

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

CARLOS JOSÉ PEREZ GORGA

CARGAS EM POLIOLEFINAS: UM ESTUDO COMPARATIVO

**Prof. Dr. Ricardo Baumhardt Neto
Orientador**

Porto Alegre, 28 de setembro de 2007.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

CARLOS JOSÉ PEREZ GORGA

CARGAS EM POLIOLEFINAS: UM ESTUDO COMPARATIVO

Tese apresentada como requisito parcial para a
obtenção do grau de Doutor em Química

Prof. Dr. Ricardo Baumhardt Neto
Orientador

Porto Alegre, 28 de setembro de 2007.

A presente tese foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre (março de 2003) e (setembro de 2007), no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob orientação do Professor Doutor Ricardo Baumhardt Neto. A tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Química pela seguinte banca examinadora:

Comissão Examinadora:

Profa. Dra. Luciane Lemos Monteavaro

Dr. Moisés Werlang

Prof. Dr. Cesar Liberato Petzhold

Prof. Dr. Ricardo V. Bof de Oliveira

Ricardo Baumhardt Neto
Orientador

Carlos José Perez Gorga

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Ricardo Baumhardt Neto, pelo apoio dado durante a realização deste trabalho.

À minha esposa Cláudia Gazzana Schneider pelo seu apoio e carinho nas horas difíceis.

Aos meus pais pelos conselhos e apoio incondicional.

Aos amigos do Instituto de Química da UFRGS.

A todos que colaboraram direta ou indiretamente na elaboração deste trabalho.

RESUMO

Neste trabalho foram estudados vários tipos de carga (argila, carbonato de cálcio, xisto retornado, xisto retornado queimado e farinha de madeira) para serem obtidos compósitos com PP e PEAD e avaliar o desempenho destes quando comparados aos mesmos polímeros puros. Os compósitos foram preparados em percentuais variados para que pudesse ser avaliado seu processamento em câmara de mistura. Os compósitos obtidos do processamento foram caracterizados através de taxa de fluidez, propriedades mecânicas, microscopia eletrônica e CED.

A partir dos compósitos que apresentaram os melhores resultados, foram selecionadas três cargas (xisto retornado, xisto retornado queimado e farinha de madeira) e duas matrizes poliméricas (PP e PEAD), com taxas de fluidez mais baixas e com estas foram preparados compósitos com 20 % de carga na sua composição. Para tanto, foi desenvolvido um planejamento fatorial em dois níveis para estudar o comportamento quando foram incorporados agentes de compatibilização e os materiais sofreram um processo de secagem anterior ao processamento para avaliar as propriedades mecânicas dos compósitos obtidos.

Os dados de torque nos mostraram resultados diversos, desde cargas que atuam como agentes plastificantes, tais como xisto retornado e xisto retornado queimado e cargas que apresentaram o efeito oposto, que foi o caso da farinha de madeira. Também aqui foi constatado o problema de dispersão da argila nas matrizes poliméricas, principalmente para percentuais mais elevados de carga no compósito. Tentou-se resolver este problema com o aumento da taxa de cisalhamento que o compósito foi submetido, mas sem melhoria significativa.

Da primeira etapa os compósitos de xisto retornado e xisto retornado queimado alcançaram os melhores resultados em termos de propriedades mecânicas. Já na segunda etapa a farinha de madeira foi o compósito que apresentou o melhor desempenho, chegando a aumentar em 53% uma determinada propriedade estudada. Já os compósitos que continham xisto retornado queimado pode-se obter bons resultados no processo de otimização, independente da matriz utilizada.

ABSTRACT

In this work fillers like clay, calcium carbonate, pyrolyzed oil shale (POS), burned pyrolyzed oil shale (BPOS) and wood flour were compared with respect to processing and mechanical properties when mixed to polypropylene and polyethylene. These composites were prepared in varied concentrations so that your processing could be evaluated a Haake system equipped with a mixer.

From the composites that presented the best results, three fillers were selected (POS, BPOS and wood flour) and two polymer grades (PP and PEAD), with lower melt flow rates new composites were prepared with 20% of filler in your composition. Such experiments followed a two level factorial design, in order to study the composite behavior when compatibilization agents were added to the composites.

The torque data has shown different results, from fillers that act as plasticizers, as pyrolyzed oil shale and burned pyrolyzed oil shale, and fillers that presented the opposite effect, as wood flour. The clay dispersion in the polymer matrix is extremely heterogeneous, mainly in higher filler concentrations. To increase the shear rate was tried to solve this problem, but no good results were reached.

From the first set of results, composites containing POS and BPOS have reached the best mechanical properties. In the second set of samples, the wood flour composite presented best results, increasing some mechanical properties up to 53% with respect to the pure polymer. Composites based in BPOS can also produced good results, for any polymer matrix, polyethylene and polypropylene.

ÍNDICE

1.	INTRODUÇÃO	01
2.	OBJETIVOS	05
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	06
3.1.	Cargas.....	06
3.1.1.	Propriedades das partículas de carga.....	07
3.1.2.	Tamanho de partícula e sua distribuição.....	08
3.1.3.	Área superficial e energia livre de superfície.	09
3.2.	Interação polímero carga.....	11
3.2.1.	Mecanismos de adesão da interface polímero /carga.....	14
3.2.2.	Cristalização dos compósitos.....	15
3.3.	Tipos de cargas utilizadas.....	16
3.3.1.	Farinha de madeira.....	16
3.3.2.	Argilas e nanocompósitos.....	19
3.3.3.	Xisto retornado.....	21
3.3.4.	Carbonato de cálcio.....	22
3.4.	Agentes de compatibilização.....	23
3.5.	Fatorial.....	26
3.5.1.	Realização de experimentos e estimativa do erro experimental.....	29
3.5.2.	Cálculo dos efeitos principais e de interações.....	30
3.5.3.	Cálculo dos efeitos principais.....	32
3.5.3.	Efeitos secundários de interação (ou de 2 ^a ordem.....	33
3.5.5.	Efeito trifatorial (ou de 3 ^a ordem), (TCK).....	34
3.5.6.	Cálculo do desvio padrão para os efeitos.....	35

3.5.7.	Interpretação dos efeitos do fatorial.....	37
3.6.	Ensaio mecânico.....	39
3.7.	Processamento das misturas.....	40
3.7.1.	Etapas do processo.....	41
3.7.1.1.	Mistura anterior ao processamento.....	41
3.7.1.2.	Processamento do compósito.....	42
4	EXPERIMENTAL	44
4.1.	Materiais.....	44
4.2.	Preparação dos compósitos.....	45
4.3.	Técnicas analíticas utilizadas na caracterização das amostras.....	46
4.3.1.	Propriedades mecânicas dos compósitos.....	46
4.3.2.	Taxa de fluidez dos compósitos.....	47
4.3.3.	Calorimetria exploratória diferencial (CED)..	47
4.3.4.	TGA dos compósitos.....	49
4.3.5.	Microscopia eletrônica de varredura.....	50
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
5.1.	Análise de TGA.....	52
5.2.	Taxa de fluidez.....	54
5.3.	Microscopia eletrônica de varredura.....	59
5.4.	Avaliação das curvas de torque.....	68
5.4.1.	Compósitos com matriz de PP.....	69
5.4.1.1.	Curvas de torque para compósitos com matriz de PP.....	69
5.4.1.2.	Resultados de torque para compósitos com matriz de PP.....	71
5.4.2.	Compósitos com matriz de PEAD.....	76
5.4.2.1.	Curvas de torque para compósitos com matriz de PEAD.....	76

5.4.2.2.	Resultados de torque para compósitos com matriz de PEAD.....	78
5.4.3. Curvas de torque com variação de velocidade.....	82
5.5. Propriedades mecânicas dos compósitos.....	86
5.5.1. Propriedades mecânicas dos compósitos com matriz de PP.....	87
5.5.2. Propriedades mecânicas dos compósitos com matriz de PEAD.....	95
5.6. Análise fatorial.....	102
5.6.1. Microscopia eletrônica de varredura.....	103
5.6.2. Análises de CED.....	105
5.6.3. Curvas de torque.....	106
5.6.4. Experimentos fatoriais para avaliação das propriedades mecânicas.....	109
6 CONCLUSÕES.....	120
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	123

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1	Decomposição térmica do peróxido de benzoíla	25
Figura 2	Ataque do agente iniciador decompondo a cadeia polimérica com a formação de um macroradical.....	25
Figura 3	Representação do exemplo utilizado para um fatorial 2^3	38
Figura 4	Gráfico da análise de TGA para uma amostra de xisto retornado, começando em 30°C e indo até 1000°C, com uma taxa de aquecimento de 20°C por minuto.....	53
Figura 5	Gráfico da análise de TGA para uma amostra de xisto retornado queimado, começando em 30°C e indo até 1000°C, com uma taxa de aquecimento de 20°C por minuto.....	54
Figura 6	Gráfico da taxa de fluidez <i>versus</i> percentual de carga para todos os compósitos que utilizam PP com TF 3,5g/10min na sua formulação. Ensaio realizado a 230°C e com peso de 2,16Kg.....	56
Figura 7	Gráfico da taxa de fluidez <i>versus</i> percentual de carga para todos os compósitos que utilizam PP com TF 10g/10min na sua formulação. Ensaio realizado a 230°C e com peso de 2,16Kg.....	56
Figura 8	Gráfico da taxa de fluidez <i>versus</i> percentual de carga para todos os compósitos que utilizam PEAD com TF 1,0g/10min na sua formulação. Ensaio realizado a 190°C e com peso de 2,16Kg.....	58
Figura 9	Gráfico da taxa de fluidez <i>versus</i> percentual de carga para todos os compósitos que utilizam PEAD com TF 1,0g/10min na sua formulação. Ensaio realizado a 190°C e com peso de 2,16Kg.....	58
Figura 10	Microscopias do PP puro TF 3,5g/10min, no lado esquerdo	

	ampliação de 1000 vezes e no lado direito da página ampliação de 4000 vezes.....	59
Figura11	Microscopias do PEAD puro TF 1,0g/10min, no lado esquerdo ampliação de 1000 vezes e no lado direito da página ampliação de 4000 vezes.....	60
Figura 12	Microscopias do CaCO ₃ puro, no lado esquerdo ampliação de 1000 vezes e no lado direito da página ampliação de 4000 vezes.....	60
Figura 13	Microscopias da farinha de madeira, no lado esquerdo ampliação de 200 vezes e no lado direito da página ampliação de 1000 vezes.....	61
Figura 14	Microscopias do xisto retortado, no lado esquerdo ampliação de 1000 vezes e no lado direito da página ampliação de 4000 vezes.....	62
Figura 15	Microscopias do xisto retortado queimado, no lado esquerdo ampliação de 1000 vezes e no lado direito da página ampliação de 4000 vezes.....	62
Figura 16	Microscopias do compósito PP/CaCO ₃ , no lado esquerdo ampliação de 1000 vezes e no lado direito da página ampliação de 4000 vezes.....	63
Figura 17	Microscopias do compósito PEAD/CaCO ₃ , no lado esquerdo ampliação de 1000 vezes e no lado direito da página ampliação de 4000 vezes.....	67
Figura 18	Microscopias do compósito PP/farinha de madeira, no lado esquerdo ampliação de 30 vezes e no lado direito da página ampliação de 100 vezes.....	64
Figura 19	Microscopias do compósito PEAD/farinha de madeira, as duas com ampliação de 500 vezes.....	65
Figura 20	Microscopias do compósito PP/xisto retortado, no lado	

	esquerdo ampliação de 1000 vezes e no lado direito da página ampliação de 4000 vezes.....	65
Figura 21	Microscopias do compósito PEAD/xisto retornado, no lado esquerdo ampliação de 1000 vezes e no lado direito da página ampliação de 4000 vezes.....	66
Figura 22	Microscopias do compósito PP/xisto retornado queimado, no lado esquerdo ampliação de 1000 vezes e no lado direito da página ampliação de 4000 vezes.....	67
Figura 23	Microscopias do compósito PEAD/xisto retornado queimado, no lado esquerdo ampliação de 1000 vezes e no lado direito da página ampliação de 4000 vezes.....	67
Figura 24	Curvas de torque para compósitos de PP/CaCO ₃ , contendo PP com taxa de fluidez 3,5g/10min, para todos os percentuais de CaCO ₃ utilizados neste trabalho.....	70
Figura 25	Curvas de torque para compósitos de PP/FM, contendo PP com taxa de fluidez 3,5g/10min, para todos os percentuais de FM utilizados neste trabalho.....	71
Figura 26	Valor médio de duas medidas das curvas de torque para compósitos de PP com TF=3,5g/10min, obtidos da faixa de 6 a 10 minutos, com todas as cargas utilizadas neste estudo.....	73
Figura 27	Valor médio de duas medidas das curvas de torque para compósitos de PP com TF=10,0g/10min, obtidos da faixa de 6 a 10 minutos, com todas as cargas utilizadas neste estudo.....	74
Figura 28	Curvas de torque para compósitos de PEAD/CaCO ₃ , contendo PEAD com taxa de fluidez 1,0g/10min, para todos os percentuais de CaCO ₃ utilizados neste trabalho.....	77
Figura 29	Curvas de torque para compósitos de PEAD/FM, contendo	

	PEAD com taxa de fluidez 1,0g/10min, para todos os percentuais de FM utilizados neste trabalho.....	78
Figura 30	Valor médio de duas medidas das curvas de torque para compósitos de PEAD com TF=1,0g/10min, obtidos da faixa de 6 a 10 minutos, com todas as cargas utilizadas neste estudo.....	80
Figura 31	Valor médio de duas medidas das curvas de torque para compósitos de PEAD com TF=7,0g/10min, obtidos da faixa de 6 a 10 minutos, com todas as cargas utilizadas neste estudo.....	80
Figura 32	Curvas de torque com velocidade de 40 rpm para compósitos de PP/Argila, contendo PP com taxa de fluidez 3,5g/10min, para todos os percentuais de argila utilizados neste trabalho.....	83
Figura 33	Curvas de torque com velocidade de 40 rpm para compósitos de PEAD/Argila, contendo PEAD com taxa de fluidez 1,0g/10min, para todos os percentuais de argila utilizados neste trabalho.....	85
Figura 34	Resultados da média de sete corpos de prova de tensão máxima de tração (MPa) para compósitos utilizando PP como matriz, para todas as cargas utilizadas neste estudo....	89
Figura 35	Resultados da média de sete corpos de prova de tensão máxima de tração (MPa) para compósitos utilizando PP como matriz, para todas as cargas utilizadas neste estudo....	89
Figura 36	Resultados da média de sete corpos de prova de alongamento na ruptura (%) para compósitos utilizando PP como matriz, para todas as cargas utilizadas neste estudo....	91

