Figura 5.34.

Tabela 5.10 – Resistência à tração  $F_{\max}$  – Branco

B_500_10	0,0%	0,50%	1,50%	5,00%	10,0%
20 mm/min	32,64	32,37	32,52	31,72	31,67
50 mm/min	34,06	34,86	34,14	33,59	33,43
100 mm/min	36,87	35,45	35,79	34,97	34,71

Tabela 5.11 – Resistência à tração  $F_{max}$  – 250rpm e 10kg/h

M_250_10	0,55%	1,04%	5,14%	10,41%	N_250_10	0,57%	1,45%	4,69%	9,60%
20 mm/min	30,96	31,01	30,05	29,68	20 mm/min	33,58	32,97	31,82	30,82
50 mm/min	32,71	32,20	32,48	30,67	50 mm/min	34,77	34,45	33,29	31,84
100 mm/min	32,81	33,44	33,52	32,02	100 mm/min	35,77	35,64	34,46	33,29

Tabela 5.12 – Resistência à tração  $F_{max}$  – 250rpm e 15kg/h

M_250_15	0,56%	1,51%	4,95%	9,62%	N_250_15	0,54%	1,47%	4,77%	9,25%
20 mm/min	32,68	32,7	30,89	29,69	20 mm/min	33,12	33,52	32,43	31,29
50 mm/min	34,4	34,23	32,36	31,09	50 mm/min	35,15	35,25	33,91	32,46
100 mm/min	35,54	35,56	33,59	32,13	100 mm/min	36,33	35,72	34,91	33,7

Tabela 5.13 – Resistência à tração  $F_{max}$  – 500rpm e 10kg/h

M_500_10	0,62%	1,51%	5,19%	9,94%	N_500_10	0,48%	1,24%	4,12%	7,87%
20 mm/min	29,41	31,62	30,53	28,88	20 mm/min	33,48	33,53	33,17	32,04
50 mm/min	31,01	32,8	31,94	30,22	50 mm/min	35,23	35,48	34,63	33,44
100 mm/min	31,78	33,86	32,87	31,33	100 mm/min	36,29	36,28	35,89	34,02

Tabela 5.14 – Resistência à tração  $F_{max}$  – 500rpm e 15kg/h

M_500_15	0,65%	1,64%	5,19%	9,94%	N_500_15	0,51%	1,42%	4,78%	9,11%
20 mm/min	29,19	29,18	28,13	27,01	20 mm/min	33,47	33,55	32,81	31,08
50 mm/min	30,51	30,66	29,36	28,43	50 mm/min	35,31	35,15	33,93	32,59
100 mm/min	31,85	31,75	30,56	29,27	100 mm/min	36,27	36,51	35,09	33,38

Quanto ao volume de ativação, a configuração de 250rpm e 15kg/h apresentou o menor volume para o compósito microparticulado.

No nanoparticulado a velocidade de 500 rpm e 10kg/h gerou os menores volumes para as concentrações de 0,5% e 1,5%, conforme apresentado na Figura 5.34.

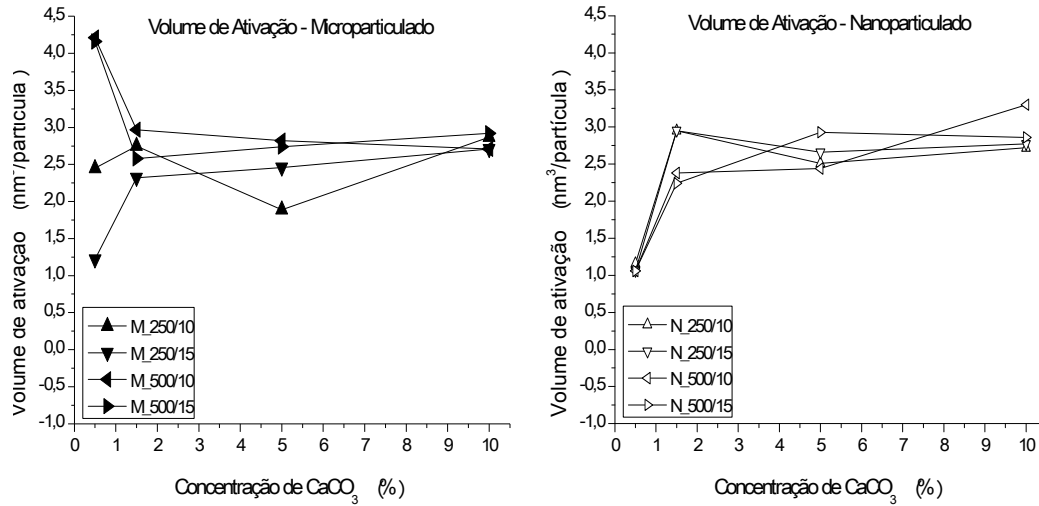


Figura 5.34 – Volume de ativação – Microparticulado x Nanoparticulado

Como o Volume de Ativação é medido indiretamente pela Resistência à Tração na  $F_{max}$ , podemos verificar que os resultados encontrados são coerentes com os mesmos obtidos por MOREIRA e colaboradores [32], isto é, rotações mais elevada geram mais energia ao sistema proporcionando melhor dispersão do carbonato de cálcio nanoparticulado o que conseqüentemente melhora as propriedades mecânicas do compósito.

Com base resultados obtidos nas propriedades de **Impacto**, **Tração** e para o **Volume de Ativação**, a condição de **500rpm** de rotação da rosca da extrusora e **10kg/h** de alimentação foi o processo que apresentou o melhor balanço de propriedades para **CaCO<sub>3</sub> nanoparticulado**.

Os demais ensaios foram realizados com os compósitos **M\_500\_10** e **N\_500\_10**.

#### 5.3.2.4. Previsão do Módulo de Young

Utilizando-se as Equação 2.1 e Equação 2.3 foi possível prever o valor do Módulo de Young para os compósitos.

Lembrando que a Equação 2.1 é válida quando existe uma intensa adesão entre o polímero e a carga e este apresenta uma elevada razão de aspecto e a Equação 2.3 é válida quando a fase inorgânica se apresenta como agregados de partículas esféricas rígidas.

A Figura 5.35 mostra de forma comparativa os resultados obtidos utilizando-se a Equação 2.1 e Equação 2.3 e os valores medidos do módulo nos ensaios de tração com as amostras dos compósitos microparticulado e nanoparticulado estudadas. Para o cálculo, foi considerado o valor do módulo para o carbonato de cálcio como sendo igual a 26GPa [3]

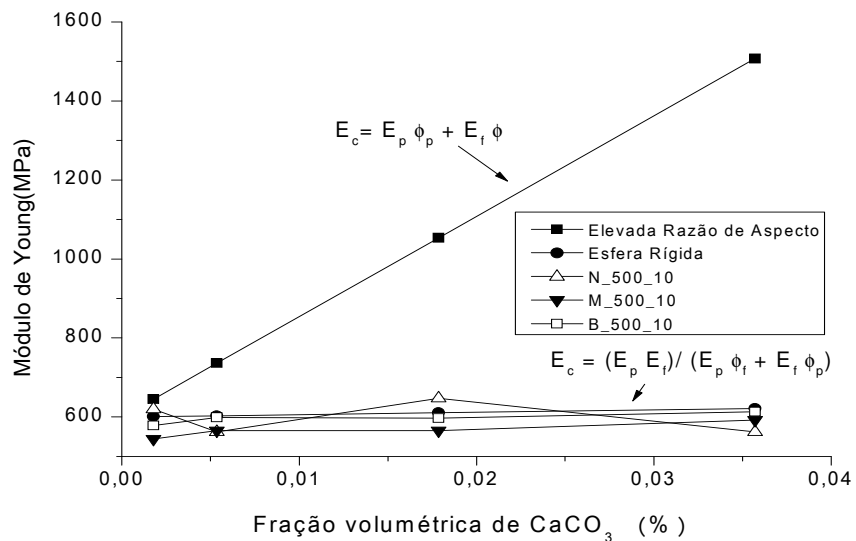


Figura 5.35 – Previsão do Módulo de Young do compósito

Com isso, pode-se observar que ambos compósito se comportam como agregado de partículas constituídas por esferas rígidas. Pode-se observar que os valores calculados estão próximos aos valores medidos, o que reforça a aderência ao modelo utilizado.

## 5.3.2.5. HDT

O HDT (Temperatura de Deflexão Térmica) foi determinado e os valores obtidos são apresentados na Figura 5.36.

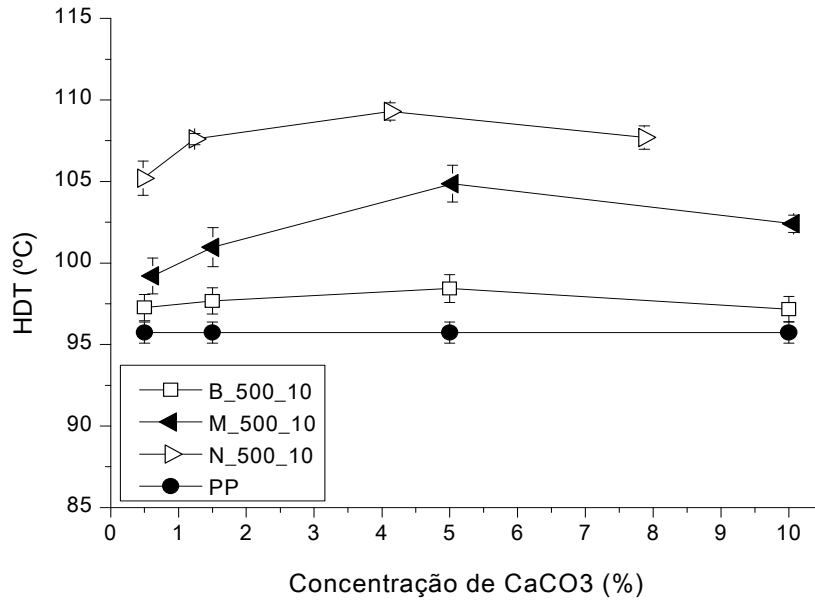


Figura 5.36 – HDT para as amostras M\_500\_10 e N\_500\_10

Utilizando-se como base de comparação o PP homopolímero, para o qual foi medido 95,7°C, pode-se observar que o compósito nanoparticulado apresentou valores superiores ao microparticulado em todas as concentrações, com destaque para a concentração de 5,00% onde o ganho foi de 12°C entre o PP homopolímero e o compósito nanoparticulado (12,5%) e de 2,9°C entre o compósito microparticulado e o nanoparticulado (3,0%).

Os resultados encontrados são coerentes com a literatura, na qual já era esperado um valor superior para nanoparticulado, devido a maior interação com a matriz polimérica [59].



### 5.3.2.6. Difração de Raios-X

Foi realizado ensaio de difração de raios-X nas amostras diluídas dos concentrados de microparticulado e de nanoparticulado para a determinação do grau de cristalinidade das mesmas. A técnica utilizada foi a mesma aplicada para os concentrados. Os resultados podem ser observados nas Figura 5.37 até a Figura 5.49 .