Figura 37	Resultados da média de sete corpos de prova de alongamento na ruptura (%) para compósitos utilizando PP como matriz, para todas as cargas utilizadas neste estudo....	91
Figura 38	Resultados da média de sete corpos de prova de módulo de Young (MPa) para compósitos utilizando PP como matriz, para todas as cargas utilizadas neste estudo.....	94
Figura 39	Resultados da média de sete corpos de prova de módulo de Young (MPa) para compósitos utilizando PP como matriz, para todas as cargas utilizadas neste estudo.....	94
Figura 40	Resultados da média de sete corpos de prova de tensão máxima de tração (MPa) para compósitos utilizando PEAD como matriz, para todas as cargas utilizadas neste estudo....	97
Figura 41	Resultados da média de sete corpos de prova de tensão máxima de tração (MPa) para compósitos utilizando PEAD como matriz, para todas as cargas utilizadas neste estudo....	97
Figura 42	Resultados da média de sete corpos de prova de alongamento na ruptura (%) para compósitos utilizando PEAD como matriz, para todas as cargas utilizadas neste estudo.....	99
Figura 43	Resultados da média de sete corpos de prova de alongamento na ruptura (%) para compósitos utilizando PEAD como matriz, para todas as cargas utilizadas neste estudo.....	99
Figura 44	Resultados da média de sete corpos de prova de módulo de Young (MPa) para compósitos utilizando PEAD como matriz, para todas as cargas utilizadas neste estudo.....	101
Figura 45	Resultados da média de sete corpos de prova de módulo de Young (MPa) para compósitos utilizando PEAD como matriz, para todas as cargas utilizadas neste estudo.....	101
Figura 46	Microscopia dos compósitos de PP/farinha de madeira com	

	agente de compatibilização, no lado esquerdo ampliação de 200 vezes e no lado direito da página ampliação de 500 vezes.....	104
Figura 47	Microscopia dos compósitos de PEAD/farinha de madeira com agente de compatibilização, no lado esquerdo ampliação de 200 vezes e no lado direito da página ampliação de 500 vezes.....	104
Figura 48	Microscopia dos compósitos de PEAD/xisto retornado com agente de compatibilização, no lado esquerdo ampliação de 1000 vezes e no lado direito da página ampliação de 4000 vezes.....	105
Figura 49	Microscopia dos compósitos de PEAD/xisto retornado queimado com agente de compatibilização, no lado esquerdo ampliação de 1000 vezes e no lado direito da página ampliação de 4000 vezes.....	105

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela I	Principais cargas utilizadas em polímeros e algumas de suas características.....	07
Tabela II	O planejamento fatorial de três variáveis e dois níveis....	28
Tabela III	Matriz de planejamento.....	30
Tabela IV	Matriz de planejamento contendo os efeitos de interação.....	31
Tabela V	Outra forma de calcular os efeitos.....	33
Tabela VI	Resultados dos ensaios para determinação da taxa de fluidez (TF) para o PP puro e os compósitos onde este foi utilizado como matriz.....	55
Tabela VII	Resultados dos ensaios para determinação da taxa de fluidez (TF) para o PP puro e os compósitos onde este foi utilizado como matriz.....	57
Tabela VIII	Valor médio de duas medidas das curvas de torque para compósitos de PP, obtidos da faixa de 6 a 10 minutos com todas as cargas utilizadas neste estudo.....	72
Tabela IX	Valor médio de duas medidas das curvas de torque para compósitos de PEAD obtidos da faixa de 6 a 10 minutos com todas as cargas utilizadas neste estudo.....	79
Tabela X	Resultados médios de duas medidas das curvas de torque para compósitos de PP/Argila, obtidos da faixa de 6 a 10 minutos com os percentuais de carga utilizados neste estudo.....	84
Tabela XI	Resultados médios de duas medidas das curvas de torque para compósitos de PEAD/Argila, obtidos da	

	faixa de 6 a 10 minutos com os percentuais de carga utilizados neste estudo.....	85
Tabela XII	Resultados da média de sete corpos de prova de tensão máxima de tração (MPa) para compósitos utilizando PP como matriz.....	88
Tabela XIII	Resultados da média de sete corpos de prova de alongamento na ruptura (%) para compósitos utilizando PP como matriz.....	90
Tabela XIV	Resultados da média de sete corpos de prova de Módulo de Young (MPa) para compósitos utilizando PP como matriz.....	93
Tabela XV	Resultados da média de sete corpos de prova de tensão máxima de tração (MPa) para compósitos utilizando PEAD como matriz.....	96
Tabela XVI	Resultados da média de sete corpos de prova de alongamento na ruptura (%) para compósitos utilizando PEAD como matriz.....	98
Tabela XVII	Resultados da média de sete corpos de prova de Módulo de Young (MPa) para compósitos utilizando PEAD como matriz.....	100
Tabela XVIII	Preços das matérias-primas utilizadas nos compósitos estudados.....	102
Tabela XIX	Dados obtidos das curvas de CED para os melhores resultados obtidos da análise fatorial e os polímeros puros.....	106
Tabela XX	Valores de torque da análise fatorial para compósitos de PP/farinha de madeira (FM) (80/20), PP/xisto retornado (XR), PP/xisto retornado queimado (XRQ), contendo PP de taxa de fluidez 3,5g/10min.....	107

Tabela XXI	Valores de torque da análise fatorial para compósitos de PEAD/farinha de madeira (FM) (80/20), PEAD/xisto retornado (XR), PEAD/xisto retornado queimado (XRQ), contendo PEAD de taxa de fluidez 3,5g/10min.....	109
Tabela XXII	Variáveis utilizadas nos planejamentos fatoriais.....	110
Tabela XXIII	Fatorial 2 ³ para as variáveis tempo de secagem (TS), concentração de peróxido de benzoíla (PB) e de anidrido maleico (AM), para os compósitos de PP/carga com 20% de carga na sua composição, onde FM=farinha de madeira, XR=xisto retornado e XRQ=xisto retornado queimado.....	111
Tabela XXIV	Efeitos do tempo de secagem da carga (TS), da concentração de peróxido de benzoíla (PB) e de anidrido maleico (AM) para compósitos de PP/cargas (farinha de madeira, FM, xisto retornado e xisto retornado queimado (XR e XRQ respectivamente).....	111
Tabela XXV	Dados de propriedades mecânicas de compósitos de PP/FM e de PP/FM formulados conforme planejamento fatorial.....	112
Tabela XXVI	Resultados de propriedades mecânicas de compósitos de PP/XR e de PP/XR formulados conforme planejamento fatorial.....	113
Tabela XXVII	Dados de propriedades mecânicas de compósitos de PP/XRQ e de PP/XRQ formulados conforme planejamento fatorial.....	114
Tabela XXVIII	Fatorial 2 ³ para as variáveis tempo de secagem (TS), concentração de peróxido de benzoíla (PB) e de anidrido maleico (AM), para os compósitos de PEAD/carga com 20% de carga na sua composição,	

	onde FM=farinha de madeira, XR=xisto retornado e XRQ=xisto retornado queimado.....	115
Tabela XXIX	Efeitos do tempo de secagem da carga (TS), da concentração de peróxido de benzoíla (PB) e de anidrido maleico (AM) para compósitos de PEAD/cargas (farinha de madeira, FM, xisto retornado e xisto retornado queimado (XR e XRQ respectivamente).....	115
Tabela XXX	Dados de propriedades mecânicas de compósitos de PEAD/FM e de PEAD/FM formulados conforme planejamento fatorial.....	116
Tabela XXXI	Dados de propriedades mecânicas de compósitos de PEAD/XR e de PEAD/XR formulados conforme planejamento fatorial.....	117
Tabela XXXII	Dados de propriedades mecânicas de compósitos de PEAD/XRQ e de PEAD/XRQ formulados conforme planejamento fatorial.....	118

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

AM: anidrido maleico
°C: grau Celsius
CaCO₃: carbonato de cálcio
ΔH: variação de entalpia
CED: calorimetria exploratória diferencial
D: distribuição do tamanho de partícula
Di: menor diâmetro para a distribuição de tamanho
FM: farinha de madeira
g: grama
g/10 min: gramas por dez minutos
PEAD: polietileno linear de alta densidade
PEBD: polietileno de baixa densidade
PELBD: polietileno linear de baixa densidade
L/D: comprimento/diâmetro
m/m: massa por massa
mm: milímetro
mm/min: milímetro por minuto
μm: micro metro
MPa: mega Pascal
Ni: número de partículas na distribuição de tamanho
Nm: Newton metro
PB: peróxido de benzoíla
PP: polipropileno
rpm: rotações por minuto
s: segundo
TF: taxa de fluidez
Tg: temperatura de transição vítrea
TM: tensão máxima
TS: tempo de secagem
XR: xisto retornado
XRQ: xisto retornado queimado
Wi: fração peso de partículas em uma distribuição de tamanho
WPC: wood-plastic composites

1. INTRODUÇÃO

Novas aplicações de materiais poliméricos podem ser obtidas a partir da adição de material inorgânico a polímeros, com a obtenção de compósitos. Se estes compósitos apresentarem características similares às do polímero puro, o material inorgânico é denominado de “carga”, sendo adicionado apenas para redução de custos para a confecção de um determinado produto ⁽¹⁾. Caso a adição do material inorgânico produza materiais com melhores propriedades do que aquelas do polímero puro, o mesmo é denominado de carga reforçante ou agente de reforço. As propriedades destes compósitos são governadas principalmente pelo percentual de carga utilizado, condições de processamento, interações na interface e propriedades reológicas dos componentes ^(2, 3).

É conhecido que em misturas polímero/carga a compatibilidade entre as fases depende da miscibilidade entre cada um dos componentes, a qual depende da estrutura química e da interação entre as mesmas. Em um compósito, a interação entre o polímero (matriz) e a carga pode ser mais forte que a dos componentes puros ⁽⁴⁾, facilitando a dispersão da carga na matriz polimérica, evitando assim a aglomeração da carga no compósito. Esta é influenciada por vários fatores, tais como, condições de processamento e características da partícula (energia livre superficial) ^(5, 6, 7). A formação e extensão dessa aglomeração é determinada pela magnitude relativa das forças de adesão e as forças de separação entre o polímero fundido e a carga durante a homogeneização do compósito. Estas duas forças são influenciadas pelo diâmetro da partícula e o cisalhamento desenvolvido no fundido. ⁽⁸⁾

Em geral, as partículas esféricas agem como concentradores de tensão, onde iniciam e terminam as quebras, ou seja, onde ocorre a absorção do excedente de energia ^(9, 10). A morfologia é um fator chave que determina a eficiência do agente reforçante. Porém, os parâmetros morfológicos como também outros fatores que influenciam as propriedades mecânicas estão relacionados.

As poliolefinas são importantes polímeros na indústria em geral. Uma poliolefina é um termoplástico muito versátil, pois suas propriedades variam conforme mudam as condições de obtenção do polímero, tais como catalisadores utilizados, pressão, etc.

O polietileno de alta densidade (PEAD) teve sua produção comercial iniciada na década de 50 e, dentre os três tipos de polietileno (PEAD, PELBD e PEBD), é o que apresenta a maior capacidade instalada mundial. O principal segmento de aplicação do PEAD no Brasil é o de filmes destinados à produção de sacolas de supermercados e sacos picotados em rolos, que, em 2002, corresponderam a cerca de 40 % da demanda total de PEAD. O segmento de sopro é o segundo principal, correspondendo a cerca de 35 % da demanda de PEAD. No segmento de injeção, o PEAD sofre forte concorrência do PP. O PEAD é um produto da homopolimerização do etileno, ou da copolimerização deste com uma pequena quantidade de uma alfa-olefina, com isso apresentando um baixo percentual de ramificações e conseqüentemente PEAD apresenta um percentual alto de cristalinidade. Esse polímero contém menos que uma cadeia lateral por 200 átomos de carbono da cadeia principal, sua temperatura de fusão cristalina é aproximadamente 132°C. Uma *alfa-olefina* pode ser colocada no processo visando uma alteração na cristalinidade do material final, e portanto, também provocando uma variação na sua densidade, está situa-se entre 0,91 e 0,96 g/cm³.^(11, 12) A massa molar fica na faixa de 50.000 a 250.000^(13, 14), mas existindo PEAD de altíssimo peso molecular, podendo chegar a 20.000.000. Esta variação nas propriedades do material final é que define o uso do PEAD nos diversos segmentos da indústria, como por exemplo, filmes soprados, produção de tubos, revestimentos de caçamba de caminhões, etc⁽¹⁵⁾.

O polipropileno é a resina que apresenta o maior crescimento de produção nos últimos anos, em face da eficiência das plantas e da grande versatilidade para inúmeras aplicações, como por exemplo, o setor agrícola, grande consumidor de sacarias e tecidos técnicos⁽¹⁶⁾. As principais características do PP que garantem essa grande versatilidade são à resistência mecânica, a resistência química e a boa processabilidade, além de sua baixa densidade e seu baixo custo, se comparado ao de outras resinas⁽¹⁷⁾. O PP, como outras poliolefinas, pode ser descartado, reciclado ou

incinerado. Sua densidade situa-se em torno de $0,905 \text{ g/cm}^3$ ^(18, 19) podendo ser produzido em uma ampla faixa de massa molar.

O xisto retornado é um material inorgânico (composto por silicatos e impregnado com material orgânico) originado do processo de extração de óleo do xisto, por pirólise a aproximadamente 400°C . O xisto retornado, com baixa concentração de óleo, volta para as minas depois que foi extraído, causando um aumento no custo do processo e uma necessidade adicional do controle ambiental devido à possibilidade de contaminação das terras situadas próximas da mina. Durante o processo de pirólise, uma parte do material orgânico contido no xisto é transformada em óleo, aumentando o percentual de silicatos no material. Muitas cargas minerais empregadas em plásticos, como argilas, mica, e talco também apresentam silicatos ⁽²⁰⁾. O uso de minerais como cargas em materiais poliméricos é uma prática econômica na indústria de polímeros. Muitas cargas minerais são usadas na indústria com objetivo de reduzir custos de produção. Entre as cargas minerais usadas as mais importantes são aluminas, carbonato de cálcio, talco, e outros. O uso de xisto retornado como carga em materiais poliméricos é novo e são encontrados poucos trabalhos se referindo ao assunto na literatura.

O carbonato de cálcio (CaCO_3) pode ser obtido a partir da exploração de várias fontes, como por exemplo, jazidas de calcita, calcário e mármore. O CaCO_3 natural é obtido da moagem de um desses minerais, o pó obtido é classificado em peneiras onde são separados os diferentes tamanhos de partículas, onde são preferidos os menores tamanhos de partícula possíveis. O uso de cargas inorgânicas em poliolefinas tem como principal objetivo reduzir o custo de produção e também procurar melhorar as propriedades elásticas e dureza. Já foram feitos alguns estudos nesta direção nos últimos anos em sistemas polímero/carga usando o CaCO_3 como carga ⁽²¹⁾. Nestes estudos constatou-se que ocorreu uma redução na elongação, nas propriedades de impacto e na taxa de fluidez ⁽²²⁾.