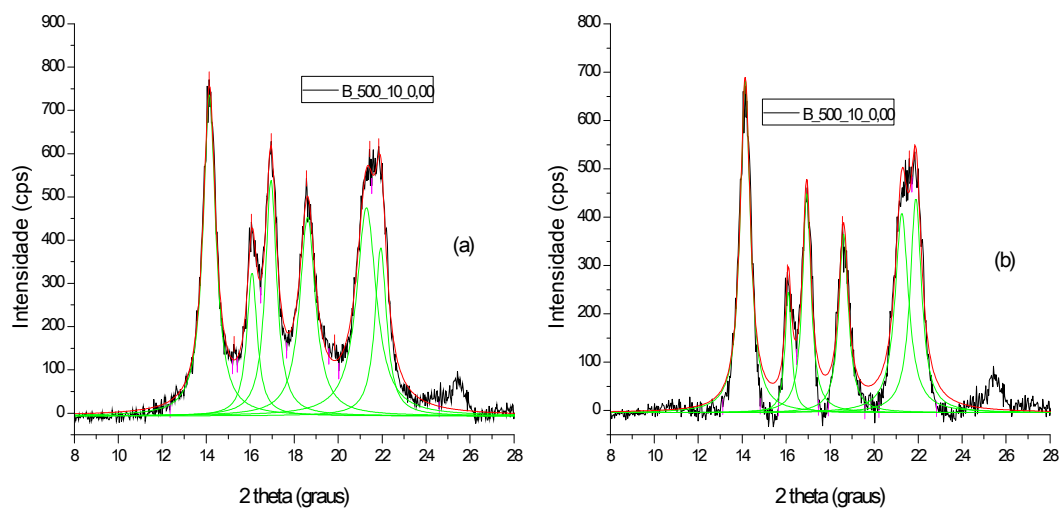


Figura 5.37 – Difratoformas do composto B\_500\_10\_0,00 – com halo amorfo (a) e sem halo amorfo (b)

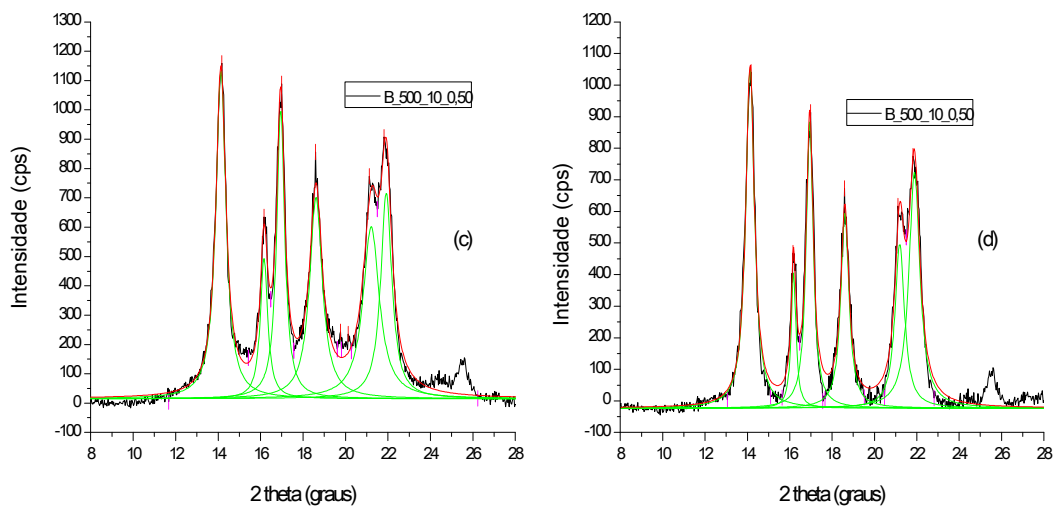


Figura 5.38 – Difratoformas do composto B\_500\_10\_0,50 – com halo amorfo (c) e sem halo amorfo (d)

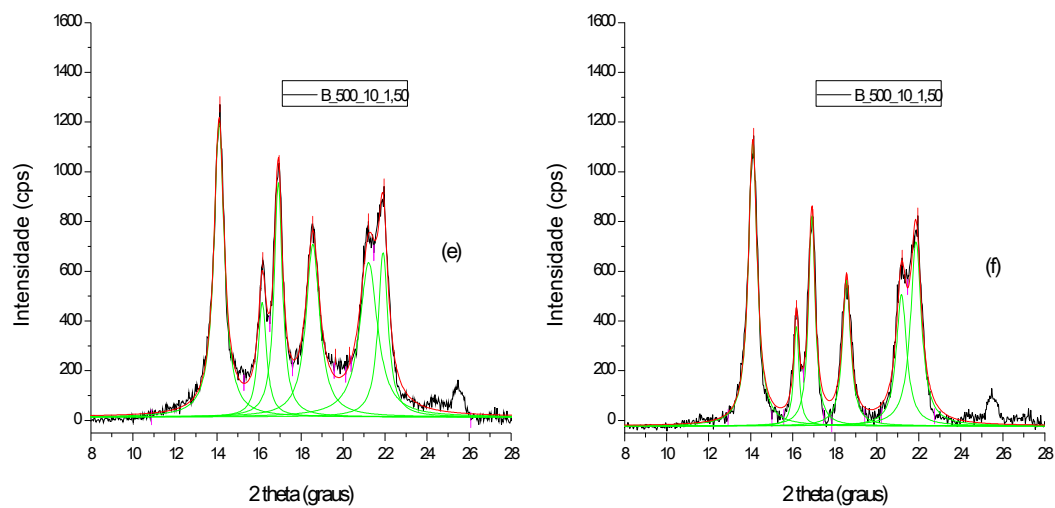


Figura 5.39 – Difratomogramas do composto B\_500\_10\_1,50 – com halo amorfo (e) e sem halo amorfo (f)

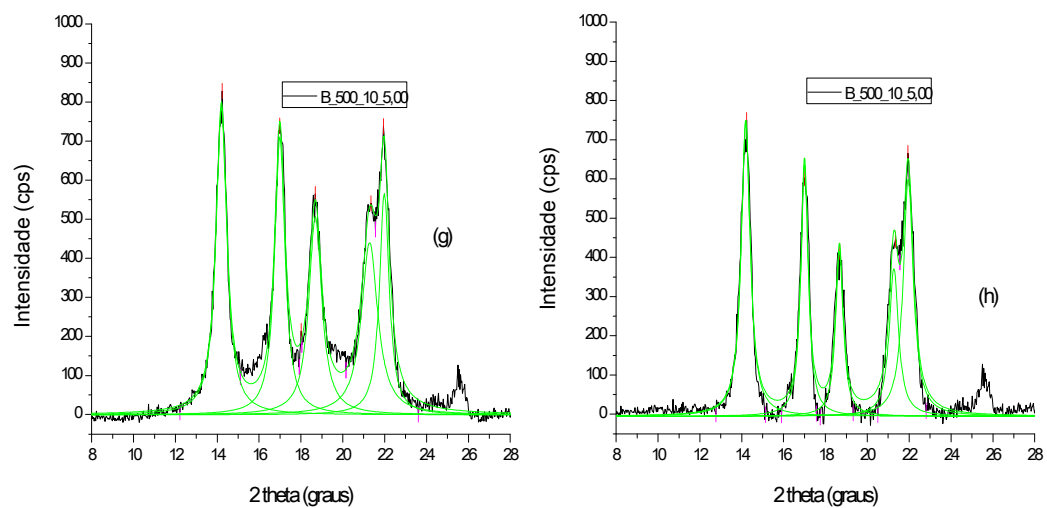


Figura 5.40 – Difratomogramas do composto B\_500\_10\_5,00 – com halo amorfo (g) e sem halo amorfo (h)

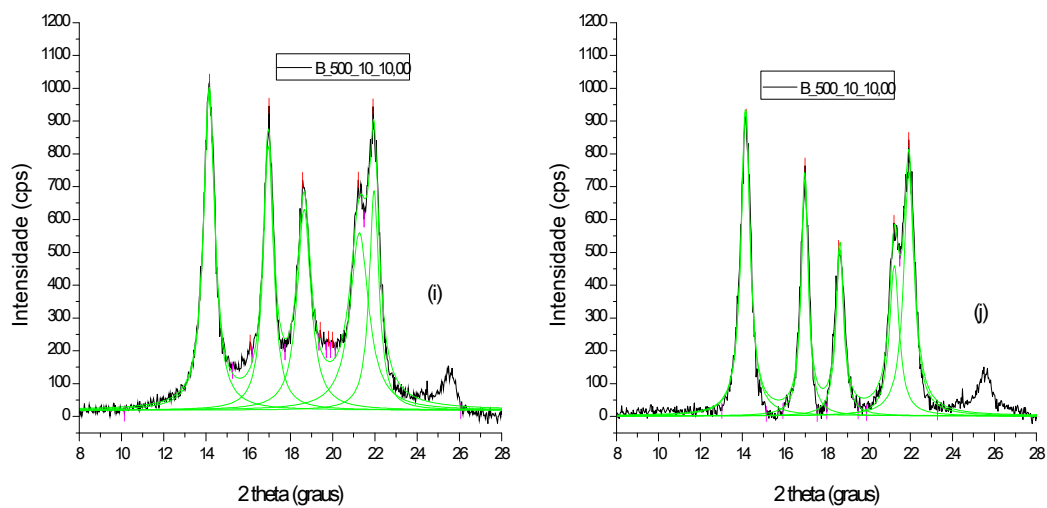


Figura 5.41 – Difratomogramas do composto B\_500\_10\_10,00 – com halo amorfo (i) e sem halo amorfo (j)

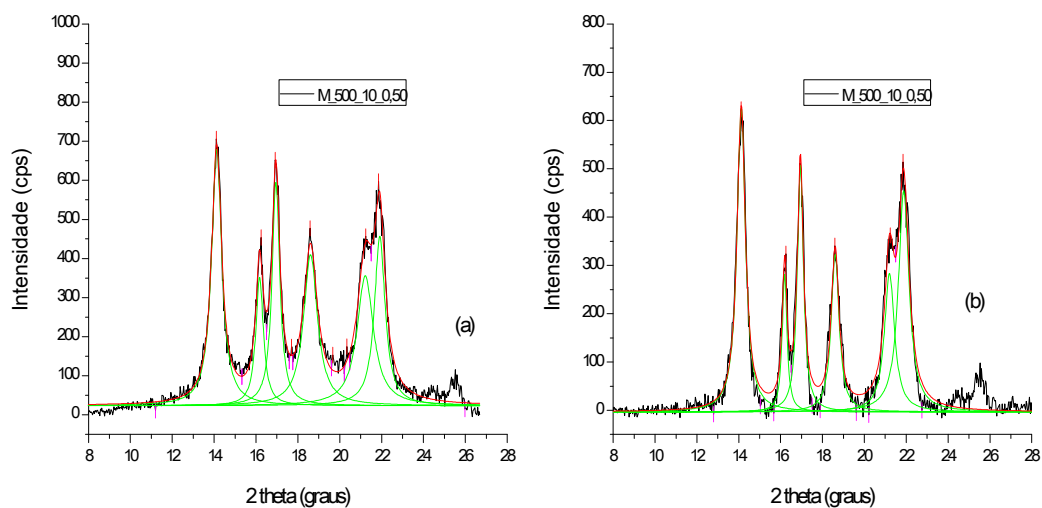


Figura 5.42 – Difratomogramas do composto M\_500\_10\_0,50 – com halo amorfo (a) e sem halo amorfo (b)