Pós de madeira, também conhecidos como farinhas de madeira, vêm ganhando cada vez mais aceitação no mercado como carga em termoplásticos, devido a diversos benefícios, tais como: redução da taxa de expansão térmica, melhoria da estabilidade

dimensional, baixa abrasividade, possibilidade de conferir um acabamento de imitação de madeira ao produto acabado, além da textura de madeira, o que permite a realização de operações de marcenaria com o produto plástico, tais como serrar, furar, etc. Diferentemente de resíduos de atividades de marcenaria (pó de serragem), existem hoje no mercado uma série de fornecedores dos chamados “pós de madeira de engenharia”, os quais possuem especificações controladas de tamanho médio e distribuição de tamanho de partícula. Tamanhos comumente recomendados situam-se entre 20 e 100 mesh (800 a 100 microns, respectivamente), o que garante um bom balanço de processabilidade e desempenho mecânico. Quanto ao tipo de madeira, no Brasil, encontram-se disponíveis no mercado pós de pinus, araucária e eucalipto, além de pós obtidos a partir da moagem controlada da casca de coco.

Nos últimos anos surgiu um novo tipo de carga, a argila (montmorilonita). Esta sendo amplamente investigada devido a formação de nanocompósitos com diversas matrizes poliméricas, principalmente as polares ⁽²³⁻²⁶⁾, mas sendo possível também a formação de nanocompósitos com matrizes apolares através da utilização de agentes de compatibilização ⁽²⁷⁻²⁹⁾. Este tipo de compósito atrai muita atenção porque freqüentemente exhibe excelentes propriedades finais, tais como: redução da permeação a gases (propriedades de barreira), resistência a solventes, melhores propriedades mecânicas e resistência elevada à queima (flamabilidade).⁽³⁰⁾ Mas pelo menos por enquanto as argilas são utilizadas em compósitos em percentuais baixos, normalmente até 5 % em peso ⁽³¹⁻³³⁾.

2. OBJETIVOS

O trabalho proposto pretende desenvolver um novo compósito para substituir uma poliolefina utilizada em um ramo industrial, através do desenvolvimento de formulações, a otimização das melhores formulações obtidas através do uso de agentes de compatibilização, com a comparação de todos os resultados obtidos, visando a melhoria da tensão máxima de tração do compósito ou redução de custo ou ainda facilidades no seu processamento, ou se possível a combinação de dois ou mais fatores. Esta melhoria pode ser relacionada ao aumento da adesão interfacial entre polímero/carga. Com esse objetivo, associa-se resultados e pesquisas em diversos tipos de compósitos com cargas orgânicas, cargas inorgânicas, ou cargas que apresentem os dois tipos de componentes, em tecnologia das poliolefinas. Para tanto, os seguintes objetivos específicos foram explorados:

- Avaliar a influência de diferentes tipos de PEAD e PP (a diferença entre os PEADs e PPs é a sua taxa de fluidez) nas propriedades de mistura com cargas, em função das condições de processamento das misturas. Para tanto, são avaliadas as condições de processamento das misturas, suas propriedades de tensão *versus* deformação, suas taxas de fluidez e microscopia eletrônica de varredura.
- Realizar um estudo comparativo entre xisto retornado, xisto retornado queimado, farinha de madeira, argila e carbonato de cálcio, utilizando estes para formar compósitos com PEAD e PP, tendo em vista avaliação das propriedades de tensão *versus* deformação e dispersão da carga nos compósitos resultantes.
- Utilização do planejamento fatorial, usando como variáveis:
 - Tempo de secagem,
 - Concentração de peróxido de benzoíla,
 - Concentração de anidrido maleico,

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. CARGAS

Uma carga é um sólido finamente dividido que é acrescentado a um líquido, semi-sólido, ou a um sólido que pode modificar as propriedades de um compósito e proporcionar uma redução do seu custo. Cargas podem ou constituir a parte principal ou uma parte secundária de um compósito. A estrutura das partículas de carga pode variar de massas irregulares até formas de geométricas precisas como esferas, poliedros, ou fibras curtas. Cargas podem ser utilizadas para propósitos não decorativos, embora estas possam atribuir cor ou opacidade incidentalmente a um compósito. Embora elementos aditivos que provêm tamanho a medicamentos, cosméticos, e detergentes são freqüentemente chamados de carga, eles são mais corretamente nomeados se forem considerados diluentes, desde que o propósito deles seja ajustar a dose ou concentração de um compósito, no lugar de modificar suas propriedades ou reduzir seu custo.

Embora o uso de diluentes simples anteceda a história registrada, certamente, o uso de cargas para modificar as propriedades de compósitos pode ser visto, pelo menos desde tempos romanos, quando os artesãos usaram pó de mármore em gesso para produzir afrescos e estátuas. O uso de carga em papel e em camadas de papel surgiu na metade do século XIX. Carga funcionais (introduzindo propriedades novas em um compósito, em lugar de modificar propriedades pré existentes) foram desenvolvidas comercialmente no começo do século XX quando Goodrich acrescentou negro de fumo à borracha, e Baekeland formulou plásticos de fenol-formaldeído com farinha de madeira.

Cargas podem ser classificadas de acordo com a fonte, função, composição, ou morfologia (veja Tabela I). Nenhum destes esquemas de classificação é completamente adequado devido à sobreposição e ambigüidade das categorias delas. Ainda assim, se

cargas forem estudadas sistematicamente, algum método de classificação é necessário.

Tabela I: Principais cargas utilizadas em polímeros e algumas de suas características.

Carga	Tipo	Fonte
Carbonatos	inorgânica	Natural
Fibras de vidro	inorgânica	Industrial
Asbestos	inorgânica	Natural
Argilas	inorgânica	Natural
Talcos	inorgânica	Natural
Negro de fumo	orgânica	Industrial
Fibras orgânicas sintéticas	orgânica	Industrial
Farinha de madeira	orgânica	Industrial
Outras	orgânica	Natural ou industrial
Xisto	inorgânica e orgânica	Natural
Betumes	inorgânica e orgânica	Natural

Obs: A classificação quanto a fonte é muito imprecisa devido a muitas cargas terem uma determinada origem, mas necessitarem de beneficiamento industrial para poderem ser utilizadas como carga.

3.1.1. Propriedades das partículas de carga

Muitas propriedades influenciam o comportamento que a partícula terá quando adicionada a matriz polimérica para a formação do compósito, tais como: morfologia de partícula, tamanho, e distribuição das partículas. Muitas cargas, como terra de diatomácea, púmice, e carbonato de cálcio, têm características morfológicas que permitem identificar estes materiais microscopicamente com grande precisão, até mesmo uma única partícula. Podem ser encontradas microfotografias, descrições e outras fontes de consulta para identificação de uma partícula ⁽³⁴⁾.

A morfologia da partícula de carga afeta a reologia e a quantidade máxima de carga nos compósitos. Quando compósitos fluem, torna-se necessário para algumas partículas adjacentes afastarem-se para cima, ou, empurradas para baixo, ou ainda rodear outras partículas. Assim, partículas de formato fibroso, ou de agulhas ou de morfologia irregular, influenciam mais no fluxo do fundido do que partículas de cargas com formatos esféricos, de poliedros, ou que tenham uma morfologia regular com baixa razão largura/diâmetro. Semelhantemente, quando se usam cargas com formas regulares em formulações, estas podem conter um percentual mais alto de carga, do que as formulações que contém cargas de formas irregulares, quando está é a única variável modificada no sistema.

Por causa da diversidade de formas das partículas de carga, é difícil atribuir valores de tamanho de partícula claramente expressos em termos de uma dimensão como comprimento ou diâmetro. Então, o tamanho de partícula de carga é normalmente expressado como uma dimensão estimada: o diâmetro esférico equivalente (equivalent spherical diameter), o diâmetro de uma esfera que tem o mesmo volume da partícula. O grau para o qual uma partícula diverge de uma esfera pode ser expresso como seu coeficiente de esfericidade.

3.1.2. Tamanho de partícula e sua distribuição

Dispositivos para medir o tamanho da partícula de carga atribuem às partículas várias medidas de tamanho. São correlacionados os valores desta variação (distribuição de tamanho) e são freqüentemente analisadas como percentual de peso acumulado *versus* diâmetro. Porém, correlacionados como o número de partículas em distribuições de tamanho, os dados podem ser convertidos em distribuição de peso pela equação seguinte:

$$D = \frac{W_i \times N_i}{d_i}$$

Onde:

D = distribuição do tamanho de partícula

Wi = fração peso de partículas em uma distribuição de tamanho;

Ni = número de partículas na distribuição de tamanho;

di = menor diâmetro para a distribuição de tamanho.

Podem ser descritas distribuições de tamanho de partícula de uma maneira concisa por valores que indicam propriedades ou tendências da distribuição, como o menor diâmetro presente, ou diâmetro médio da distribuição de partículas, expansão, ou o seu desvio padrão.

Porém, o desvio padrão só é aplicado a distribuições normais que parecem só acontecer para distribuições de tamanho estreitas de partículas classificadas. A maioria das distribuições de tamanho de partícula é feita para classificações de tamanho de partícula maiores ⁽³⁵⁾.

A distribuição de tamanho da carga, cujas partículas são maiores que 40 μ m e que têm esfericidade moderada pode ser medida convenientemente peneirando. Para carga, cujas partículas percorrem a faixa de 0,5 a 300 μ m, é preferida a técnica de Coulter^(35, 36), que mede a diferença de condutividade elétrica entre cada partícula individual e uma solução. Suas principais vantagens são: alta resolução, alta precisão (método de referência), alta veracidade. Distribuições de tamanho de partícula menores que 0,5 μ m são medidas através de microscopia, sedimentação, ou métodos de espalhamento de radiação ^(35, 37).

3.1.3. Área superficial e energia livre de superfície

Área superficial é a área disponível da carga, isto é, a superfície total da partícula distribuída entre rachaduras, fendas, e poros. Os valores obtidos por diferentes métodos de medição da área superficial de uma determinada carga podem variar significativamente. Apesar destas variações, área superficial é uma propriedade muito

importante. Isto ajuda a determinar a facilidade de dispersão, a reologia, e o percentual de carga ótimo nas formulações.

A superfície externa da carga pode ser calculada pelo seu diâmetro esférico equivalente e seu coeficiente de esfericidade, mas este método provê pequena informação sobre a área atual da carga que influencia processos físicos e químicos. Na prática, área de superfície é normalmente determinada ⁽³⁸⁾ pela quantidade de um gás adsorvido em uma monocamada na superfície da carga, isto é, a capacidade de uma monocamada D_m . Deste valor pode ser determinada a área de superfície específica ⁽³⁹⁾ que é uma área por unidade de peso e normalmente é expressa em m^2/g .

No limite das fases entre uma partícula de carga e um compósito líquido, pode haver uma barreira de energia para que o líquido molhe a carga, ou a carga se dispersar no líquido. Esta barreira de energia, freqüentemente é chamada de energia livre de superfície do sistema, e é o resultado da maior afinidade de cada fase por moléculas de sua própria fase em lugar de moléculas da outra fase.

A energia livre de superfície de uma carga é uma função da área superficial e da composição. Pode ser derivada do ângulo de contato de líquidos em superfícies de carga, o calor de imersão da carga em líquidos, ou através de métodos de adsorção ⁽⁴⁰⁾. Muitas cargas comerciais podem ser revestidas ou tratadas para modificar a energia livre de superfície delas.

As quantidades relativas de carga e matriz em uma composição normalmente são expressas quantitativamente; porém, os índices quantitativos variam de indústria para indústria. Formuladores de plásticos industriais usam phr = partes de carga por 100 partes de resina (utilizada principalmente por formuladores da indústria de borracha ou PVC), % wt = percentagem peso de carga, e % vol = percentual volumétrico de carga.

O percentual ótimo de carga em uma formulação é normalmente determinado equilibrando as propriedades físicas funcionais do compósito global contra seu custo, analisando uma gama de formulações. Esta determinação pode ter resultados bem mais rápidos com a ajuda de modelos onde se podem fazer previsões baseadas na geometria do empacotamento das partículas de carga. Algumas determinações

experimentais sempre são necessárias por causa do erro introduzido pelas simplificações assumidas nos modelos, mas os modelos podem ser usados para estabelecer valores mínimos e máximos do percentual de carga em uma suposta formulação.

Para quantidades grandes de carga, o percentual máximo possível com distribuições de tamanho de partícula conhecidas é calculado. Este método ⁽⁴¹⁾ assume que os interstícios (vazios) entre partículas estão ocupado por partículas menores, e que o vazio entre estas está ocupado por partículas ainda menores. Assim, uma vasta distribuição de tamanho de partícula pode ser colocada em um volume muito pequeno.

Na prática industrial moderna, compósitos contêm freqüentemente pigmentos, reforços, e outros materiais além de carga. Conseqüentemente, são necessários modelos mais complexos para predizer o efeito de carga no compósito.

Existe um outro conceito muito útil no estudo de cargas que é conhecido como “propriedades funcionais da carga”, que são as características que a carga confere ao compósito para aumentar seu desempenho ou sua utilidade econômica. Embora as propriedades que são requeridas através de compósitos variem de uma aplicação para outra, uma determinada propriedade física ou química da carga pode ou não ser funcional e depende das exigências da aplicação na qual é usada. Uma quantificação de propriedades funcionais por custo unitário, então, provê um critério válido para comparação da carga a ser utilizada.

3.2. INTERAÇÃO POLÍMERO CARGA

Pode-se dizer que um compósito polimérico nada mais é do que um material formado por polímeros ou por um polímeros e outra classe de material. Um compósito é normalmente formado por uma matriz e um reforço ou carga de enchimento, dependendo da função da carga adicionada, melhoria de alguma propriedade ou apenas para redução de custo. O material da matriz irá transmitir os esforços mecânicos aos reforços (mantendo-os em posição e contribuindo com certa ductilidade) enquanto eles irão suportar os esforços no compósito (são materiais de alta rigidez e

resistência no geral). Há basicamente quatro tipos de materiais compósitos poliméricos. Abaixo temos alguns exemplos de cada um:

Compósitos partículas: asfalto, carbonato de cálcio;

Compósitos fibras: kevlar, poliéster;

Compósitos laminares: laminados de fibras e resina;

Compósitos naturais: madeira.

Os compósitos mais utilizados no mercado atualmente são os formados por uma matriz termorrígida como uma resina epoxi por exemplo, e fibras para seu reforço. A fibra é incorporada a matriz geralmente com o propósito de torná-la mais resistente.

A interação ou a intensidade da força de adesão entre o polímero e a carga, em um compósito, pode ser facilmente avaliada através de ensaios de tensão *versus* deformação, como testes de ruptura dos corpos de prova, e comparando os resultados obtidos aos resultados dos ensaios dos polímeros puros. Verificando então os resultados; se a tensão de ruptura conseguida no compósito mostrar-se superior àquela do polímero puro, significa que a matriz polimérica conseguiu transferir parte de suas tensões internas (no ato da solicitação do esforço) para as partículas de carga e como a resistência à ruptura das partículas de carga é, geralmente, superior a do polímero, os resultados das propriedades mecânicas apresentam melhora.