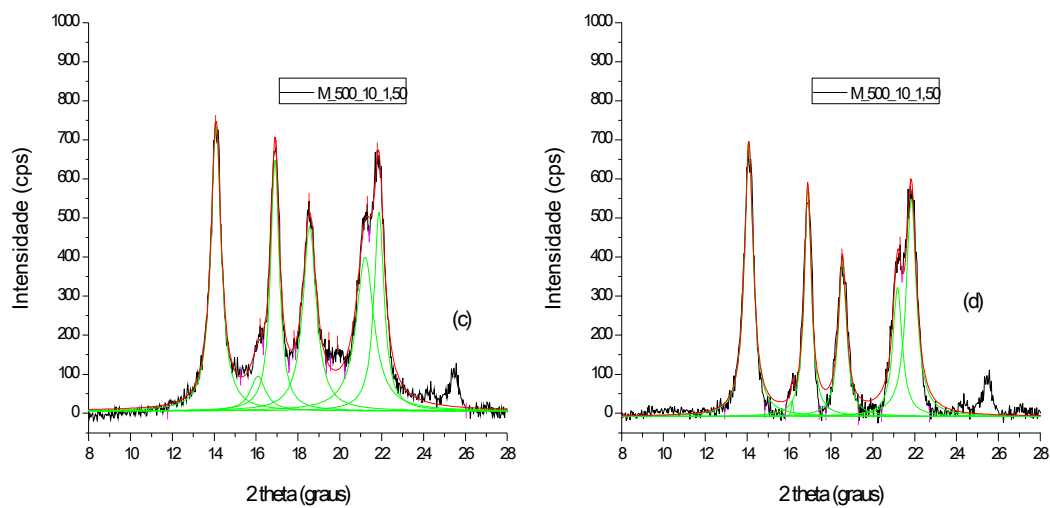


Figura 5.43 – Difratomogramas do composto M\_500\_10\_1,50 – com halo amorfo (c) e sem halo amorfo (d)

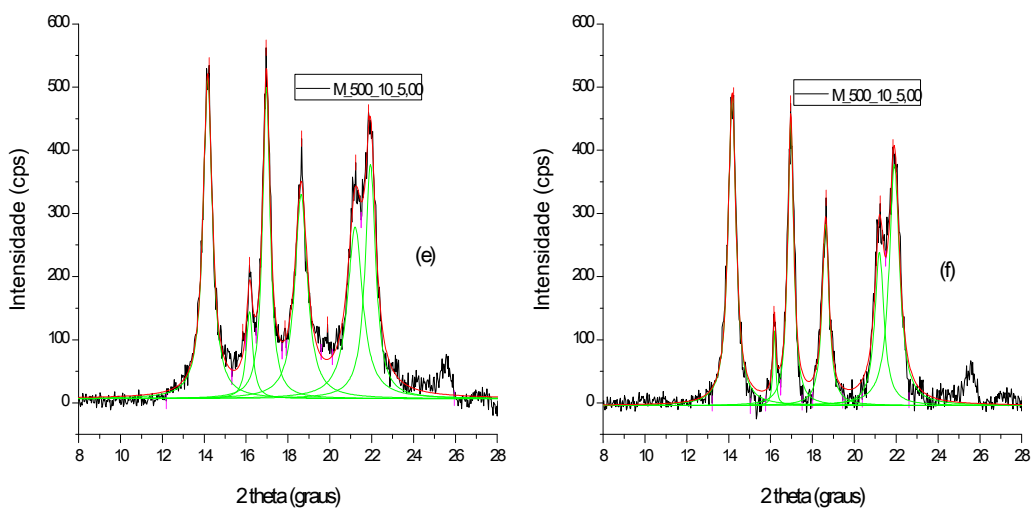


Figura 5.44 – Difratomogramas do composto M\_500\_10\_5,00 – com halo amorfo (e) e sem halo amorfo (f)

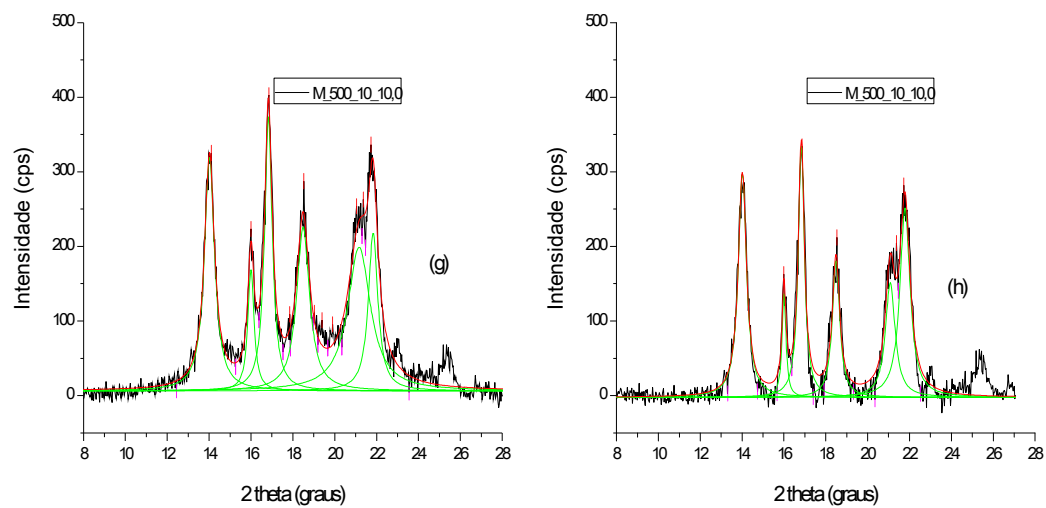


Figura 5.45 – Difratomogramas do composto M\_500\_10\_10,00 – com halo amorfo (g) e sem halo amorfo (h)

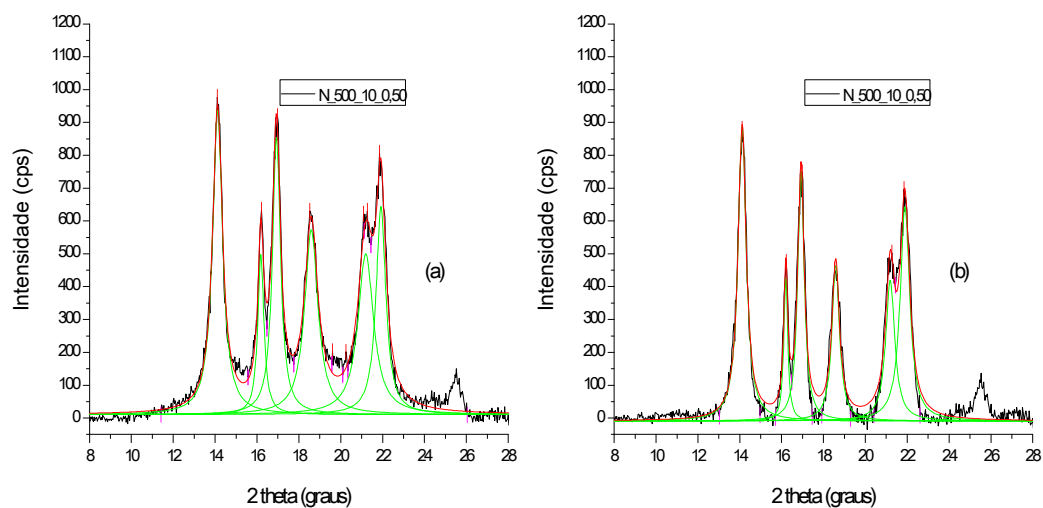


Figura 5.46 – Difratomogramas do composto N\_500\_10\_0,50 – com halo amorfo (a) e sem halo amorfo (b)

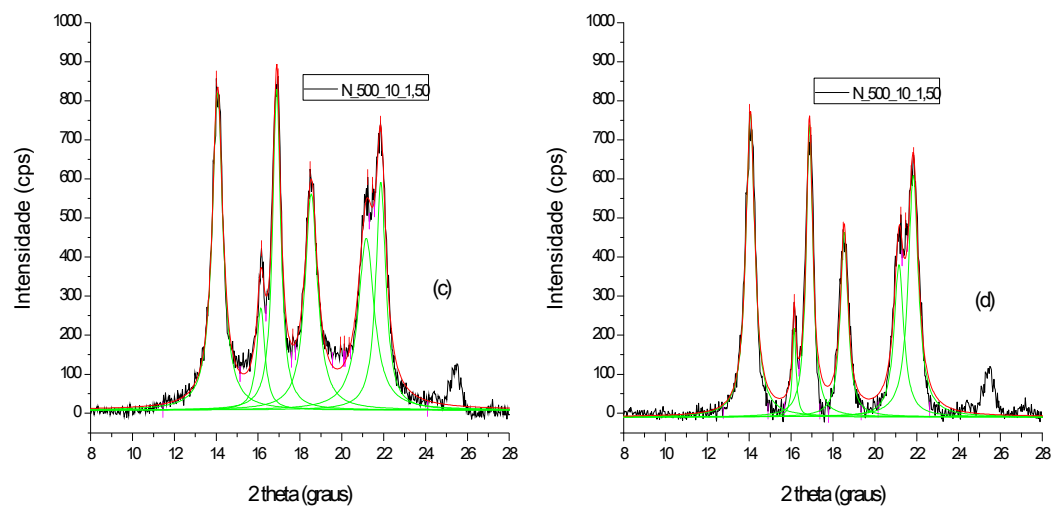


Figura 5.47 – Difratomogramas do composto N\_500\_10\_1,50 – com halo amorfo (c) e sem halo amorfo (d)

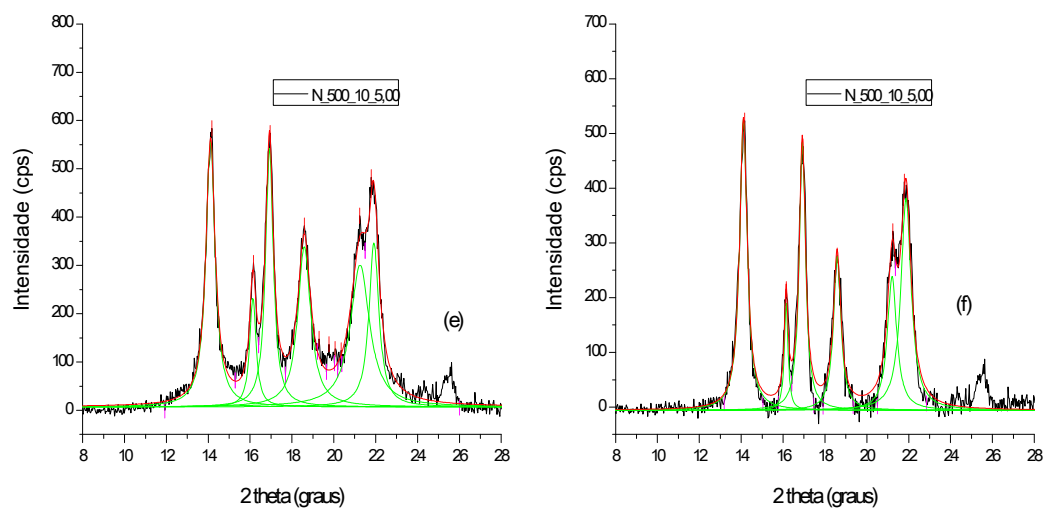


Figura 5.48 – Difratomogramas do composto N\_500\_10\_5,00 – com halo amorfo (e) e sem halo amorfo (f)

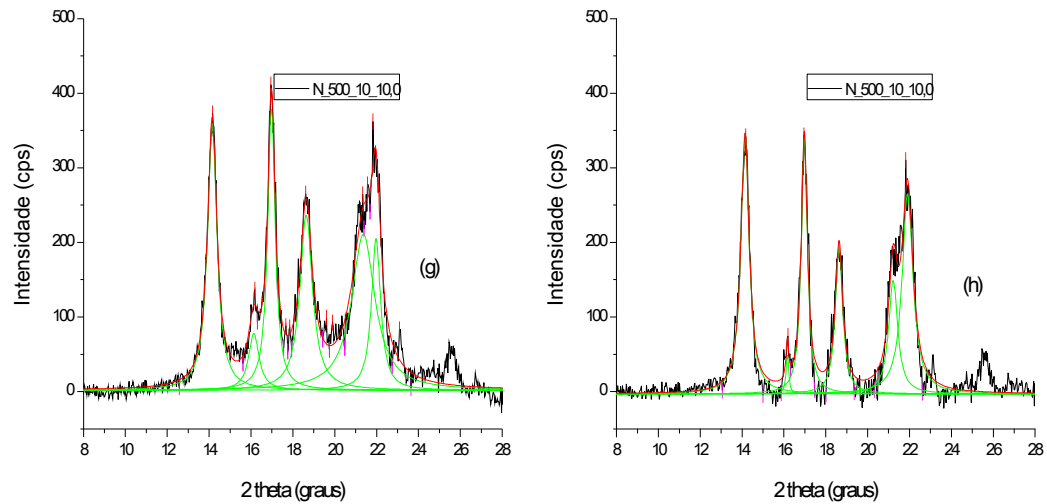


Figura 5.49 – Difratomogramas do composto N\_500\_10\_10,00 – com halo amorfo (g) e sem halo amorfo (h)

Para cada compósito foi aplicada a mesma técnica utilizada com os concentrados e os resultados são apresentados na Tabela 5.15

Tabela 5.15 – Grau de cristalinidade dos compósitos

Teor Nominal de CaCO <sub>3</sub> (%)	B_500_10	M_500_10	N_500_10
0,00%	65,9%	-	-
0,50%	73,5%	68,9%	68,2%
1,50%	70,5%	67,7%	70,9%
5,00%	68,4%	66,7%	67,4%
10,00%	67,5%	64,5%	64,6%

Os dados apresentados na Tabela 5.15 foram convertidos em um gráfico para facilitar a visualização, como apresentado na Figura 5.50

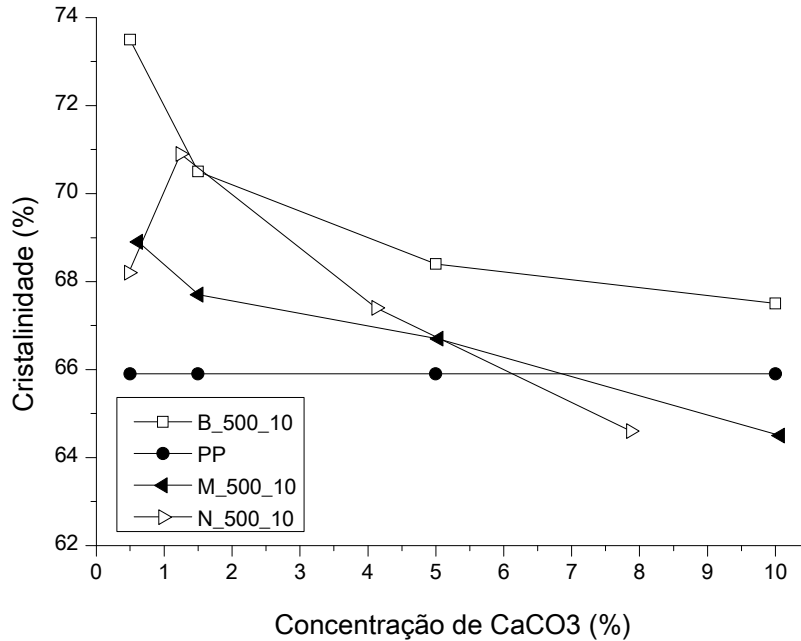


Figura 5.50 – Grau de cristalinidade dos compósitos em função do teor de carga

Na Figura 5.50 pode-se observar que o grau de cristalinidade do PP homopolímero é de 65,9%. Com a adição da carga mineral ou do agente compatibilizante este valor aumentou imediatamente, contudo, pode-se verificar que o grau de cristalinidade dos compósitos tende a diminuir com o aumento do teor de carga.

Este efeito pode ser explicado por uma interferência gerada no mecanismo de nucleação e crescimento dos cristalitos causado pelo aumento da concentração de carga mineral o que gera mais agregados.

Embasado está afirmação, pode-se verificar os valores apresentados na Tabela 5.5 para o M\_500\_10 e N\_500\_10 que foram 59,7% e 57,3%, respectivamente. Nos concentrados, a concentração de carga é maior e o efeito negativo sobre o processo de cristalização é acentuado.



Comparando-se os valores encontrados para o microparticulado e para o nanoparticulado, é possível observar que o primeiro apresentou uma redução menos acentuada que o segundo.

Dentre os nanoparticulados, a amostra com 1,5% de carga apresentou o maior valor de cristalinidade, provavelmente devido a boa dispersão e distribuição da carga na matriz polimérica o que gerou um bom efeito de nucleação. Já para o microparticulado o melhor resultado foi observado com 0,5%.

Os valores obtidos estão em acordo com a literatura [43], contudo, estão acima dos valores obtidos experimentalmente por CHAN e colaboradores [4] e EIRAS [26]. Provavelmente esta diferença se deve a diferença de processamento para preparação dos compósitos, no qual, foi processado em duas etapas, gerando melhor dispersão das partículas na matriz polimérica.

#### 5.4. Propriedades Térmicas

##### 5.4.1. OOT

O ensaio de OOT (*Onset Oxidation Temperature*) foi realizado conforme ASTM D 2009-08 e os resultados obtidos para os compósitos podem ser observados na Figura 5.51.

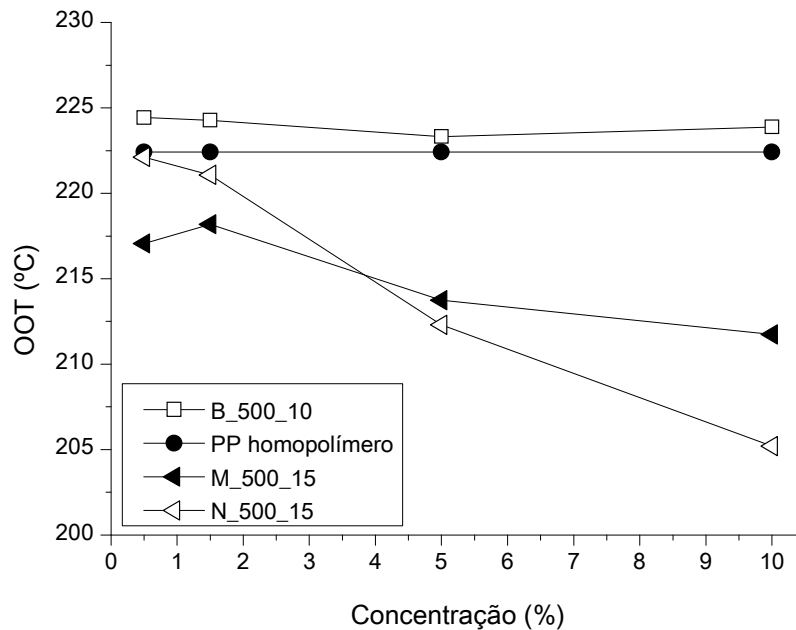


Figura 5.51 – OOT para o Compósito micro e nanoparticulado

Na Figura 5.51 pode-se observar que o PP homopolímero apresentou OOT de 223°C e o B\_500\_10 manteve o mesmo perfil de temperatura, independente da concentração de agente compatibilizante, isto é, em torno de 225°C.

Já para os compósitos, o OOT diminui com o aumento da concentração de carga mineral e a queda para o nanoparticulado é mais acentuada que o apresentado pelo microparticulado.

Este resultado foi obtido mediante medição no *onset*, sendo expresso por uma temperatura pontual, contudo um fator importante a se observar é a variação do Fluxo de Calor (dQ) pela Temperatura (dT) neste mesmo ponto, isto é, uma vez iniciado o processo de oxidação, este processo pode ser propagado de maneira mais lenta ou de maneira mais enérgica, gerando uma rápida propagação.

Com isso, observando-se a Figura 5.52, Figura 5.53 e Figura 5.54 podemos verificar que a inclinação da reta expressa o Fluxo de calor de maneira que, quanto mais vertical a reta, mais rápida foi a reação.

A inclinação desta reta tangente é o coeficiente angular da mesma, sendo assim, foi elaborado o gráfico apresentado na Figura 5.55 na qual é possível observar o comportamento do fluxo de calor para cada composto.