A transferência das tensões acontece justamente na região onde o polímero faz contato com a carga, ou seja, na região de interface polímero/carga. Numa análise mais profunda podemos entender que quando a força adesiva na interface polímero/carga é suficientemente alta e o corpo de prova do compósito é submetido a esforços externos, provocando tensões internas, ocorre uma deformação longitudinal (na direção da força) entre a carga e a matriz polimérica, bem como fricção entre os elementos do compósito.

Deste raciocínio percebe-se facilmente a fundamental importância da força adesiva entre a matriz e a carga, nas propriedades mecânicas finais do compósito. A força adesiva é substancialmente influenciada ou pelas características físico-químicas das cargas, tais como: natureza química, pureza, área superficial, tamanho de partícula,

etc, como também, pelas características da matriz, tais como; natureza química, conformação molecular, eletronegatividade, viscosidade, distribuição de peso molecular, etc.

Outro fator essencial está no processamento da mistura do compósito, pois é de extrema relevância que ocorra uma perfeita incorporação e dispersão da carga na matriz polimérica, pois, torna-se de primordial importância o melhor molhamento possível das partículas de carga pela matriz polimérica, de forma a conseguir o mais amplo contato superficial possível entre a matriz e carga.

A fragilidade dos plásticos é um dos problemas principais que limitam as aplicações destes. Foi demonstrado que os plásticos podem ser reforçados pela incorporação de partículas de borracha esféricas, e este, é um modo efetivo para melhorar a resistência ao impacto de plásticos. Procura-se melhorar as propriedades de impacto de polímeros através da incorporação de não elastômeros, isto é, plásticos reforçados com cargas inorgânicas ^(42, 43).

A forma esférica da partícula de carga constitui uma classe importante de misturas de polímero/carga. Em geral, as partículas esféricas agem como concentradores de tensão, onde iniciam e terminam as quebras, ou seja, onde ocorre a absorção do excedente de energia ^(42,43). A morfologia é um fator chave que determina a eficiência do agente reforçante. Porém, os parâmetros morfológicos como também outros fatores que influenciam as propriedades mecânicas estão relacionados. A compreensão dos efeitos de parâmetros morfológicos nas propriedades mecânicas não só é muito importante para a otimização, visando atingir misturas mais resistentes, mas também para a investigação adicional dos efeitos de outros fatores, isto é, a ductibilidade intrínseca, a adesão interfacial e módulo das partículas esféricas.

É conhecido que em misturas poliméricas a compatibilidade entre as fases depende da miscibilidade entre cada um dos componentes. O uso de cargas inorgânicas no PEAD tem como principal objetivo reduzir o custo de produção e também procurar melhorar as propriedades elásticas e dureza. Já foram feitos alguns estudos nesta direção nos últimos anos em sistemas polímero/carga usando o CaCO_3 como carga ^(44, 45). Há muitos fatores, como dureza da matriz, tamanho de partícula,

adesão interfacial e temperatura que afetam a eficiência do reforço. É aceito amplamente que ocorre uma mudança na matriz do polímero reforçado ^(46, 47). Porém, o papel da área de interfacial não foi elucidado claramente quando os agentes reforçadores são partículas rígidas. Um estudo quantitativo dos efeitos interfaciais em fibras sintéticas de nylon-6 com borracha como agente reforçante foi levado a cabo por Wu ⁽⁴⁸⁾. Ele demonstrou que a adesão de Van der Waals é suficiente entre polímero e a partícula.

3.2.1. Mecanismos de adesão da interface polímero/carga

Diversos são os mecanismos pelos quais pode ocorrer a adesão entre polímero e a carga, alguns naturais, tais como, atração eletrostática, em que ocorre uma interação entre os materiais, ou ainda a ancoragem mecânica, quando as moléculas poliméricas penetram em microcavidades existentes na superfície da partícula de carga, o que provoca um aumento da resistência ao destacamento. Também pode ocorrer a interdifusão, que é quando as partículas de carga são pré revestidas por um material polimérico polar reativo. O molhamento ou adsorção das partículas de carga pelo polímero, onde a matriz polimérica produz uma finíssima camada cristalina (tenacificada, devido ao processo de incorporação) sobre a superfície da carga, que apresenta resistência ao rompimento e por fim, as ligações químicas, que de longe são as interações do tipo mais forte.

A ligação química promovida por agentes de acoplamento adicionados ao compósito é o mais eficiente mecanismo de adesão, pois basicamente funciona como uma ponte entre a interface da matriz polimérica e a carga⁽⁴⁹⁾, e é dependente da quantidade e do tipo de ligações químicas existentes após a formação do compósito.

A modificação da superfície das partículas de carga (que são normalmente inorgânicas) por agentes de acoplamento conduz a uma melhor união (soldagem química) entre a matriz polimérica e a carga, ou modifica a energia superficial da carga, permitindo um alto grau de molhamento da carga pela matriz polimérica⁽⁴⁹⁾.

Além dos agentes de acoplamento, também pode ser realizada a modificação superficial da matriz polimérica, através de graftizações ⁽⁴⁹⁾ desta com materiais contendo grupos polares reativos como o anidrido maleico ^(50, 51) ou os ácidos metacrílicos, ambos podem ser ligados a matriz polimérica e ainda a carga, aumentando as propriedades mecânicas do compósito resultante.

3.2.2. Cristalização dos compósitos

Quando temos uma partícula de carga imersa em um polímero termoplástico semicristalino no estado fundido, sugere-se a presença de um sítio de nucleação de onde se iniciará o crescimento de cristais ao longo da partícula de carga. Este processo de nucleação terá uma tendência que pode ser unidirecional, quando a partícula de carga apresentar o formato de fibras de forma, iniciando-se a cristalização em um ponto qualquer da superfície e se alastrando por sua superfície seguindo a direção da fibra, até que em certo tempo toda a fibra estará enclausurada neste domínio cristalino, ou sem uma direção definida, quando a partícula de carga tende a um formato esférico, podendo a cristalização iniciar-se em qualquer ponto da superfície e se expandir em qualquer direção, mas também acabando por recobrir toda a partícula de carga Este fenômeno chama-se transcristalização, um processo de cristalização em condições calmas quando em contato com outros materiais ⁽⁵²⁾.

Alguns autores supõem que para a transcristalização ocorrer é necessário que a taxa de cristalização na superfície da partícula de carga seja superior a taxa de cristalização da matriz polimérica. Isto pressupõe que a cristalização sobre esta será menos favorável que a cristalização sobre a partícula de carga, podendo ser uma das razões da capacidade de transferência de tensão da matriz polimérica para a partícula de carga ⁽⁵²⁾.

A transcristalização é um fenômeno bastante freqüente na interfase e depende dos seguintes fatores ⁽⁵²⁾:

- Topografia da partícula de carga;

- Diferença dos coeficientes térmicos entre a partícula de carga e matriz;
- Condutividade térmica da partícula de carga;
- Composição química da superfície da partícula de carga;
- Taxa de resfriamento;
- Temperatura;
- Presença de agentes compatibilizantes.

O completo entendimento do processo de transcristalização pode ser objeto de um estudo posterior muito mais aprofundado.

3.3. TIPOS DE CARGAS UTILIZADAS

Existem muitos tipos de cargas no mercado mundial, que vão desde cargas inorgânicas, como fibra de vidro até cargas orgânicas como negro de fumo. Todas estas, tem a mais ampla gama de aplicação, por isso neste trabalho foram selecionadas algumas para se realizar avaliações de desempenho quando estas formam compósitos com PP e PEAD, visando obter dados para avaliar quais delas são mais adequadas as matrizes estudadas ou ainda quais são as que promovem uma melhoria das propriedades mecânicas finais dos compósitos formados. A seguir pode ser visto um resumo sobre as cargas utilizadas neste trabalho, onde constam dados sobre suas fontes de obtenção e algumas características gerais.

3.3.1. Farinha de madeira

No setor madeireiro, a grande quantidade de resíduos gerados sempre foi motivo para preocupações. Dentre esses, o pó da lixa e a serragem merecem especial atenção por serem materiais de baixa densidade, exigindo maior espaço para a estocagem, além de serem materiais altamente explosivos. Atualmente, cada vez mais os resíduos vêm despertando o interesse de pesquisadores e empresários, principalmente para verificar as possibilidades de reutilização desses materiais. Uma das alternativas para

os resíduos da indústria madeireira é a utilização na produção de compósito plástico-madeira. Segundo Stark, White e Clemons ⁽⁵³⁾, o compósito plástico-madeira ou WPC (wood-plastic composites) está se tornando o material mais importante dentro do processo da reciclagem. Uma definição bem simples para o compósito plástico-madeira é dada por Koenig e Sypkens ⁽⁵⁴⁾. Segundo os autores, o compósito plástico-madeira é uma mistura de pó de madeira com algum tipo de resina plástica. O uso dos compósitos plástico-madeira está crescendo rapidamente. Isso se deve às vantagens desse produto em relação à madeira, como não rachar, não empenar e exigir pouca ou nenhuma manutenção ⁽⁵⁵⁾. Para o futuro existe uma perspectiva de aumento para o uso de compósitos plástico-madeira, pois, dependendo da formulação, se pode obter produtos com propriedades superiores ao plástico e à própria madeira ⁽⁵⁴⁾.

Os compósitos plástico-madeira ou WPC (wood plastic composites) começaram a ser produzidos na Europa e estão sendo fabricados nos Estados Unidos há décadas. Entretanto, o maior crescimento vem ocorrendo a partir da última década. ⁽⁵⁶⁾. Na verdade, as primeiras pesquisas com o compósito plástico-madeira foram na década de 50 onde as indústrias automotivas começaram a adicionar pó de madeira ao polipropileno (PP) na fabricação de algumas partes internas dos carros. No final da década de 80 o compósito plástico-madeira começou a ser usado na fabricação de decks ⁽⁵⁴⁾. Atualmente os compósitos plástico-madeira já estão sendo utilizados na fabricação de uma série de produtos. As aplicações vão desde brinquedos até construções marinhas ^(54, 57, 58). Nestes compósitos, o plástico é o material usado para melhorar as características como a resistência à umidade, ataque de insetos e fungos ⁽⁵⁷⁾. Entretanto, de acordo com English ⁽⁶⁰⁾ numa temperatura onde muitos plásticos são processados, a madeira irá se degradar. Por isso, as formulações destes compósitos ficam restritas a determinados tipos de plásticos onde a temperatura de processamento é relativamente baixa, como o polietileno (PE) e o polipropileno (PP). Além disso, esses polímeros apresentam baixo custo e têm boas propriedades mecânicas para peças não estruturais.

Os reforços tipicamente usados nos plásticos, como a fibra de vidro e outros minerais, são materiais caros e pesados. As fibras de madeira, que são mais baratas e

mais leves, também podem ser utilizadas como reforço para os plásticos. Tratando-se de compósitos plástico-madeira, tanto o plástico quanto a madeira podem ser obtidos a partir de reciclados, muitos autores ^(57, 61-64) citam que as vantagens na utilização de fibras vegetais para compósitos poliméricos são:

- A melhoria do desempenho mecânico de plásticos convencionais;
- A diminuição do impacto ambiental;
- A reciclabilidade e o menor custo.

A madeira tem ainda a função de aumentar a rigidez dos compósitos, melhorar as propriedades de usinabilidade além de ter um custo menor que a resina ⁽⁵⁹⁾. De acordo com Stark e Rowlands ^(65, 66), o pó de madeira é a forma mais comum encontrada nas misturas com termoplásticos. A madeira e o plástico podem ser combinados usando a tecnologia da mistura por aquecimento e fusão. A produção destes compósitos normalmente envolve o processo de extrusão. As matérias-primas (plástico e madeira) são misturadas em uma extrusora, formando os grânulos ^(56, 57, 66). O processamento de compósitos plástico-madeira envolve a extrusão dos componentes a uma determinada temperatura de fusão seguida por uma operação de injeção para dar a forma aos objetos. A vantagem deste tipo de compósito é sua capacidade de ser processado como plástico. O material pode ser injetado e produzir peças sem a necessidade de novas operações. O compósito também pode ser transformado em lâminas e moldado como os plásticos ^(54, 66), lembrando que as características dos compósitos plástico-madeira são influenciadas pelo método de processamento ⁽⁵⁴⁾. A seguir são apresentados alguns pontos básicos para o processamento destes compósitos:

a) sempre manter as temperaturas do processo o mais baixo possível. Temperaturas abaixo de 200°C são recomendadas para evitar a degradação da madeira. Sempre permitir adequada saída de gases. A umidade resultante do processo de extrusão precisa ter uma saída da extrusora;

b) quanto mais uniforme a mistura, menor poderá ser a temperatura do processo;

c) extrusoras com parafuso duplo são mais adequadas à mistura do que extrusoras de parafuso simples. Koenig e Sypkens ⁽⁵⁴⁾ afirmam que as pesquisas com os compósitos plástico-madeira procuram formulações para conseguir cada vez mais uma maior proximidade estética com a madeira. De acordo com Stark ^(65, 66), os compósitos plástico-madeira estão sendo examinados também para aplicações estruturais e em usos externos em condições adversas. Devido à incompatibilidade da madeira, material polar, com as poliolefinas (PP, PE), materiais apolares, é necessário promover a adesão na interface do compósito para que o produto apresente boas propriedades mecânicas. Em geral é utilizado um agente de compatibilização polimérico para fazer a modificação superficial da madeira (fibra) ou da matriz plástica para efetivamente haver um reforço da matriz polimérica. Conforme avança as pesquisas, melhora a performance dos compósitos plástico-madeira, em um futuro deverá ser desenvolvido um produto que atenda a grande maioria das funções estruturais exigidas pelo mercado ⁽⁶⁰⁾.

3.3.2. Argilas e nanocompósitos

Devido à grande necessidade de materiais modernos de engenharia e ao fato dos polímeros puros não apresentarem o comportamento ou as propriedades necessárias para determinadas funções ⁽⁶⁷⁾, novos materiais começaram a ser estudados ⁽⁶⁷⁾. A combinação entre argilas e polímeros tem sido usada nas últimas duas décadas para produzir compósitos de alta performance. O grande objetivo por trás deste conceito é de fazer uso de propriedades inerentes das entidades envolvidas, propriedades estas que estão fundamentalmente ligadas à estrutura básica destes materiais (como ligações químicas primárias e arranjo atômico).