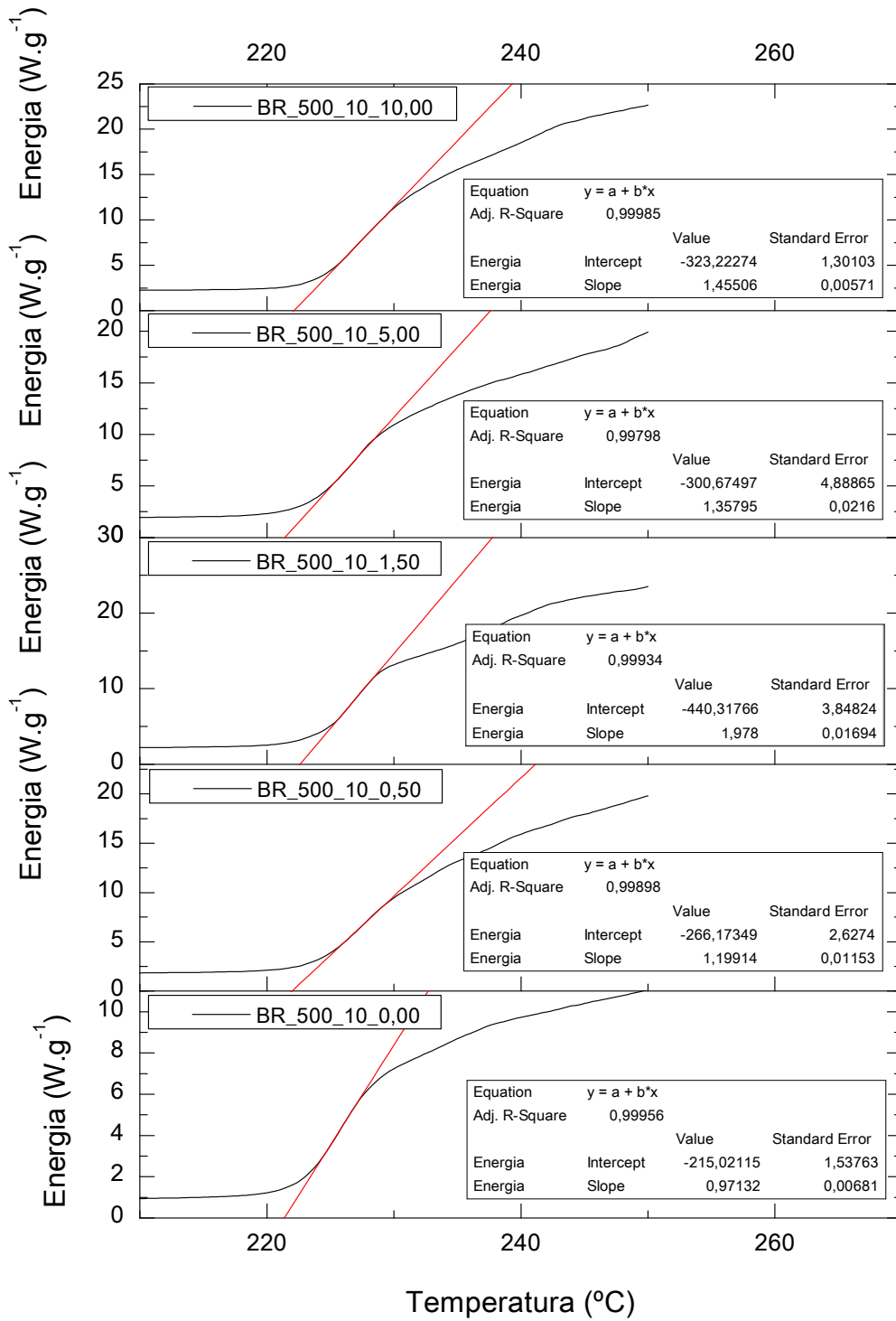


Figura 5.52 – Inclinação da curva OOT para as amostras em Branco

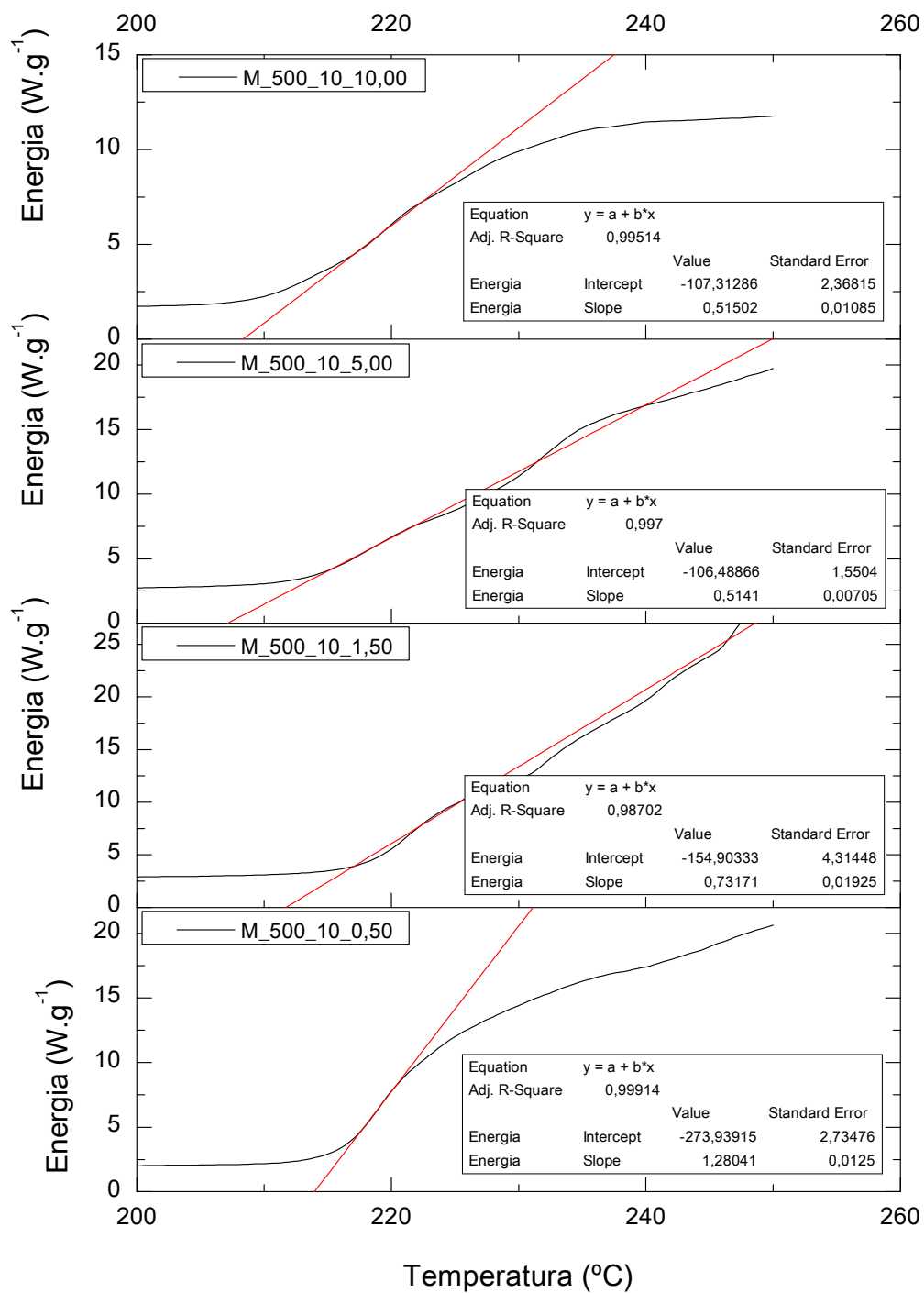


Figura 5.53 – Inclinação da curva OOT para os compósitos microparticulados

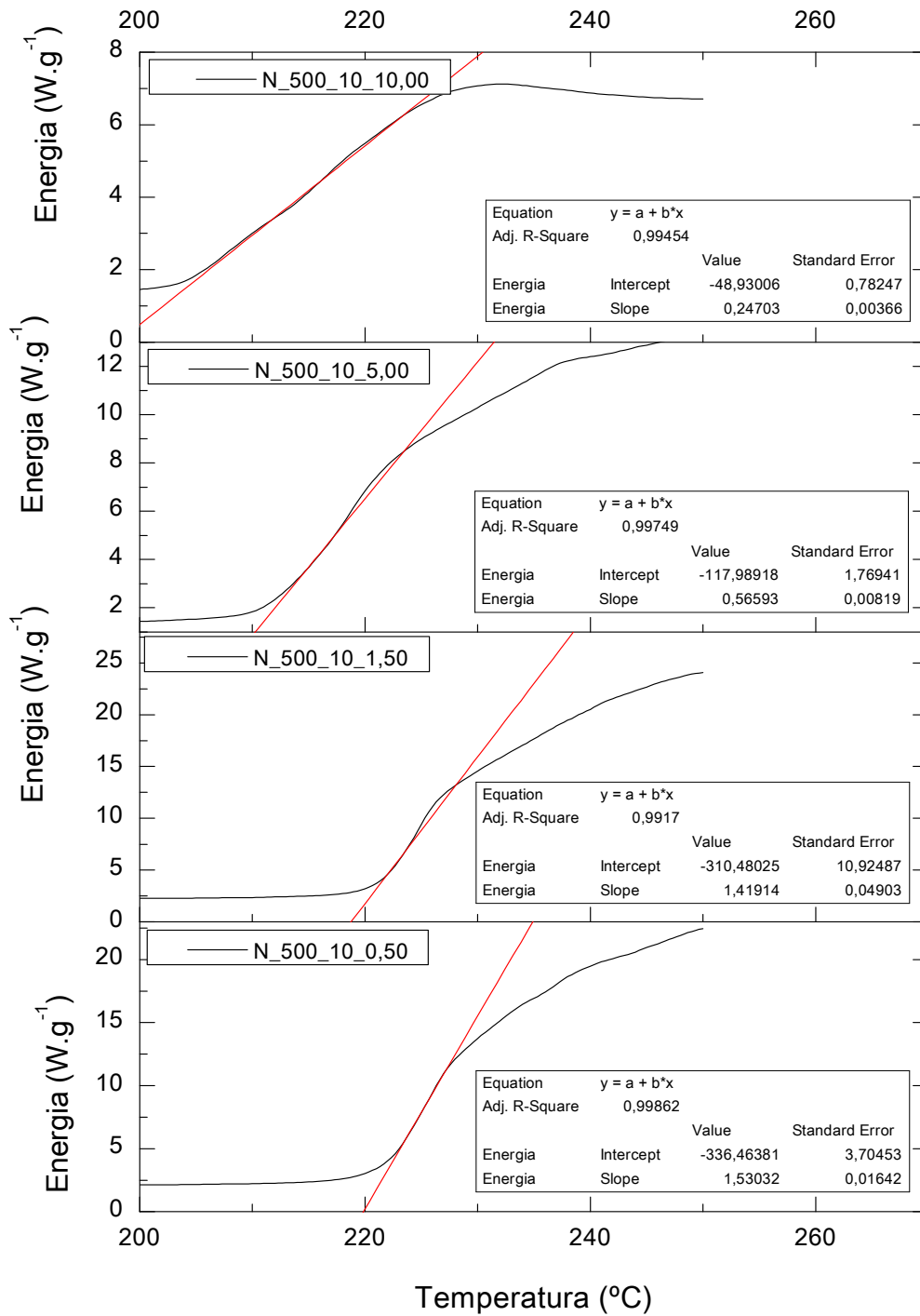


Figura 5.54 – Inclinação da Curva OOT para os compósitos nanoparticulados

Observando-se a Figura 5.55 pode-se verificar que quanto maior o teor de carga, menor é o fluxo de calor, observando-se que o Fluxo de Calor do nanoparticulado é normalmente maior que o apresentado pelo microparticulado, para uma mesma concentração de carga.

Um balanço ideal seria máximo OOT com mínimo  $dQ/dT$ , com isso, o composto microparticulado com 1,51% apresentou o melhor resultado. Quanto ao nanoparticulado, o composto com 1,24% de  $\text{CaCO}_3$  apresentou o melhor balanço.

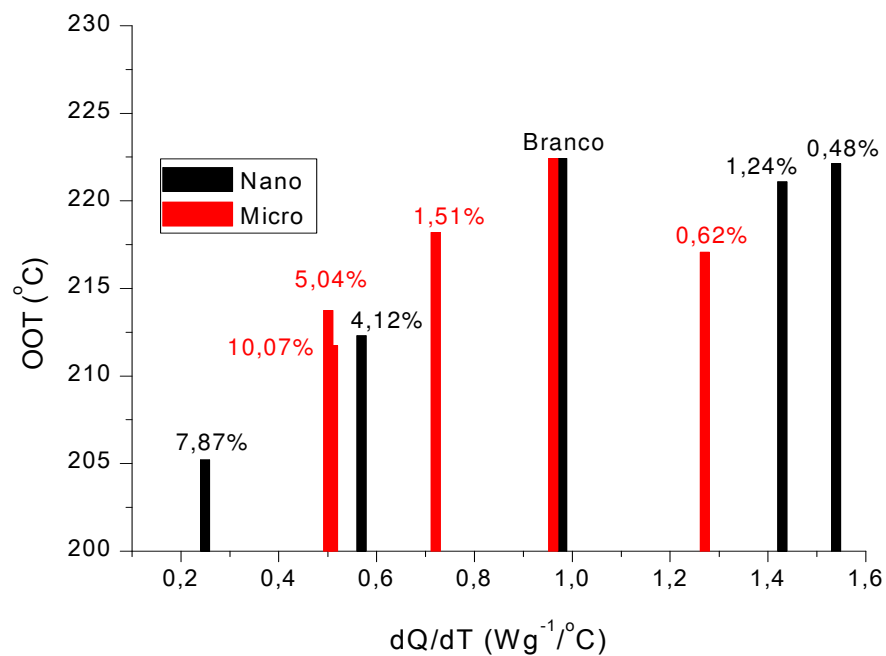


Figura 5.55 – Fluxo de calor por temperatura

Na literatura pesquisada, não foi encontrado nenhum trabalho ou artigo que estuda a propriedade de OOT para compósitos carregados com carbonato de cálcio.

#### 5.4.2. Inflamabilidade

Realizado ensaio de inflamabilidade nas amostras conforme UL94 classificação HB. Todas as amostras apresentaram classificação HB, contudo, não foi possível observar influencia do tamanho da partícula da carga mineral ou do carregamento da mesma na velocidade de queima, pois os valores determinados são muito próximos. Os resultados são apresentados na Tabela 5.16

Tabela 5.16 – Velocidade de queima durante ensaio de inflamabilidade

Amostra	Leitura 01 (mm/min)	Leitura 02 (mm/min)	Leitura 03 (mm/min)	Média (mm/min)	Desvio (mm/min)
B_500_10_0,00	35,16	36,00	34,09	35,1	1,0
B_500_10_0,50	33,33	34,62	33,83	33,9	0,6
B_500_10_1,50	34,88	33,33	33,33	33,9	0,9
B_500_10_5,00	32,37	35,16	33,83	33,8	1,4
B_500_10_10,00	33,33	31,91	32,14	32,5	0,8
M_500_10_0,50	33,09	31,69	34,62	33,1	1,5
M_500_10_1,50	31,91	32,61	33,83	32,8	1,0
M_500_10_5,00	31,47	31,03	33,83	32,1	1,5
M_500_10_10,00	31,91	34,88	34,09	33,6	1,5
N_500_10_0,50	29,80	31,69	32,14	31,2	1,2
N_500_10_1,50	30,20	34,09	31,91	32,1	1,9
N_500_10_5,00	32,37	31,47	31,25	31,7	0,6
N_500_10_10,00	34,09	31,91	34,88	33,6	1,5

Os resultados apresentados na Tabela 5.16 podem ser melhor visualizados na Figura 5.56 na qual é possível determinar que não houve correlação significativa entre a concentração de carga mineral e/ou tamanho da partícula com a velocidade de queima do corpo-de-prova durante o ensaio, contudo, pode-se verificar uma discreta tendência.



O PP homopolímero apresentou a maior velocidade. Já para o B\_500\_10, houve uma pequena diminuição nesta velocidade, provavelmente, pela introdução do compatibilizante. Para o composto M\_500\_10 está velocidade diminuiu mais um pouco e para o N\_500\_10 observa-se a menor velocidade de todas as amostras testadas.

Considerando-se a concentração de  $\text{CaCO}_3$ , o composto M\_500\_10\_5,00 e o N\_500\_10\_0,50 apresentaram os menores valores. Contudo, levando-se em consideração o desvio padrão dos resultados obtidos, praticamente não existe distinção entre os resultados encontrados.

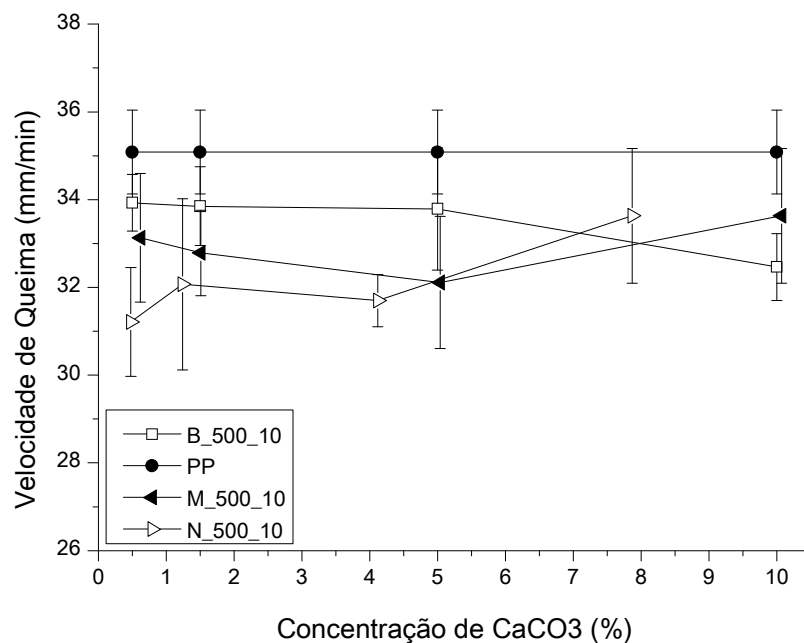


Figura 5.56 – Velocidade de queima das amostras segundo UL94 - HB

É importante destacar que a adição de  $\text{CaCO}_3$  ao polímero não influenciou negativamente na propriedade de inflamabilidade do compósito.

## 5.5. Propriedades de Barreira

### 5.5.1. Propriedades de Barreira ao Vapor d'água

Quanto à propriedade de barreira ao vapor d'água, não foi possível determinar quantitativamente diferença entre as amostras pois, levando-se em consideração o desvio padrão das medidas realizadas, não é possível dizer que existe diferença entre os valores. Os valores encontrados podem ser observados na Figura 5.57.

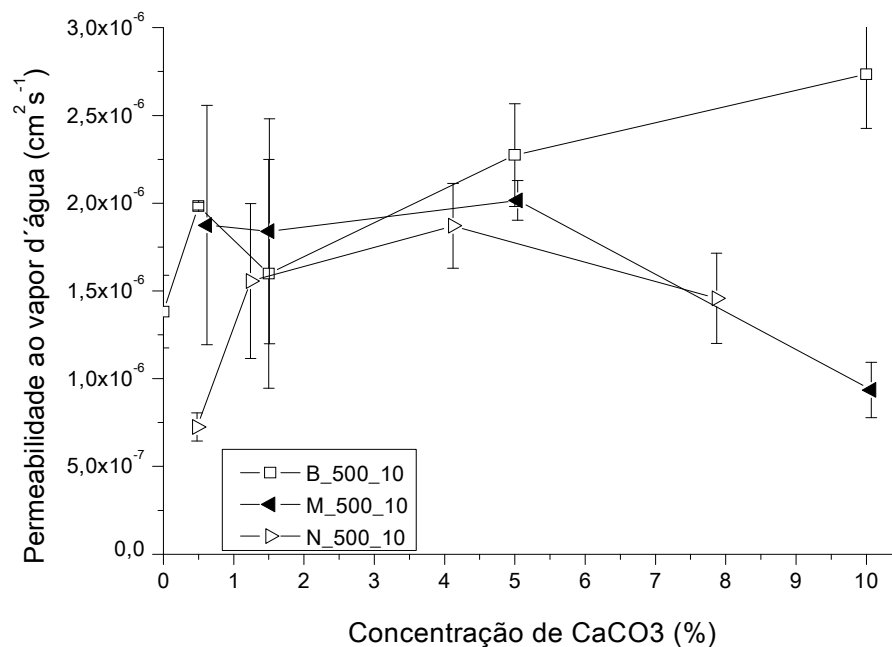


Figura 5.57 – Permeabilidade ao vapor d'água para os compostos

Contudo, é possível determinar um perfil de tendência para os resultados. O B\_500\_10 apresentou aumento na permeabilidade com o aumento da concentração de compatibilizante.

Já o M\_500\_10 apresentou valores de permeabilidade inferiores ao B\_500\_10 (com exceção da amostra com 1,51%) e estes valores foram diminuindo com o aumento da concentração de CaCO<sub>3</sub>.

Quanto ao N\_500\_10, os valores de permeabilidade ficaram abaixo do M\_500\_10, para uma mesma concentração de  $\text{CaCO}_3$  (com exceção da amostra com 7,87%), contudo observa-se uma tendência inversa ao microparticulado, isto é, a permeabilidade aumenta com o aumento da concentração de  $\text{CaCO}_3$ , provavelmente, devido ao efeito de má dispersão das partículas de  $\text{CaCO}_3$  que, em maiores concentrações, tendem a se aglomerar devido à alta área superficial, o que dificulta a dispersão da carga na matriz polimérica, facilitando a passagem de vapor d'água. Com isso, destacamos a amostra N\_500\_10\_0,50 que apresentou a melhor barreira.

A Figura 5.57 foi convertida para permeabilidade relativa, isto é, o valor da permeabilidade do composto dividido pelo valor de permeabilidade do PP homopolímero, com isso a visualização dos resultados foi favorecida.

Na Figura 5.58 pode-se verificar que o composto N\_500\_10\_0,50 apresenta praticamente a 52% do valor de permeabilidade do PP homopolímero bem como o composto M\_500\_10\_10,0 que apresentou 68%.

As demais amostras favoreceram a permeabilidade. Não foi observada correlação entre a permeabilidade dos compósitos com o grau de cristalinidade dos mesmos.

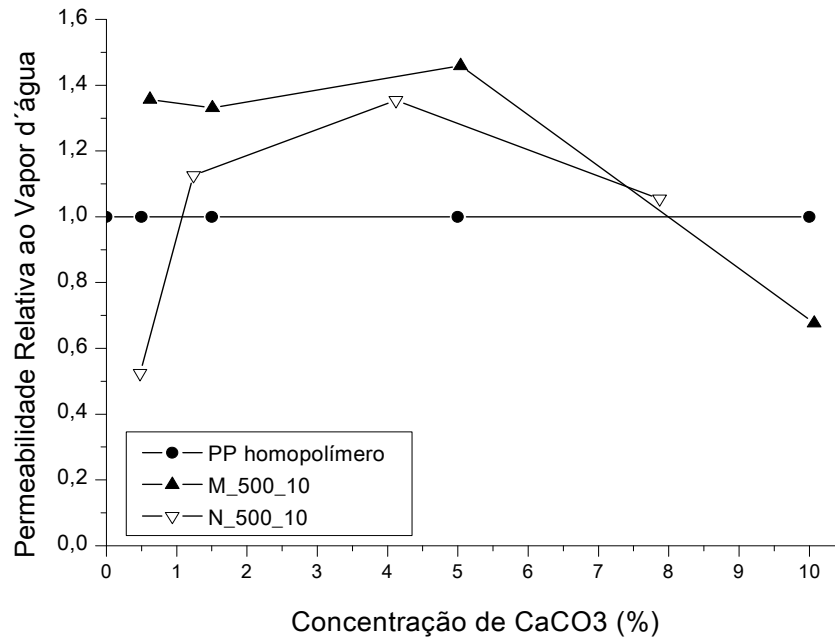


Figura 5.58 – Permeabilidade Relativa ao vapor d'água para os compósitos

### 5.5.2. Propriedades de Barreira ao Oxigênio

Na propriedade de barreira ao oxigênio foi verificado que a amostra B\_500\_10 apresentou os mesmos valores que o PP homopolímero, demonstrando que não houve influência da concentração do agente compatibilizante com a barreira ao oxigênio, como apresentado na Figura 5.59

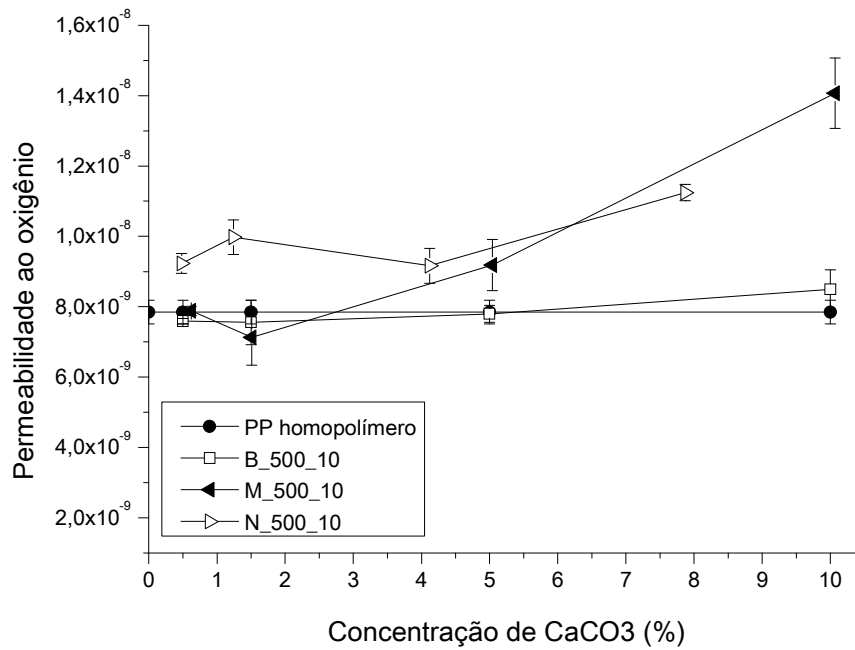


Figura 5.59 – Permeabilidade ao Oxigênio para os compósitos

A Figura 5.59 também foi convertida para permeabilidade relativa e os resultados são apresentados na Figura 5.60, na qual observa-se que todos os compósitos apresentaram resultados de permeabilidade ao oxigênio acima do valor encontrado para a matriz polimérica, aumentando assim a passagem deste gás, com exceção do composto M\_500\_10\_ 1,50 que apresentou 90% do valor obtido para a matriz polimérica.