Assim, a associação entre os altos módulos de elasticidade e a resistência mecânica das argilas micrométricas com a tenacidade, a baixa densidade e a facilidade de processamento de vários polímeros propiciou a fabricação de materiais com

propriedades especiais não existentes nos materiais de origem. Tais compósitos vêm sendo utilizados em dispositivos avançados nas indústrias automotiva e aeroespacial. Por outro lado, uma maior integração entre estes diferentes tipos de materiais componentes do compósito, que pode abrir uma gama de oportunidades em termos de novas propriedades, fica restrita à dimensão das fases envolvidas (micrométricas). Para uma maximização da interação entre os componentes do compósito, que significaria a utilização das potencialidades intrínsecas de cada material, a ampliação do número de superfícies e interfaces se vê necessária. Tal observação levou ao surgimento do conceito de nanocompósitos.

Tais nanocompósitos apresentam uma série de características que os diferenciam de outros compósitos, como⁽⁶⁸⁾:

(a) apresentam capacidade de reforço de matrizes poliméricas superior à de agentes de reforço tradicionais (partículas e fibras) para baixas concentrações de material inorgânico,

(b) apresentam interface difusa entre fase orgânica e inorgânica (grande interação entre componentes); podem ser usados para fabricação de recobrimentos, fibras, etc ^(68, 69).

Nanocompósitos podem ser fabricados de diversas maneiras⁽⁷¹⁾:

(a) combinação de polímeros dissolvidos com uma rede inorgânica preparada através da policondensação de alcóxidos metálicos;

(b) combinação de polímeros ou copolímeros funcionalizados com grupos alcoxissilanos e a rede inorgânica;

(c) precipitação de nanopartículas em um gel polimérico;

(d) impregnação de matrizes inorgânicas porosas com monômeros ou oligômeros;

(e) polimerização simultânea de alcóxidos e monômeros; entre outras ⁽⁷⁰⁾.

Mais recentemente, nanocompósitos baseados na inserção de nanoentidades, na forma de argilominerais, em matrizes poliméricas tem chamado a atenção por potencialmente gerar materiais com elevadas propriedades mecânicas, de barreira (reduzida difusão de espécies gasosas, por exemplo), elevadas propriedades térmicas e baixo custo, entre outras ⁽⁷¹⁾. Durante o processamento dos nanocompósitos, há a inserção de cadeias poliméricas entre a estrutura lamelar dos argilominerais ⁽⁷²⁾.

Uma larga variedade de polímeros vem sendo usada na preparação de nanocompósitos polímero-argila: polímeros vinílicos, como o poli(metacrilato de metila) (PMMA) ⁽⁷³⁾ e poliestireno; polímeros de condensação, como Nylon 6 e policarbonato (PC), e as poliolefinas, como o polipropileno (PP) e o polietileno (PE) ⁽⁷²⁾. O PP é um polímero que vem sendo muito estudado nos últimos anos. Ele merece atenção por exibir uma atrativa combinação de baixo custo, baixo peso e grande versatilidade em termos de propriedades, aplicação e reciclagem ⁽⁷⁴⁾. Contudo, este polímero não possui nenhum grupo polar em sua cadeia que possa interagir com as partículas polares das argilas usadas como cargas, dificultando a interação e dispersão destas no PP. Alguns estudos sobre nanocompósitos PP/argila foram realizados empregando PP modificado ou PP grafitizado ⁽⁷⁴⁻⁷⁶⁾. Nestes estudos, com o objetivo de melhorar a interação PP-argila, a argila foi modificada com sais alquilamônio polares e foram empregados, ainda, agentes compatibilizantes.

3.3.3. Xisto retornado ⁽⁷⁷⁾

As rochas oleíferas, no Brasil, são comumente chamadas de xisto. Entretanto, de acordo com a correta nomenclatura geológica, trata-se de uma impropriedade. Geologicamente, xisto é uma das principais rochas metamórficas de origem sedimentar, de textura foliácea e de lâminas muito delgadas ⁽⁷⁸⁾.

O termo mais exato para as rochas oleíferas seria folhetos, os quais conforme possam produzir óleo mediante o emprego de solventes ou por destilação destrutiva (pirólise) e são classificados respectivamente em folhetos betuminosos ou folhetos pirobetuminosos.

Os xistos (folhetos) são resultantes da decomposição de matérias minerais e orgânicas no fundo de grandes lagos ou mares interiores, os agentes químicos e microorganismos transformam, ao longo de milhões de anos, a matéria orgânica em uma mistura orgânica complexa de composição indefinida, denominado “querogênio” (gerador de cera), que quando convenientemente aquecida, produz um óleo semelhante ao petróleo ⁽⁷⁹⁾.

Atualmente, no complexo industrial de beneficiamento de xisto em São Mateus do Sul, Paraná (Petrobras-SIX), são processadas diariamente 7.900 toneladas de xisto, disponibilizando 6.600 toneladas para a etapa de retortagem ou pirólise, e com a posterior formação de 1.300 toneladas de finos de xisto, inaplicáveis a retortagem.

Na saída da retortagem, cerca de 90% do material alimentado (6.000 toneladas) representa subproduto do processo, o chamado xisto retortado, que retorna a mina, onde fica exposto ao ar por alguns dias, sendo então recoberto por camadas estéreis ⁽⁸⁰⁾.

O uso de xisto retortado como carga em materiais poliméricos é importante pois evita o retorno para a mina deste resíduo mineral e ao mesmo tempo dá ao material um destino nobre. O processo de pirólise do xisto deixa um resíduo de coque que é fixo na matriz inorgânica e pode ajudar a formar a ponte entre o PEAD ou PP e o xisto retortado. Por este motivo é de se esperar uma melhora das propriedades mecânicas devido a combinação deste com polímeros termoplásticos ⁽²⁰⁾.

3.3.4. Carbonato de cálcio

O carbonato de cálcio é obtido do calcário, um dos principais problemas da sua utilização como carga é que os processos de obtenção do carbonato de cálcio a partir do calcário, produzem normalmente partículas com tamanhos muito variados, de algumas unidades até centenas de micrômetros ⁽⁸¹⁾.

A modificação de sua superfície pode resultar no aumento de sua aplicabilidade, seja por mudanças superficiais, como a introdução de agentes ativos ou a uniformização do tamanho de partícula, com isso se conseguindo um incremento de

afinidade com materiais poliméricos. Embora o carbonato de cálcio seja normalmente classificado como uma carga sem efeito de reforço ⁽⁸²⁾ algumas modificações impostas a sua superfície podem provocar aumento nas propriedades mecânicas finais de alguns polímeros como a borracha SBS (borracha estireno-butadieno) ⁽⁸¹⁾.

3.4. AGENTES DE COMPATIBILIZAÇÃO

Muitas das propriedades químicas e mecânicas dos compósitos são definidas por parâmetros tais como: dispersão das partículas da carga, distância intermolecular e adesão entre as fases. O controle do grau de adesão entre a carga e a matriz polimérica é fundamental para aplicações de alto desempenho ⁽⁸³⁾.

Um outro fator muito importante é a morfologia da fase cristalina ao redor das partículas de carga, uma vez que poderão afetar na adesão entre a carga e matriz polimérica ⁽⁸³⁾.

A interface pode ser definida como uma região ao redor da partícula de carga, que possui propriedades diferentes das da matriz polimérica. O estudo detalhado nesta região interfacial é de extrema importância, uma vez que propriedades do produto acabado podem ser definidas pelo comportamento desta região. Exemplificando, a transferência de tensão dentro do sistema (um importante parâmetro para as propriedades do compósito) será determinada pelo desempenho da interface, ou seja, a transferência eficiente de tensão da matriz polimérica para as partículas de carga possui uma influência crucial na obtenção de produtos com boas propriedades mecânicas ⁽⁸³⁾. Correlacionando este fato a adesão interfacial, constata-se que uma forte adesão proporciona uma alta resistência e rigidez ⁽⁸⁴⁾, entretanto, possui uma baixa resistência ao impacto porque permite uma fácil propagação da fratura através da matriz e da partícula de carga. Por outro lado, a fraca adesão implicará em transferência de tensão entre a partícula de carga e a matriz polimérica ineficiente, resultando em um compósito de baixa rigidez ⁽⁸⁵⁾.

Uma vez que as fibras vegetais contêm grupos hidroxila em sua superfície ^(86, 87), provavelmente de origem residual de fenômenos ou operações anteriores, poucos

polímeros são capazes de estabelecerem interações químicas com as mesmas, com exceção daqueles capazes de formar ligações de hidrogênio ^(86, 87). Esta incompatibilidade entre as fibras vegetais hidrofílicas e os polímeros hidrofóbicos constitui-se em um grande obstáculo para a incorporação das fibras na matriz polimérica. Além disto, esta incompatibilidade reflete uma adesão interfacial muito fraca, conseqüentemente, baixa capacidade de transferência da tensão, refletindo numa redução das propriedades mecânicas dos compósitos ^(88, 89).

Faz-se então necessário à utilização de compostos químicos capazes de maximizar esta adesão interfacial – os agentes de compatibilização.

Normalmente, a compatibilização de compósitos faz-se em duas etapas:

(1°) Grafitação da poliolefina, ou seja, incorporação do grupo polar do aditivo na cadeia polimérica;

(2°) Estabelecimento das interações do polímero graftizado com os grupos reativos presentes na superfície das partículas de carga.

Mas também as reações podem ser conduzidas em uma etapa apenas, com a mistura do polímero, o agente de compatibilização e o iniciador.

Especificamente as reações com anidrido maleico devem ser conduzidas com a presença de peróxidos orgânicos como iniciadores. Com o calor, ocorre a decomposição do peróxido orgânico, criando dois radicais primários, responsáveis pela abstração de uma molécula de hidrogênio da cadeia polimérica, criando o chamado macroradical polimérico ⁽⁹⁰⁾.

O mecanismo de iniciação dos peróxidos é dividido em duas etapas. Na primeira, a molécula do iniciador se decompõe formando dois radicais. Na segunda ocorre o ataque dos radicais sobre a cadeia polimérica.

A eficiência do iniciador pode variar com o tempo devido a problemas como por exemplo a hidrólise, presença de impurezas, recombinação dos radicais e abstração de hidrogênio de um outro radical.

Os peróxidos orgânicos são incorporados à massa polimérica antes ou durante o processamento e constituem uma fonte de radicais livres devido à decomposição térmica. A temperatura e a velocidade de decomposição dependem do tipo de peróxido empregado e devem ser compatíveis com a temperatura de processamento do polímero. Na figura 1 e seguintes é demonstrado um esquema de reação para a decomposição do peróxido de benzoíla, seu posterior ataque a cadeia polimérica e suas reações de desproporcionamento.

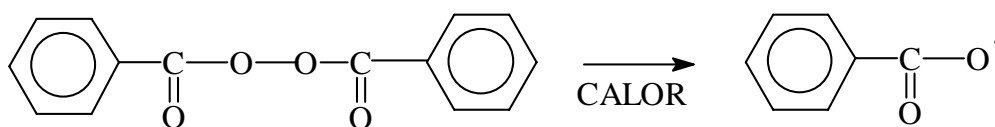


Figura 1: decomposição térmica do peróxido de benzoíla.

Os radicais livres formados a partir da decomposição dos agentes iniciadores são capazes de abstrair um elétron de uma ligação de hidrogênio da cadeia polimérica rompendo esta e dando origem a formação de um elétron livre no átomo de carbono atacado pelo agente iniciador decomposto.

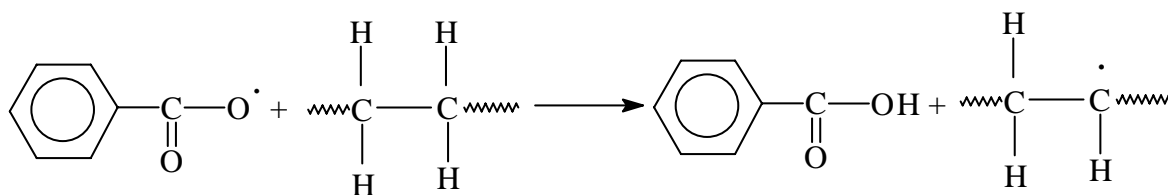


Figura 2: ataque do agente iniciador decompondo a cadeia polimérica, com a formação de um macro radical.

Este macro radical formado pode atacar uma partícula de carga, ou um agente de compatibilização presente, por exemplo, anidrido maleico, ou se combinar com outro radical e terminar a reação.

3.5. FATORIAL

Atualmente a possibilidade de obtenção de uma grande quantidade de dados numéricos tem crescido em todos os campos da ciência, incluindo a química analítica, devido ao desenvolvimento de novas técnicas e instrumentação que permitem uma resposta de forma mais rápida ⁽⁹¹⁾. Neste contexto, a aplicação de ferramentas estatísticas é de fundamental importância, principalmente para explorar e entender uma gama crescente de dados e informações originadas de um determinado sistema ⁽⁹²⁾.

O planejamento fatorial ⁽⁹³⁻⁹⁶⁾ é uma ferramenta estatística importante e simples, porém, pouco empregada ou explorada para a obtenção de compósitos poliméricos. A observação dos efeitos de variáveis e interações entre elas é de extrema importância para entender os processos que estão sendo monitorados em um determinado sistema. Quando é empregada uma otimização univariada, não é possível detectar interações entre as variáveis estudadas ⁽⁹⁶⁾.

Os métodos de otimização surgiram em função da necessidade de aprimoramento do desempenho dos mais diversos sistemas que ocorrem no cotidiano ⁽⁹⁷⁾. Literalmente, otimização corresponde a tornar algo "tão perfeito, efetivo ou funcional quanto possível". Desta forma, podemos definir otimização como sendo um processo baseado em instruções que permitam obter o melhor resultado a partir de uma dada situação ⁽⁹⁸⁾.

Cientificamente estas instruções são freqüentemente expressas através de métodos matemáticos que procuram maximizar ou minimizar alguma propriedade específica do sistema em estudo. É na escolha desta propriedade a ser otimizada e das condições de controle que se encontra grande parte das discussões sobre qual a melhor indicação para um desempenho ideal do sistema. Em diversas circunstâncias, esta propriedade a ser otimizada é denominada de função objetivo ou resposta.

A otimização pode ser dividida em estágios que são caracterizados por ^(91, 92):

a) definição da função objetivo (resposta). Pode ser um ou mais critérios a serem observados;

b) determinação dos fatores (variáveis) que apresentam influências significativas sobre a resposta que se deseja otimizar;

c) otimização propriamente dita, isto é, procurar a combinação dos valores dos fatores selecionados que resultem na melhor resposta (maximização ou minimização).

Um procedimento criterioso para a otimização de um sistema químico deve envolver as seguintes etapas^(91, 92):

a) Realização de experimentos de varredura para caracterizar as variáveis do sistema, usando um planejamento fatorial⁽⁹⁸⁾.

b) Localização da região ótima ou ideal usando o método simplex;

c) Certificação e/ou ajuste fino da região ótima, usando planejamento fatorial e/ou superfície de respostas, dependendo de quão apurados se desejam os resultados⁽⁹⁷⁾.