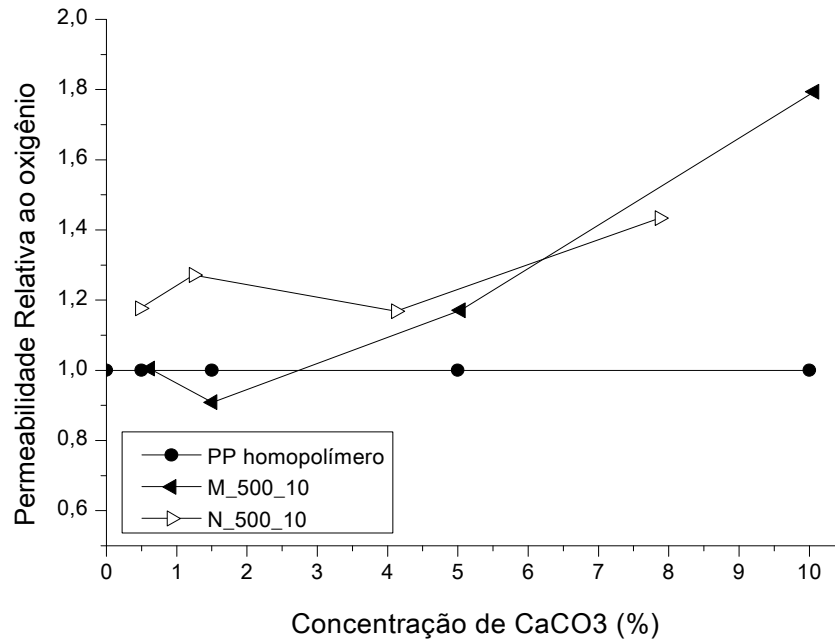


Figura 5.60 – Permeabilidade Relativa ao Oxigênio para os compósitos

Para os compósitos nanoparticulados observa-se uma tendência de aumento da permeabilidade com o aumento da concentração de carga mineral, contudo, de maneira discreta. Já para os compósitos microparticulados, o mesmo comportamento é observado mas com aumento da permeabilidade sendo fortemente influenciado pela concentração de carga mineral.

Já para a permeabilidade ao oxigênio é possível observar correlação entre esta propriedade e o grau de cristalinidade, isto é, a permeabilidade aumenta à medida que a cristalinidade diminui e esta variação é função da concentração de CaCO<sub>3</sub>.

### 5.5.3. Propriedades de Barreira ao Vapor d'água versus Oxigênio

Comparando-se as duas propriedades é possível observar um comportamento interessante das amostras quanto à permeabilidade ao vapor d'água e ao oxigênio, conforme Figura 5.61

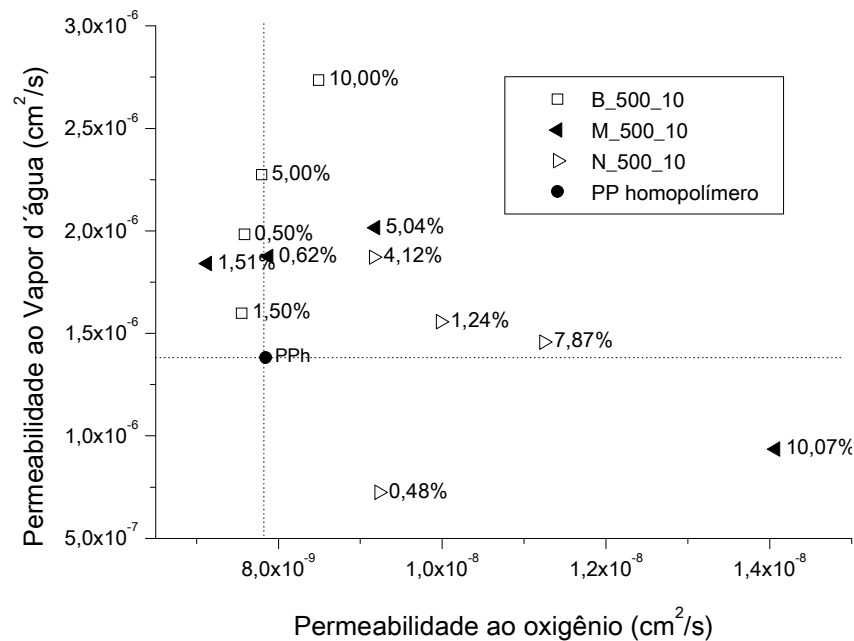


Figura 5.61 – Correlação entre a Permeabilidade ao Vapor d'água e ao oxigênio para os compósitos

Tomando como referência os valores de permeabilidade ao vapor d'água e ao oxigênio para o PP homopolímero, e assumindo este ponto como um valor central, é possível dividir em quadrantes o gráfico da Figura 5.61.

Sendo assim, foi possível determinar algumas tendências para as demais amostras. O B\_500\_10 apresentou-se com praticamente o mesmo grau de barreira do PP homopolímero para o oxigênio, provavelmente devido a interação entre os grupos ácido do anidrido maleico com o oxigênio. Já a permeabilidade ao vapor d'água foi aumentando em função da concentração do agente compatibilizante.

Para o M\_500\_10 o comportamento foi invertido, isto é, para a permeabilidade ao oxigênio observa-se aumento em função da concentração e carga mineral e pequena variação na permeabilidade ao vapor d'água, com exceção do M\_500\_10\_10,00.

Quanto ao N\_500\_10 observa-se considerável aumento na permeabilidade ao vapor d'água com o aumento de concentração de carga mineral e discreto aumento na permeabilidade ao oxigênio.

A correlação entre a permeabilidade e o grau de cristalinidade é um balanço muito interessante.

Com o aumento do grau de cristalinidade, existe uma tendência de diminuição da permeabilidade, contudo, o aumento do grau de cristalinidade é influenciado pelo aumento na concentração de carga mineral, devido ao efeito de nucleação.

Por outro lado, o aumento da concentração de carga mineral proporciona maior número de defeitos na interface polímero – carga mineral, o que aumenta a permeabilidade.

A literatura apresenta alguns resultados para compósitos contendo argila organofílica. No trabalho de MORELLI [47] foi obtido uma redução na permeação ao vapor d'água de quase 50% em comparação com a matriz de polipropileno, já na permeação ao oxigênio houve um ligeiro aumento. Estes resultados mostram que é possível obter resultados semelhantes com carbonato de cálcio nanoparticulado.



## 5.6. Resumo Global dos Resultados

Visando facilitar o entendimento dos resultados apresentados anteriormente foi elaborada a Tabela 5.17 na qual foram agrupados todos os resultados encontrados.

Tabela 5.17 – Resumo global dos resultados obtidos para os concentrados

		Microparticulado	Nanoparticulado	
Propriedade	Mecânica	↑ Impacto	M_250_15	N_500_15
		↑ Módulo	M_250_10	N_500_10
		↑ RT Fmax	M_250_15	N_500_10
		↑ Deformação $F_{max}$	M_250_10	N_500_15
		↓ Vol. de Ativação	M_250_15	N_500_10

Tabela 5.18 – Resumo global dos resultados obtidos para os compósitos

		B_500_10	M_500_10	N_500_10	
Propriedade	Mecânica	↓ Cristalinidade	0,00%	10,00%	10,00%
		↑ Cristalinidade	0,50%	0,50%	1,50%
		↑ HDT	5,00%	5,00%	5,00%
	Térmica	↑ OOT	0,50%	1,50%	0,50%
		↓ dQ/dT	0,00%	10,00%	10,00%
		↓ Inflamabilidade	10,00%	5,00%	0,50%
	Barreira	↑ Barreira à H <sub>2</sub> O	0,00%	10,0%	0,50%
		↑ Barreira ao O <sub>2</sub>	1,50%	1,50%	1,50%



## 6. CONCLUSÃO

O estudo das propriedades dos compósitos, preparados com carbonato de cálcio nano e microparticulado em polipropileno, mostraram que:

A melhor condição de processamento para o CaCO<sub>3</sub> nanoparticulado foi 10kg/h de vazão da extrusora com uma rotação de 500rpm.

Nesta condição, a Resistência ao Impacto do nanoparticulado aumentou em 7,8% em comparação ao microparticulado, passando de 4,60 KJ/m<sup>2</sup> para 4,96 KJ/m<sup>2</sup> na concentração de 7,87% de CaCO<sub>3</sub> e 22,4% em relação ao PP homopolímero que foi de 4,06 KJ/m<sup>2</sup>;

No Módulo de Young, com 4,12% de CaCO<sub>3</sub> nanoparticulado, observou-se aumento de 9,3%, que passou de 591MPa no microparticulado e 592MPa no PP homopolímero para 647MPa;

Já para a Resistência à Tração na força máxima, somente 0,48% de CaCO<sub>3</sub> nanoparticulado gerou um aumento de 7,3% em relação ao microparticulado, passando de 32,8 MPa para 35,2 MPa. Comparando com o PP homopolímero, o ganho foi de 7,9%;

Quanto a Deformação na força máxima, foram mantidos valores similares para o nano e microparticulado, com destaque para a concentração de 0,48% de nanoparticulado que aumentou em 5,1% com relação ao PP homopolímero;

No volume de ativação, desatacaram-se os compósitos nanoparticulados com 0,48% e 1,24% pelo menor volume gerado em relação ao microparticulado com as mesmas concentrações;

O HDT apresentou bons resultados para a concentração de 4,12% de nanoparticulado onde o ganho foi de 12°C com relação ao PP homopolímero e o de 2,9°C sobre o compósito nanoparticulado;

O maior valor de grau de cristalinidade foi obtido com 1,24% de  $\text{CaCO}_3$  nanoparticulado, contudo aumentando-se a concentração o grau de cristalinidade diminui para ambas partículas;

A adição de  $\text{CaCO}_3$  reduziu o OOT à medida que sua concentração aumentou, e este efeito é mais fortemente observado para o nanoparticulado, contudo a razão  $dQ/dT$  é menor o que indica um processo de oxidação mais lento, com destaque para as concentrações de 1,24% de nanoparticulado e 1,51 de microparticulado;

Na inflamabilidade, o composto nanoparticulado com 0,48% de  $\text{CaCO}_3$  apresentou leve redução na velocidade de queima com relação ao PP homopolímero, o mesmo efeito foi detectado para o microparticulado na concentração de 5,04%;

Na propriedade de permeabilidade ao vapor d'água, o composto microparticulado se manteve estável para todas as concentrações, contudo, quanto a permeabilidade ao oxigênio, podemos destacar o composto com 1,51%. Já no nanoparticulado, podemos destacar o composto com 0,48% que gerou uma redução para 52% do valor encontrado para o PP homopolímero, contudo não apresentou bons resultados com o oxigênio;

Comparando-se os resultados encontrados pode-se concluir que o compósito nanoparticulado possui propriedades interessantes e superiores ao microparticulado, dependendo de sua concentração.

## 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para um melhor entendimento das propriedades, realizar estudos reológicos dos compósitos preparados com  $\text{CaCO}_3$  nano e microparticulado

Variar a concentração de PP-g-MA para se encontrar um valor otimizado;

Utilizar outros agentes das mais variadas naturezas químicas e que podem melhorar ainda mais os resultados encontrados;



## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. PADILHA, A. F.; “Materiais de Engenharia – Microestrutura e Propriedades”; Curitiba, PR: Editora Hemus, 2000.
2. CALLISTER, W. D.; “Ciência e Engenharia dos Materiais: Uma Introdução; Rio de Janeiro”, RJ: Editora LTC, 2002.
3. WYPYCH, G.; “Handbook of Fillers”; New York, USA: Plastics Design Library, 1999.
4. CHAN, C.M; WU, J.; LI, J.X.; CHEUNG, Y.K; “Polypropylene/Calcium carbonate nanocomposite”; Polymer, v. 43, p. 2981-2992, 2002
5. MARTINS, C. G.; “Nanocompósito de polipropileno tenacificado”; 2007. 211p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais), Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, UFSCar, São Carlos, 2007.
6. CHINELLATO, A. C.; “Preparação e caracterização do nanocompósito polipropileno/argila organofílica”; 2005. 196p. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais), Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, UFSCar, São Carlos, 2005.
7. RABELO, M.; “Aditivação de Polímeros”; São Paulo, SP: Artliber Editora, 2000.
8. [www.solvaypcc.com](http://www.solvaypcc.com) . Acessado em 07/03/2010
9. MANRICH, S.; “Processamento de Termoplásticos”; São Paulo, SP: Artliber Editora, 2005.
10. CANEVAROLO, S.V.; “Ciências dos Polímeros”; São Paulo , SP: Artliber Editora, 2006.
11. RODOLFO, A.; NUNES, L. R.; ORMANJI, W.; “Tecnologia do PVC”; São Paulo, SP: ProEditores Associados, 2006.

12. MAI, Y. W.; Yu, Z. Z. ; "Polymer Nanocomposites"; Cambridge, England : Woodhead Publishing Limited, 2006.
13. NIELSEN, L.E.; "Simple theory of stress-strain properties of filled polymers"; Journal Appl. Polym. Sci., Volume 10, páginas 97-103, 1966.
14. CRAWFORD, R.J.; "Plastics Engineering"; Butterworth Heinmann Oxford, UK 1998.
15. EINSTEIN, A.; "Investigations on the theory of brownian motion"; Dover Publications, New York, páginas 36-62, 1956.
16. PUKANSZKY, B.; "Particulate filled Polypropylene: Structure and properties"; Polypropylene: Structure, Blends and Composites, Volume 3: Composites. Edited by J. Karger-Kocsis, Germany, 1994.
17. BRANDRUP, J.; IMMERGUT, E. H.; "Polymer Handbook"; 3 ed.; New York: J. Wiley, 1989.
18. GUTH, E.; "Theory of filler reinforcement"; Journal Appl. Phys., Volume 16, páginas 20-25, 1945.
19. NIELSEN, L. E.; "Mechanical properties of particulate filled systems"; Journal Comp. Mater.; Volume 1, páginas 100-119, 1967.
20. NIELSEN, L. E.; "Dynamic mechanical properties of filled polymers"; Appl. Polym. Symp., n.12, pp. 249-265, 1969.
21. LEWIS, T. B.; NIELSEN, L.E.; "Dynamic mechanical properties of particulate filled composites"; Journal of Applied Polymer Science, Volume 14, páginas 1449-1471, 1970.
22. NICOLAIS, L.; NARKIS, M.; "Stress-strain behavior of styrene-acrylonitrile/glass bead composites in the glassy region"; Polymer Eng. Sci., Volume 11, n. 3, páginas 194-199, 1971.
23. NICOLAIS, L.; NICODEMO, L.; "The effect of particles shape on tensile properties of glassy thermoplastic composites"; Journal Polymer Materials, Volume 4, páginas 229-243, 1974.



24. PUKANSZKY, B.; "Influence of interface interaction on the ultimate tensile properties of polymer composites"; *Composites*, Volume 21, páginas 255-262, 1990.
25. FISCHER, H.; "Polymer Nanocomposite: From Fundamental research to specific application"; *Materials science and Engineering C*, Volume 23, issues 6-8, páginas 763-772, 2003
26. EIRAS, D.; "Tenacificação de polipropileno com nanopartículas de carbonato de cálcio"; 2009. 110p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais), Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, UFSCar, São Carlos, 2009.
27. YANG, K.; YANG, Q.; LI, G.; SUN, Y.; FENG, D.; "Morphology and mechanical properties of polypropylene/calcium carbonate nanocomposites"; *Material Letters*, v.60, p.805-809, 2006
28. HUANG, Z.; LIN, Z.; CAI, Z.; MAI, K.; "Physical and Mechanical properties of nano-CaCO<sub>3</sub>/PP composites modified with acrylic acid"; *Plastics, Rubbers and Composites*; v. 33; n. 8; p. 343-351; 2004
29. DEMJÉN, Z.; PUKÁNSZKY, B.; NAGY, J.; "Evaluation of interfacial interaction in polypropylene/surface treated CaCO<sub>3</sub> composites"; *Composites*, v. 29A, p. 323-329, 1998
30. AVELLA, M.; COSCO, S.; DI LORENZO, M.L.; DI PACE, E.; ERRICO, M.E.; GENTILE, G.; "Nucleation Activity of nanosized CaCO<sub>3</sub> on crystallization of isotactic polypropylene, in dependence on crystal modification, particle shape and coating"; *European Polymer Journal*, v. 42, p. 1548-1557, 2006
31. ZHANG, Q.; YU, Z.; XIE, X.; MAI, K.; "Crystallization and Impact energy of Polypropylene/CaCO<sub>3</sub> nanocomposite with nonionic modifier"; *Polymer*, v. 45, p. 5985-5994, 2004
32. MOREIRA, G.F.; COELHO, A.C.R.; SILVA, A.H.F.M.T.; ROCHA, M.C.G.; OLIVEIRA, M.G.; COUTINHO, F.M.B.; "Propriedades mecânicas de

nanocompósitos de polipropileno e carbonato de cálcio”; 17<sup>o</sup>CBECIMat, p. 8722-8733, 2006

33. THIO, Y.S.; ARGON, A.S.; COHEN, R.E.; WEINBERG, M.; “Toughening of Isotactic polypropylene with CaCO<sub>3</sub> particles”; *Polymers*, v. 43, p. 3661-3674, 2002

34. SAHEBIAN, S.; ZBARJAD, S.M.; KHAKI, J.V.; SAJJADI, S.A.; “The effect of nano-sized calcium carbonate on the Thermodynamic parameters of HDPE”; *Journal of Materials Processing Technology*, v. 209, p. 1310-1317, 2009

35. JIANG, L.; LAM, Y.C.; TAM, K.C.; CHUA, T.H.; SIM, G.W.; ANG, L.S.; “Strengthening Acrylonitrile-Butadiene-Styrene (ABS) with nano-sized and micro-sized calcium carbonate” *Polymer*, v. 46, p. 243-252, 2005

36. MARERI, P.; BASTIDE, S.; BINDA, N.; CRESPIY, A.; “Mechanical behaviour of PP Composites containing fine mineral filler: Effect of filler surface treatment”; *Composites Science and Technology*, v. 58, p. 747-752, 1998

37. ZHAO, H.; LI, R.; “A study on the photo-degradation of zinc oxide (ZnO) filled polypropylene nanocomposites”; *Polymer*; v. 47, p. 3207-3217; 2006.

38. LOTTI, C.; ISAAC, C.S.; BRANCIFORTI, M.C.; ALVES, R.M.V.; LIBERMAN, S.; BRETAS, R.E.S.; “Rheological, mechanical and transport property of blow films of high density polyethylene nanocompósitos”; *European Polymer Journal*; v. 44, p. 1346-1357; 2008.

39. <http://www.nanomt.com>, acessado em 23/08/2008

40. <http://www.omya.com>, acessado em 23/08/2008

41. <http://www.dupont.com.br>, acessado em 02/03/2009

42. [http://www.braskem.com.br/upload/portal\\_braskem/pt/produtos\\_e\\_servicos/olha\\_dados/H\\_301\\_port.pdf](http://www.braskem.com.br/upload/portal_braskem/pt/produtos_e_servicos/olha_dados/H_301_port.pdf), acessado em 02/08/2008

43. CANEVAROLO, S. V. “Técnicas de Caracterização de Polímeros”; São Paulo, SP: Artliber Editora, 2004.

44. DUARTE, L.C.; “Aplicações de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS) no Estudo de Gemas: exemplos brasileiros” , Pesquisas em Geociências, 2003.
45. TEIXEIRA, V. G. “Principais métodos para caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno”; Química Nova; volume 24; número 6; páginas 808-818; 2001.
46. ASTM D1238-07 – “Standard Test Method for Melt Flow Rate of Thermoplastics by Extrusion Plastomer”; West Conshohocken, 2007
47. MORELLI, F. C. “Nanocompósito de PP/PP-g-AM/Argila organofílica: Processamento, Propriedades Mecânicas, Termo-mecânicas e de Permeação de gás”. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – UFSCar, 2009. Dissertação de Mestrado, 120 p.
48. ASTM D5630-06 – “Standard Test Method for Ash content in Plastics”; West Conshohocken, 2006
49. ASTM D638-99 – “Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics”; West Conshohocken, 1999
50. WARD, I. M.; PINNOCK, P. R.; “Mechanical Properties of Solid Polymers”; Ed. John Wiley and Sons, 1983
51. BROWN, R.; Handbook of Polymer Testing – Short-term Mechanical Tests; Shawbury, UK: Rapra Technology, 2002
52. ASTM D256-97 – “Standard Test Method for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics”; West Conshohocken, 1997
53. ASTM D648-06 – “Standard Test Method for Deflection Temperature of Plastics Under Flexural Load in the Edgewise Position” ; West Conshohocken, 2006
54. ASTM E2009-08 – “Standard Test Method for Oxidation Onset Temperature of Hydrocarbons by Differential Scanning Calorimetry”; West Conshohocken, 2008

55. UL 94– “Tests for Flammability of Plastics Materials for Parts and Devices and Appliances” ,5 ed; Northbrook, 2006

56. ATKINS, P. W.; “Physical Chemistry”; 4<sup>a</sup> edição; Oxford University Press, Oxford, 1990.

57. ASTM D3985 – “Standard Test Method for Oxygen Gas Transmission Rate Through Plastic Film and Sheeting Using a Coulometric Sensor”; West Conshohocken, 2005.

58. CHONGPRAKOBKIT, S.; OPAPRAKASIT, M.; CHUAYJULJIT, S.; “Use of PP-g-MA Prepared by Solution Process as Compatibilizer in Polypropylene / Polyamide 6 Blends”; Journal of Metals, Materials and Minerals, Vol.17 n..1 pp.9-16, 2007

59. ROTHON, R. N.; “Particulate-Filled Polymer Composites”; Shawbury, UK: Rapra Technology Limited, 2003.