O planejamento fatorial tem sido muito aplicado em pesquisas básicas e tecnológicas⁽⁹⁸⁾ e é classificado como um método do tipo simultâneo, onde as variáveis de interesse que realmente apresentam influências significativas na resposta são avaliadas ao mesmo tempo^(94, 96).

Para realizar um planejamento fatorial, são escolhidas as variáveis a serem estudadas e são efetuados experimentos em diferentes valores destes fatores. A seguir são realizados experimentos para todas as combinações possíveis dos níveis selecionados^(98, 99).

A Tabela II exemplifica um planejamento fatorial onde são levadas em consideração 3 variáveis: temperatura e concentração, que são quantitativas, e a espécie de catalisador, que é uma variável qualitativa⁽⁹⁸⁾.

Tabela II: O Planejamento fatorial de três variáveis e dois níveis.

Variáveis		Níveis selecionados	
Temperatura (°C)	160	180	
Concentração(C) %	20	40	
Catalisador (K)	A	B	

Experimento	Combinações		
	T	C	K
1	160	20	A
2	180	20	A
3	160	40	A
4	180	40	A
5	160	20	B
6	180	20	B
7	160	40	B
8	180	40	B

De um modo geral, o planejamento fatorial pode ser representado por b^a , onde "a" é o número de fatores "b" é o número de níveis escolhidos. No exemplo mostrado na Tabela II, verifica-se que foram escolhidos dois diferentes níveis para os 3 fatores: temperatura, concentração e catalisador. Em função deste número de fatores e de níveis, este planejamento fatorial pode ser indicado como sendo 2^3 , o que já sugere que o número de experimentos diferentes a serem realizados é 8.

Em geral, os planejamentos fatoriais do tipo b^a são os mais comuns. Um dos aspectos favoráveis deste tipo de planejamento é a realização de poucos experimentos. Torna-se óbvio que com um número reduzido de níveis não é possível explorar de

maneira completa uma grande região no espaço das variáveis. Entretanto podemos observar tendências importantes para a realização de investigações posteriores.

Embora no exemplo da Tabela II, as 3 variáveis tenham sido estudadas com o mesmo número de níveis, pode-se ter planejamentos fatoriais em que seja interessante explorar uma ou mais variáveis com um número de níveis diferente das demais. Desta forma a representação do fatorial passa a ser, por exemplo, $2^1 \times 3^1 \times 5^1$, isto é, 2, 3 e 5 são níveis para as variáveis b_1 , b_2 e b_3 , respectivamente.

3.5.1. Realização de experimentos e estimativa do erro experimental

Alguns cuidados devem ser observados para que se possa obter o máximo de informação na realização do planejamento fatorial. Dentre estes encontram-se a necessidade de realizar repetições de alguns ensaios para que se possa estimar o erro experimental. As replicatas devem ser reproduções autênticas, amostrando adequadamente o espaço experimental no qual o planejamento fatorial foi desenvolvido. Outro cuidado a ser observado refere-se à realização dos experimentos. É importante que todos os ensaios e replicatas previstos no desenvolvimento do fatorial sejam realizados de forma aleatória. Estes cuidados visam evitar distorções estatísticas que possam comprometer a qualidade dos resultados obtidos e dos efeitos calculados para as variáveis estudadas.

Nos planejamentos experimentais onde as variáveis são exploradas em 2 níveis é comum codificá-los usando os sinais (+) e (-). A atribuição destes sinais aos níveis superiores ou inferiores é feita de forma arbitrária e não interfere na realização dos experimentos ou interpretação dos resultados, além de permitir esquematizar o planejamento na forma de matrizes de planejamento. A partir destas considerações, o exemplo anterior pode ser representado pela Tabela III, onde os resultados das medidas em duplicata e suas médias também são mostradas. A resposta seria, por exemplo, o rendimento de uma planta piloto industrial.

Tabela III: Matriz de Planejamento:

Variáveis				Nível baixo	Nível alto
Temperatura (°C)				160 (-)	180 (+)
Concentração(C) %				20 (-)	40 (+)
Catalisador (K)				A (-)	B (+)

Replicatas						
exp	T	C	K	Primeira	Segunda	Média
1	-	-	-	59	61	60
2	+	-	-	74	70	72
3	-	+	-	50	58	54
4	+	+	-	69	67	68
5	-	-	+	50	54	52
6	+	-	+	81	85	83
7	-	+	+	46	44	45
8	+	+	+	79	81	80

Esta codificação de variáveis, embora pareça desnecessária, é de grande ajuda quando se realizam os cálculos para determinar qual a influência das variáveis estudadas e das suas interações no sistema em estudo.

3.5.2. Cálculo dos efeitos principais e de interações

Os efeitos são definidos como "a mudança ocorrida na resposta quando se move do nível baixo (-) para o nível alto (+)" e podem ser classificadas em duas categorias: efeitos principais e efeitos de interação.

Tabela IV: Matriz de planejamento contendo os efeitos de interação.

Variáveis				Nível baixo				Nível alto		
Temperatura (°C)				160 (-)				180 (+)		
Concentração(C) %				20 (-)				40 (+)		
Catalisador (K)				A (-)				B (+)		

exp	T	C	K	Interações				Replicatas		Média
				TC	TK	CK	TCK	Prim	Seg	
1	-	-	-	+	+	+	-	59	61	60
2	+	-	-	-	-	+	+	74	70	72
3	-	+	-	-	+	-	+	50	58	54
4	+	+	-	+	-	-	-	69	67	68
5	-	-	+	+	-	-	+	50	54	52
6	+	-	+	-	+	-	-	81	85	83
7	-	+	+	-	-	+	-	46	44	45
8	+	+	+	+	+	+	+	79	81	80

Para o cálculo dos efeitos, além da codificação das variáveis utilizando os sinais (+) e (-), é necessário incluir mais 4 colunas na matriz de planejamento do exemplo citado (Tabela IV). O conteúdo destas quatro colunas representa o efeito de interação entre as variáveis e é obtido levando-se em consideração os sinais já atribuídos às variáveis envolvidas, como se fosse uma operação matemática de multiplicação. Para o caso do experimento na Tabela IV, a interação entre temperatura (-) e concentração (-), leva a um sinal (+), característico da interação entre T e C e representado como (TC). Todas as outras interações podem ser tratadas da mesma forma.

3.5.3. Cálculo dos efeitos principais

O efeito principal é calculado como a média dos efeitos individuais e permite definir qual o efeito médio da variável examinada sobre as condições das demais variáveis, usando a Tabela de Coeficientes em Contrastes (sinais (+) e (-) na Tabela IV). Matematicamente o efeito principal pode ser representado por:

$$\text{Efeito Principal} = 2 \left(\frac{\sum y^+ \pm \sum y^-}{b^a} \right) \quad (1)$$

Onde: y^+ corresponde à média dos efeitos individuais da medida, (+) e (-) corresponde ao nível alto e nível baixo e corresponde ao número total de experimentos do planejamento. Exemplo: Efeito da Temperatura, (T): Para o exemplo da Tabela III, temos:

$$\begin{aligned} \sum y^+ &= y_2 + y_4 + y_6 + y_8 = 72 + 68 + 83 + 80 = 303 \\ \sum y^- &= y_1 + y_3 + y_5 + y_7 = 60 + 54 + 52 + 45 = 211 \end{aligned} \quad (2)$$

Substituindo na equação:

$$(T) = \frac{2(303 - 211)}{8} = 23 \quad (3)$$

Uma outra maneira de se chegar ao mesmo resultado seria usar o esquema de cálculo mostrado na Tabela V, a seguir:

Tabela V: outra forma de calcular os efeitos.

Temperatura	Concentração	Catalisador
$y=(y_2-y_1)=72-60=12$	20	A
$y=(y_4-y_3)=68-54=14$	40	A
$y=(y_6-y_5)=83-52=31$	20	B
$y=(y_8-y_7)=80-45$	40	B
Total	92	

Efeito principal da temperatura = $92/4 = 23$

Observe que, neste outro procedimento, o efeito principal foi calculado através da diferença entre os ensaios para os dois níveis de temperatura, fixados a concentração e o catalisador. Este modo de calcular, embora não seja o mais prático, como o descrito pela fórmula, permite verificar exatamente o que acontece na mudança de níveis da variável estudada. O somatório dos efeitos individuais calculados é então dividido por 4, obtendo-se a média dos efeitos, correspondente ao efeito principal da temperatura.

3.5.4. Efeitos secundários de Interação (ou de 2ª ordem)

Considerando, por exemplo, as variáveis Temperatura e Concentração, podemos escrever, de modo análogo, que o efeito de interação entre estas duas variáveis, (TC), será dado por:

$$(TC) = \frac{(\sum y^{++} + \sum y^{--}) - \sum y^{-+} + \sum y^{+-}}{b^a} \quad (4)$$

Numericamente, para o exemplo dado na Tabela IV, temos que:

$$\begin{aligned}
\sum y^{++} &= y_4 + y_8 = 68 + 80 = 148 \\
\sum y^{--} &= y_1 + y_5 = 60 + 52 = 112 \\
\sum y^{+-} &= y_2 + y_6 = 72 + 83 = 155 \\
\sum y^{-+} &= y_3 + y_7 = 54 + 45 = 99 \quad (5)
\end{aligned}$$

Desta forma: $(TC) = 2[(148+112)-(155+99)]/2^3$. Isto significa que o efeito de interação é fornecido pela média da diferença entre as médias do efeito da temperatura em relação ao nível alto (+) e nível baixo (-) da concentração. Um esquema de cálculo alternativo para os experimentos descritos na Tabela IV seria:

$$\begin{aligned}
(+)\text{40} & \quad \frac{(y_4 - y_3) + (y_8 - y_7)}{2} = \frac{(68 - 54) + (80 - 45)}{2} = 24,5 \\
(-)\text{20} & \quad \frac{(y_2 - y_1) + (y_6 - y_5)}{2} = \frac{(72 - 60) + (83 - 52)}{2} = 21,5
\end{aligned} \quad (6)$$

$$\text{Diferença} = 24,5 - 21,5 = 3$$

$$\text{Efeito de interação TC} \Rightarrow \frac{\text{Diferença}}{2} = \frac{3,0}{2} = 1,5$$

3.5.5. Efeito Trifatorial (ou de 3ª ordem), (TCK)

Neste caso, a interação trifatorial Temperatura x Concentração x Catalisador, (TCK), pode ser definida como sendo:

$$(TCK) = \frac{2[(y^{+++} + y^{+-+} + y^{-++} + y^{+++}) - (y^{---} + y^{--+} + y^{+--} + y^{---})]}{b^a} \quad (7)$$

Numericamente teríamos para o exemplo da Tabela III:

$$(TCK) = \frac{2[(72 + 54 + 52 + 80) - (60 + 68 + 83 + 45)]}{2^3} = \frac{2(258 - 256)}{8} = 0,5 \quad (8)$$

Notar que o primeiro somatório entre parênteses corresponde à soma dos valores médios cujos produtos dos sinais indicativos dos níveis individuais resultam em um valor positivo para (TCK) e o segundo somatório dos termos entre parênteses correspondem aos valores cujos produtos dos sinais indicativos dos níveis individuais são negativos para (TCK).

Analogamente aos casos anteriores, uma outra maneira de se chegar ao mesmo resultado é considerar a metade da diferença entre as interações da (TK) para os dois níveis de concentração, (C).

Interação TK com nível de C alto(+):

$$\frac{(y_8 - y_7) - (y_4 - y_3)}{2} = \frac{(80 - 45) - (68 - 54)}{2} = 10,5 \quad (9)$$

Interação TK com nível de C alto (-):

$$\frac{(y_6 - y_5) - (y_2 - y_1)}{2} = \frac{(83 - 52) - (72 - 60)}{2} = 9,5 \quad (10)$$

$$Diferença \Rightarrow 10,5 - 9,5 = 1,0$$

$$Efeito de interação TCK = \frac{Diferença}{2} = \frac{1,0}{2} = 0,5$$

3.5.6. Cálculo do desvio padrão para os efeitos

Pode-se demonstrar que, para um fatorial do tipo 2^a , a estimativa da variância dos efeitos pode ser dada por:

$$S_e^2 = \frac{1}{n2^{a-2}} S^2 \quad (11)$$

onde: n corresponde ao número de replicatas de cada conjunto, a é o número de fatores e S^2 é a estimativa amostral da variância da população.

Assumindo-se que existem n replicatas para cada um dos 2^a experimentos do planejamento (no caso, 2^3), e se $y_{i1}, y_{i2}, y_{i3}, \dots, y_{in}$ são observações do i-ésimo experimento, pode-se então dizer que:

$$S_i^2 = \frac{1}{(n-1)} \sum_{j=1}^n \left(y_{ij} - \bar{y}_i \right)^2 \quad (12)$$

é uma estimativa da variância para o i-ésimo experimento, onde $i=1,2,3,\dots, 2^a$ e \bar{y}_i a respectiva média. Combinando-se as estimativas dos experimentos, tem-se a estimativa da variância total:

$$S^2 = \frac{1}{2^a(n-1)} \sum_{i=1}^{2^a} \sum_{j=1}^n \left(y_{ij} - \bar{y}_i \right)^2 \quad (13)$$

Considerando-se então que S^2 é uma boa estimativa da variância populacional σ^2 , pode-se escrever que:

$$S_e = \pm \sqrt{\frac{1}{n2^{(a-2)}} S^2} \quad (14)$$

Para o exemplo mostrado na Tabela III, temos $n=2$ (duas replicatas) e $a=3$ (três fatores), e o valor de S^2 será dado por:

$$S^2 = \frac{1}{2^a(n-1)} \left\{ \left[\left(y_{11} - \bar{y}_1 \right)^2 + \left(y_{12} - \bar{y}_1 \right)^2 \right] + \left[\left(y_{21} - \bar{y}_2 \right)^2 + \left(y_{22} - \bar{y}_2 \right)^2 \right] + \dots + \left[\left(y_{81} - \bar{y}_8 \right)^2 + \left(y_{82} - \bar{y}_8 \right)^2 \right] \right\} \quad (15)$$

$$S^2 = \frac{1}{2^3(2-1)} \left\{ \left[(59-60)^2 + (61-60)^2 \right] + \left[(74-72)^2 + (70-72)^2 \right] + \dots + \left[(79-80)^2 + (81-80)^2 \right] \right\} \quad (16)$$

Efetutando-se o somatório, $S^2=(1/8)64=8$ de modo que:

$$S_e = \pm \sqrt{\frac{1}{2 \times 2^{(3-2)}} 8} = 1,41 \quad (17)$$

3.5.7. Interpretação dos efeitos do fatorial

A interpretação do resultado pode ser facilitada com o auxílio da Figura 3, na qual estão representadas graficamente as respostas obtidas para os experimentos realizados como função das variáveis estudadas. Este tipo de representação é bastante utilizada e tem como objetivo fornecer uma visão global de como as variáveis otimizadas atuam sobre a resposta do sistema químico em estudo.

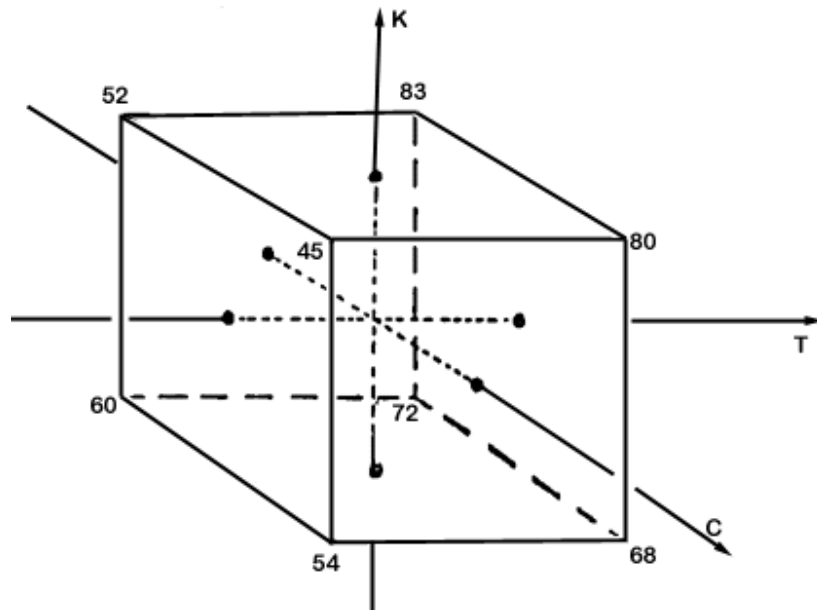


Figura 3: representação do exemplo utilizado, para um fatorial 2^3 .

Analisando os valores dos efeitos (principal e de interação) e considerando-se o desvio padrão destes efeitos, pode-se concluir basicamente que:

1. As informações obtidas pelo cálculo dos efeitos principais indicam que a temperatura tem um efeito positivo marcante (+23) e que a concentração tem um efeito sensível mas oposto (-5).
2. Pelos cálculos dos efeitos secundários nota-se que os efeitos da temperatura e do catalisador não podem ser interpretados separadamente, em razão do grande valor de interação entre eles (+10). Os outros efeitos de interação são desprezíveis.

Assim, esta análise sugere que o melhor rendimento deveria ser obtido com o catalisador B, temperatura mais elevada e concentração mais baixa.

A partir deste exemplo percebe-se que o planejamento fatorial não determina valores ótimos em uma única etapa, porém este procedimento indica satisfatoriamente o caminho a ser tomado para que se possa atingir o objetivo proposto.

3.6. ENSAIOS MECÂNICOS

As propriedades mecânicas dos materiais podem ser caracterizadas pela maneira que os materiais respondem a solicitações externas, tais como esforços de tração ou compressão ou flexão, etc, a que o material está sujeito ⁽⁴³⁾. Existem muitos tipos de ensaios que podem ser utilizados para avaliar as propriedades mecânicas, e estes podem ser enquadrados em grupos conforme o que se deseja avaliar, tais como ⁽⁴²⁾:

- ensaios estáticos ou dinâmicos;
- ensaios curtos ou longos;
- destrutivos ou não;

Grande parte dos ensaios mecânicos podem ser quantificados pela avaliação de curvas de tensão *versus* deformação, as propriedades mecânicas obtidas a partir de ensaios do tipo tensão-deformação, onde a amostra é submetida à tensão, cisalhamento, torção, compressão ou flexão. A tensão nominal é a razão da força aplicada pela área inicial da seção transversal da amostra, enquanto que a deformação é a razão entre as dimensões físicas finais da amostra após a aplicação de uma força e as dimensões originais. ⁽¹¹⁾ A deformação pode ser elástica ou plástica. A deformação elástica é reversível, desaparecendo quando a tensão é removida e é praticamente proporcional à tensão aplicada. O módulo de elasticidade ou módulo de Young é a razão entre a tensão aplicada e a deformação elástica resultante. Esse parâmetro relaciona-se a rigidez do material, quanto mais rígido o material analisado é, mais alto será seu módulo de Young. A deformação plástica é uma deformação permanente provocada por tensões que ultrapassam o limite de elasticidade. A deformação plástica é o resultado de um deslocamento permanente das moléculas que constituem o material e, portanto difere da deformação elástica, na qual às moléculas mantêm suas posições relativas. Materiais ditos rígidos não apresentam deformação plástica de ruptura. Um material dúctil tem um limite elástico além do qual ocorre a deformação

permanente. A capacidade de o material resistir à deformação plástica é medida pela tensão de escoamento, que é determinada pela relação entre a força que inicia a deformação permanente e a área da seção transversal da amostra. O limite de resistência à tração de um material é a razão entre a força máxima suportada por este e a área da seção reta inicial. A tenacidade é a medida da energia necessária para romper o material. Difere do limite de resistência a tração, o qual é uma medida da tensão necessária para romper o material. A tenacidade está relacionada à área sob a curva de tensão-deformação ⁽¹¹⁾. A tensão pode ser aplicada continuamente ou periodicamente a diferentes taxas para diferentes testes. Os comportamentos característicos de tensão-deformação, fluência, relaxação de tensão, ou impacto são muito importantes na determinação da aplicação e limitação dos materiais poliméricos⁽¹¹⁾.

3.7. PROCESSAMENTO DAS MISTURAS

O processamento preliminar do material em câmara de mistura acoplada a um reômetro de torque é capaz de fornecer um indicativo das condições iniciais a serem utilizadas no processo de extrusão, o que permite a sua otimização. Além disso, trata-se de um método vantajoso, uma vez que fornece respostas imediatas com volume menor de amostra quando comparado com o processamento em extrusora ⁽⁹⁹⁾.

Curvas de torque e de temperatura em função do tempo de mistura são registradas ao longo de cada processamento, a fim de avaliar-se o comportamento de cisalhamento do material. A área sob as curvas de torque podem ser relacionadas à energia absorvida pelo material durante o processamento ⁽¹⁰⁰⁾. O torque medido está relacionado à viscosidade do material durante o processamento, ou seja, corresponde à resistência do material ao fluxo ⁽¹⁰¹⁾.

Normalmente uma câmara de mistura ou um misturador de laboratório, apresenta um volume interno de 70 a 100 cm³, dependendo do rotor utilizado, para fusão e homogeneização de polímeros. Este tipo de equipamento normalmente pode ser equipado com medidor do sinal de torque para aplicações de controle de qualidade

ou obtenção de informações sobre as características do processo de mistura. Permite a comparação entre diferentes amostras sob as mesmas condições de teste, ou comparação do comportamento do material em diferentes condições de teste. Para testes de controle de qualidade, comportamento de fusão e estabilidade, comportamento de cura ou “crosslinking” de polímeros, etc. Os resultados das análises podem ser enviados para um PC para posterior avaliação⁽¹⁰²⁾.

Uma boa mistura é conseguida pela perfeita homogeneização dos componentes adicionados, e isso é influenciado pelas características físico químicas destes. Além do formato das partículas, o tamanho, a densidade, carga estática e higroscopicidade, podem aumentar ou diminuir o grau de dificuldade de se obter uma mistura uniforme.⁽¹⁰³⁾

O processo de mistura se inicia quando os componentes são adicionados na câmara de mistura, esta adição pode ser manual, ou através de roscas dosadoras, que por sua vez abastecem a câmara. A maior ou menor qualidade e precisão da pesagem, dão a certeza que os níveis de balanceamento do produto estão corretos. A garantia de qualidade se completa com a correta ordem de adição e determinação das características do correto dimensionamento das roscas dosadoras - baseado em detalhes como velocidade, taxa de cisalhamento, volume de preenchimento da câmara.

3.7.1. Etapas do processo⁽¹⁰²⁾

3.7.1.1. Mistura anterior ao processamento

Na verdade, a utilização de Misturadores não passa de um "artifício", largamente utilizado neste tipo de ensaio para que os materiais possam ser colocados todos juntos na câmara de mistura, com isso facilitando a homogeneização e até permitindo um tempo menor de processamento do compósito, quando comparado a adição individual de cada material que formará o compósito. As misturas podem ser realizadas de duas maneiras: A primeira uma mistura manual de todos os componentes do compósito permitindo uma pré homogeneização do material antes do processamento, e o segundo

caso é com a utilização de equipamentos conhecidos como misturadores, que fazem a mistura dos componentes com maior eficiência que o método manual.

Existem diversos tipos de Misturadores que podem ser do tipo, Horizontal de Dupla Helicóide, seguido dos Verticais e em menor escala, os Misturadores de Pás, em "V" ou "Y". Alguns fatores devem ser considerados antes de se optar pelo tipo e capacidade de um misturador:

- Requisitos de capacidade e produção;
- Densidade dos componentes a serem misturados
- Adição de Líquidos:
- Restrições de localização e espaço;
- O grau de limpeza e pureza exigido;
- Critérios de desempenho;

3.7.1.2. Processamento do compósito

Nesta etapa ocorre a mistura e homogeneização do compósito, ou seja, a mistura da matriz com a carga e demais componentes adicionados. Nos primeiros momentos do processamento ocorrem grandes variações de torque, devido ao material estar sendo aquecido e preenchendo todo o volume livre da câmara de mistura. Após estes primeiros momentos o torque começa a se estabilizar, pois o material atinge a temperatura da câmara e o polímero que é utilizado como matriz funde, prosseguindo com o processo de mistura.

Na etapa seguinte o torque do compósito estabiliza-se e podem ser observados três comportamentos diversos, que são os seguintes:

- A redução do valor do torque com a continuidade do processamento;
- O valor do torque é mantido com o tempo;
- Ou este valor aumenta conforme transcorre o tempo de processamento.

Cada uma destas condições pode ser atribuída a um tipo de processo que a matriz polimérica sofre durante o processamento. Se o valor do torque se reduz com o tempo estão ocorrendo mais quebras de cadeias do que reações de reticulação entre estas ou que estão ocorrendo apenas quebras de cadeia. Com a redução do peso molecular do polímero o torque tende a baixar e qualitativamente pode-se afirmar que quanto maior a queda mais quebras de cadeia estão ocorrendo.

Quando o valor do torque é mantido ou as quebras de cadeia e reações de reticulação são da mesma ordem ou não ocorrem ligações de quebra de cadeia.

Quando o valor do torque se eleva significa que ocorrem reações de reticulação na matriz polimérica, ou podem ocorrer quebras, mas estas são compensadas por um maior número de reações de reticulação.

4. EXPERIMENTAL

4.1. MATERIAIS

Para este trabalho foram utilizados dois polímeros diferentes como matriz para os compósitos estudados. O primeiro polímero foi o polipropileno (PP), sendo que este foi ainda subdividido em dois tipos em função da taxa de fluidez (TF). Um dos polipropilenos apresenta TF = 3,5 g/10min e o outro IF = 10,0 g/10min, medidos a 230°C e com peso de 2,16Kg. O segundo polímero utilizado foi o polietileno linear de alta densidade (PEAD), sendo também subdividido em dois tipos, também com variação na taxa de fluidez. Um deles apresenta TF = 1,0 g/10min e o outro TF = 7,0 g/10min, medido na temperatura de 190°C com a utilização de um peso de 2,16Kg, sendo a escolha dos PPs e dos PEADs realizada em função do uso do mesmo sistema catalítico na produção dos PPs e PEADs, resultando PPs com propriedades como cristalinidade, densidade, distribuição de peso molecular muito similares; o mesmo ocorrendo para os dois PEADs. Os polímeros utilizados neste trabalho foram fornecidos pela Braskem.

O xisto retortado (XR), com granulometria de 500 mesh (25 μm), foi fornecido já classificado pela Petrobrás. O Xisto retortado queimado (XRQ) foi obtido a partir do xisto retortado por um processo de queima em forno mufla a 500°C por 4 horas.

O carbonato de cálcio (CaCO_3), anidrido maleico e peróxido de benzoíla, foram fornecidos pela Carlo Erba O carbonato de cálcio também apresenta uma granulometria de 500 mesh (25 μm), e todos foram utilizados como recebido.

A argila utilizada neste trabalho é a montmorilonita modificada com um sal de amônio quaternário (cloisite 10A), apresentando um diâmetro médio de 980 mesh (12,5 μm) e foi fornecida por Southern Clay Products, Inc.

A farinha de madeira foi fornecida pela Madebras Ltda, com uma granulometria de 100 mesh (150 μm).

4.2. PREPARAÇÃO DOS COMPÓSITOS

Os compósitos PEAD/carga, independente do tipo de carga utilizada (XR, XRQ, CaCO₃, argila ou farinha de madeira) foram preparados em um misturador Haake Rheomix 600 a 160°C. A velocidade dos rotores foi fixada em 20 rpm e o tempo de mistura foi de 10 minutos. Foram preparados compósitos com percentuais de carga variando entre 1 a 40 %, e usando os dois tipos de PEAD. O mesmo procedimento foi adotado quando foram preparados os compósitos de PP/carga, com uma diferença, a temperatura utilizada foi de 180°C, para melhorar a processabilidade do PP, já que o fabricante do polímero recomenda temperaturas mais altas para o PP, quando este é comparado com o PEAD.

A argila não dispersou nos compósitos quando estes foram submetidos ao cisalhamento mais baixo (20 rpm), por isso foi realizada uma série de experimentos para avaliar melhor o grau de dispersão da argila nos compósitos finais, através do aumento do cisalhamento que o compósito sofre durante sua preparação. Este aumento foi conseguido através do aumento da velocidade de giro dos rotores da câmara de mistura, que passou de 20 para 40 rpm, mantendo-se as outras condições constantes.

Para a segunda parte do trabalho foram selecionados apenas alguns dos compósitos trabalhados na primeira etapa. Compósitos que utilizam matriz de PP com TF = 3,5 g/10min com as cargas farinha de madeira, xisto retornado e xisto retornado queimado. Para compósitos com matriz de PEAD foi escolhida a matriz com a taxa de fluidez mais baixa (1,0 g/10min) e as mesmas cargas utilizadas nos compósitos de PP. Nesta segunda parte os compósitos escolhidos foram submetidos a um planejamento fatorial em dois níveis, com três variáveis, que são as seguintes:

- Percentual de peróxido de benzoíla (PB), variando entre 0,05 e 0,1 %.
- Percentual de anidrido maleico (AM), variando entre 0,5 e 1,0 %.
- Tempo de secagem da amostra (TS), variando entre 3 e 6 horas, a 100°C.

Os compósitos obtidos nesta etapa utilizaram as seguintes condições de utilização da câmara de mistura: velocidade 20 rpm, tempo de mistura 10 minutos, temperatura 160°C para compósitos que utilizem PEAD como matriz e 180°C para compósitos que utilizam PP como matriz. Além disso, nessa etapa do trabalho foram selecionados os compósitos com 20% de carga em sua composição, como base para a otimização. Nesta etapa estava se procurando melhorar a tensão máxima de tração dos compósitos submetidos ao planejamento fatorial.

4.3. TÉCNICAS ANALÍTICAS UTILIZADAS NA CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

4.3.1. Propriedades mecânicas dos compósitos ^(41, 42)

As propriedades mecânicas correspondem a todas as propriedades que determinam a resposta dos materiais às influências mecânicas externas, estas são manifestadas pela capacidade dos materiais submetidos a ensaios sofrerem deformações ou se romperem.

Os ensaios que avaliam as características de um material normalmente utilizam as relações entre tensão e deformação no material ensaiado. Entretanto estes ensaios não são suficientes para descreverem totalmente as características do material em nível molecular. Na verdade, sua dependência diz respeito predominantemente às características supramoleculares do polímero, tais como massa molar e sua distribuição, morfologia (e a história térmica a ela associada), etc.

Os ensaios mecânicos realizados neste trabalho foram realizados em uma máquina de ensaios EMIC DL-5000/1000 a uma velocidade de 50 mm por minuto com a utilização de uma célula de carga de 500 N. Estes foram realizados a temperatura ambiente, conforme ASTM D882-83, adaptada, pois não se utilizou a taxa de resfriamento de 15°C por minuto. Todos os corpos de prova foram feitos através de prensagem a 160°C (matriz PEAD) ou 180°C (matriz PP), com resfriamento controlado

(a uma taxa de 10°C por minuto, controlada pelo equipamento) e cortados de maneira a resultar um corpo de prova com as seguintes dimensões de ensaio: 80 mm de comprimento, 10 mm de largura e a espessura variando entre 0,25 e 0,35 mm, determinada pelas condições de prensagem. Em todos os ensaios de tensão *versus* deformação foram utilizados sete corpos de prova.

4.3.2. Taxa de fluidez dos compósitos ⁽¹⁰⁴⁾

A taxa de fluidez é uma técnica largamente empregada industrialmente, pois ele nos dá uma avaliação simplificada das características de escoamento do polímero com o qual se está trabalhando, permitindo em alguns casos uma avaliação de peso molecular do material. Dos resultados obtidos da taxa de fluidez não se pode obter uma relação linear com a viscosidade, mas uma relação qualitativa pode ser assim estabelecida: quanto mais alto a taxa de fluidez do material, menos viscoso ele é, e mais fácil é a sua processabilidade ⁽⁴³⁾. A taxa de fluidez é medida em unidades de massa que passam por uma matriz (capilar) durante o tempo de 10 minutos. Para a avaliação dos resultados da taxa de fluidez estes ensaios foram realizados três vezes com cada amostra.

A taxa de fluidez dos compósitos contendo PEAD como matriz foi medida utilizando uma adaptação da norma ASTM D1238-95 (não se esperou sete minutos para começar o ensaio e sim dois minutos), sendo a temperatura de 190°C e o peso de 2,16 Kg. Um procedimento similar foi utilizado para os compósitos contendo PP como matriz, mas com a diferença na temperatura de determinação da taxa de fluidez, que neste caso foi de 230°C.

4.3.3. Calorimetria exploratória diferencial (CED)⁽³⁾

A calorimetria exploratória diferencial é uma técnica na qual a diferença de fluxo de calor entre a amostra e a referência é monitorada em função do tempo ou da

temperatura, enquanto a temperatura média da amostra, em atmosfera específica, é controlada.

Medidas no CED correlacionam o fluxo de calor com transições em materiais proporcionando informações qualitativas e quantitativas sobre variações químicas ou físicas associadas a processos exotérmicos, endotérmicos e a capacidade calorífica (105-110).

O CED por fluxo de calor utiliza um único forno, onde a amostra e a referência são aquecidas e a diferença de temperatura, devido aos processos ocorridos na amostra, é medida por termopares. A diferença de temperatura é proporcional à variação no fluxo de calor.

No CED por fluxo de calor, os termopares são ligados à base do forno, onde se localizam a amostra e a referência, uma segunda série de termopares mede a temperatura do forno e da placa condutora de calor. Durante um processo térmico, calor é absorvido ou liberado pela amostra, alterando o fluxo de calor através do disco termoeletrico. A variação da temperatura entre a amostra e a referência causa um aumento na diferença de temperatura a ser medida entre o forno e o disco termoeletrico. (105-108)

Como no CED as medidas são relativas, a calibração do instrumento é essencial para a obtenção de dados quantitativos. A calibração é necessária para a medida da temperatura (T), para a amplitude do sinal, e expressa a diferença da temperatura (ΔT), ou como fluxo de calor dQ/dt . Para a obtenção de resultados precisos, o aparelho deve ser calibrado periodicamente ou quando houver a variação de algum dos seguintes fatores.

Variação da taxa de aquecimento.

Troca do gás de purga.

Utilização de diferentes acessórios de resfriamento.

Variação da pressão (em experimentos com pressão controlada).

O uso do CED apresenta uma série de vantagens em relação a outras técnicas, fator este que tem contribuído para sua grande utilização. Entre as vantagens estão: menor tempo de análise, fácil preparação das amostras, a aplicabilidade para sólidos e líquidos e a ampla faixa de temperatura que os experimentos podem ser realizados.

As curvas de CED foram realizadas em um aparelho Polymer Laboratories DSC, sob atmosfera de N₂. As amostras foram pesadas, cerca de 10 mg, aquecidas de 40 a 150°C e resfriadas até 40°C a uma taxa de 10°C/min e novamente aquecida à taxa de 10°C/min para determinar a temperatura de fusão. A temperatura de fusão considerada como T_m foi a do segundo ciclo de aquecimento. As amostras utilizadas para esta análise foram obtidas diretamente da extrusão das mesmas sem que se realizasse nenhuma outra operação além do corte para se atingir a massa desejada. As condições de análise foram idênticas para todas as amostras.

4.3.4. TGA dos compósitos

Em termogravimetria (TG) a análise da massa da amostra em uma atmosfera controlada é medida como uma função de temperatura ou de tempo. A TG pode ser usada para monitorar qualquer reação que envolve uma fase de gás como a oxidação ou desidratação. O tamanho da amostra varia de uns poucos mg a 10 mg dependendo do equipamento usado. Os estudos podem ser realizados a temperaturas de até 1550 C. Este método é útil para determinar a pureza e a água na amostra, os conteúdos de carboneto e orgânicos e para o estudo das reações de decomposição⁽¹¹¹⁻¹¹³⁾.

O termograma traça o peso versus a temperatura ou o tempo, gerando assim informação sobre a estabilidade térmica da amostra, velocidades de reação e composição.

Os instrumentos de Termogravimetria consistem em uma balança analítica sensível, um forno, um sistema de gás de purga e um sistema de manejo de dados. Um variado número de termobalanças oferece informação quantitativa sobre as amostras em uma faixa de massa de entre 1 mg e 100 g⁽¹¹³⁾. A balança mais comum tem uma faixa de 5 à 20 mg. Se bem a amostra deve estar colocada dentro do forno, o resto da

balança deve estar termicamente isolado do forno. Coloca-se a amostra no recipiente sobre um fecho de quartzo. Qualquer mudança no peso da amostra causa um desvio do feixe, o qual é registrado por um dos fotodiodos.

Por intermédio desta técnica, podem-se medir as modificações sofridas por uma amostra ao decompor-se em ambientes com atmosfera variável como atmosferas de O₂ ou N₂, ar atmosférico, etc. As análises de TGA foram realizadas em um aparelho TGA Q50, da DP e as condições são: de 30°C até 1000°C com uma taxa de aquecimento de 20°C/minuto.

4.3.5. Microscopia eletrônica de varredura

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) se tornou um instrumento imprescindível nas mais diversas áreas: eletrônica, geologia, ciência e engenharia dos materiais, ciências da vida, etc. Em particular, o desenvolvimento de novos materiais tem exigido um número de informações bastante detalhado das características microestruturais que só é possível de ser observado no MEV. Podemos afirmar que onde haja um grupo de desenvolvimento de materiais, há a necessidade de um MEV para as observações microestruturais.

Durante a fase de produção ou análise de materiais, quase sempre se torna necessário analisar a sua microestrutura. Esta análise microestrutural é muito importante, pois permite:

- entender as correlações microestrutura - defeitos - propriedades;
- prever as propriedades do material quando estas correlações são estabelecidas.

As técnicas mais utilizadas para este tipo de análise são a Microscopia Ótica e Eletrônica. No caso da microscopia ótica, o contraste da imagem é resultado da diferença de reflectividade da luz nas diversas regiões da microestrutura, uma vez que o sistema é constituído basicamente pela fonte de iluminação e do sistema de lentes.

Para materiais que são opacos a luz visível, como é o caso dos metais, da maioria dos cerâmicos e polímeros, somente a superfície pode ser observada e a mesma precisa ser cuidadosamente preparada de maneira a revelar os detalhes da microestrutura ^(114, 115).

A microscopia eletrônica de varredura se apresenta como a técnica mais adequada, pois permite alcançar aumentos muito superiores ao da microscopia ótica. Dependendo do material pode atingir até 500.000^(115, 116) vezes, mas para a análise de materiais normalmente o aumento é da ordem de 10.000 vezes ^(116, 119).

As amostras destinadas à observação no microscópio eletrônico foram preparadas através da imersão dos compósitos selecionados em nitrogênio líquido, para que se possa realizar a fratura criogênica do material. Foram usados pedaços de compósitos que geraram uma área de observação de 0,5 cm². As amostras foram coladas com esmalte grafitado, e posteriormente metalizadas com ouro. As análises foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura JEOL, modelo JSM 5800, com tensão de aceleração de 20 KV.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O trabalho pode ser dividido em duas partes: a primeira onde são avaliados todos os compósitos formados pela combinação de PEAD com as cargas (argila, farinha de madeira, carbonato de cálcio, xisto retornado e xisto retornado queimado) nos percentuais 1, 5, 10, 20, 30 e 40 %. O mesmo sendo realizado para compósitos que utilizam PP como matriz. Na segunda parte do trabalho serão escolhidos compósitos que apresentaram os melhores resultados de todas as propriedades avaliadas, tensão máxima de tração, processamento, taxa de fluidez e dispersão na matriz polimérica.

Nesta primeira parte do trabalho são mostradas as análises realizadas em todos os compósitos, tais como taxa de fluidez e microscopia eletrônica de varredura. O trabalho é apresentado desta maneira, por que isto facilita a discussão sobre o que ocorre nos compósitos depois de processados, permitindo a discussão dos resultados já se tendo observado as características destes após o processamento.

Também é feita uma análise de termogravimetria das cargas baseadas em xisto, para poder se observar quanto é perdido de fase orgânica durante o processo de queima da partícula para a obtenção do xisto retornado queimado.

5.1. Análise de TGA

Nesta seção é feita uma análise dos dados obtidos das curvas de TGA para as cargas xisto retornado (XR) e xisto retornado queimado, para tentar determinar o quanto da fase orgânica presente no xisto retornado é perdida quando este sofre um novo processo de queima em um forno mufla a 500°C por 4 horas.

A seguir é mostrada, na figura 4, a curva de TGA para uma amostra de xisto retornado, onde podem ser vistas várias perdas de massa referentes a decomposição da fase orgânica presente nesta carga.

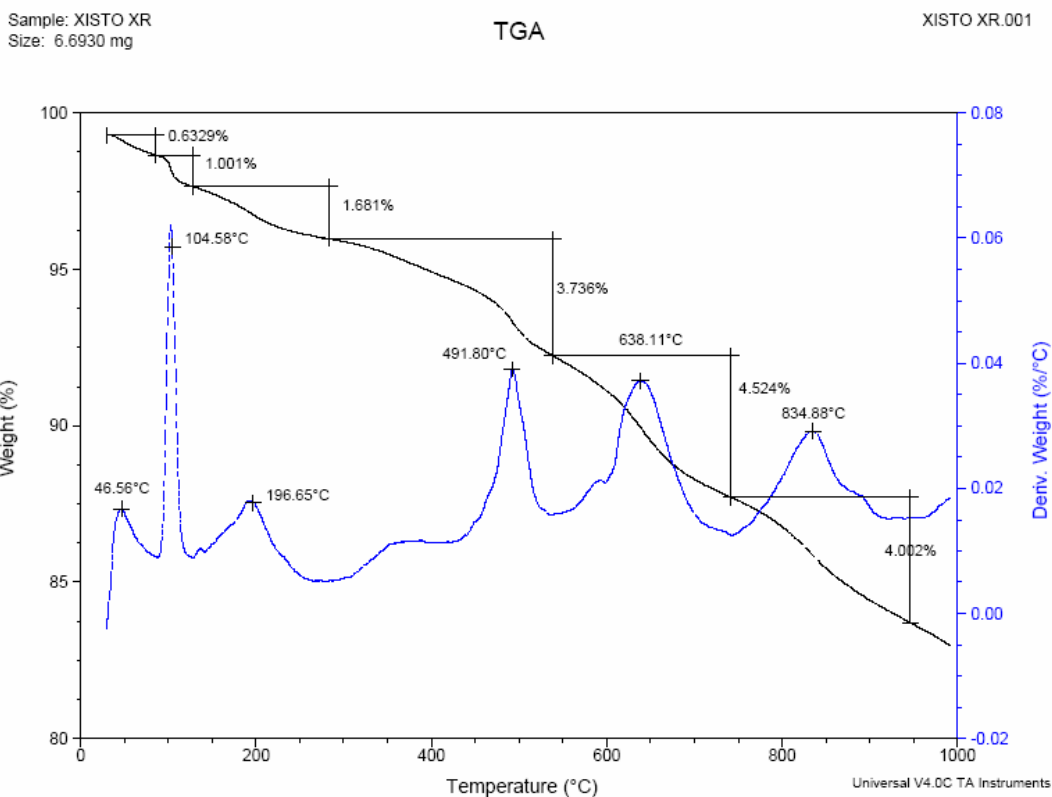


Figura 4: Gráfico da análise de TGA para uma amostra de xisto retortado, começando em 30°C e indo até 1000°C, com uma taxa de aquecimento de 20°C por minuto.

Analisando-se o gráfico acima e admitindo como um ponto de referência a temperatura de 700°C, onde arbitramos que toda a fase orgânica disponível presente no xisto retortado foi consumida pela queima, podemos ver que ocorreu uma perda em torno de 13% da massa inicial, nos indicando que está é a quantidade mássica de fase orgânica presente no xisto retortado.

Já quando analisamos o TGA para o xisto retortado queimado (Figura 5), podemos ver que ocorre uma perda de massa menor quando comparado com o xisto retortado. A perda de massa, na mesma temperatura, para o xisto retortado queimado fica em torno de 7 %, nos indicando que o xisto retortado apresenta mesmo uma maior quantidade de resíduo orgânico em sua composição.

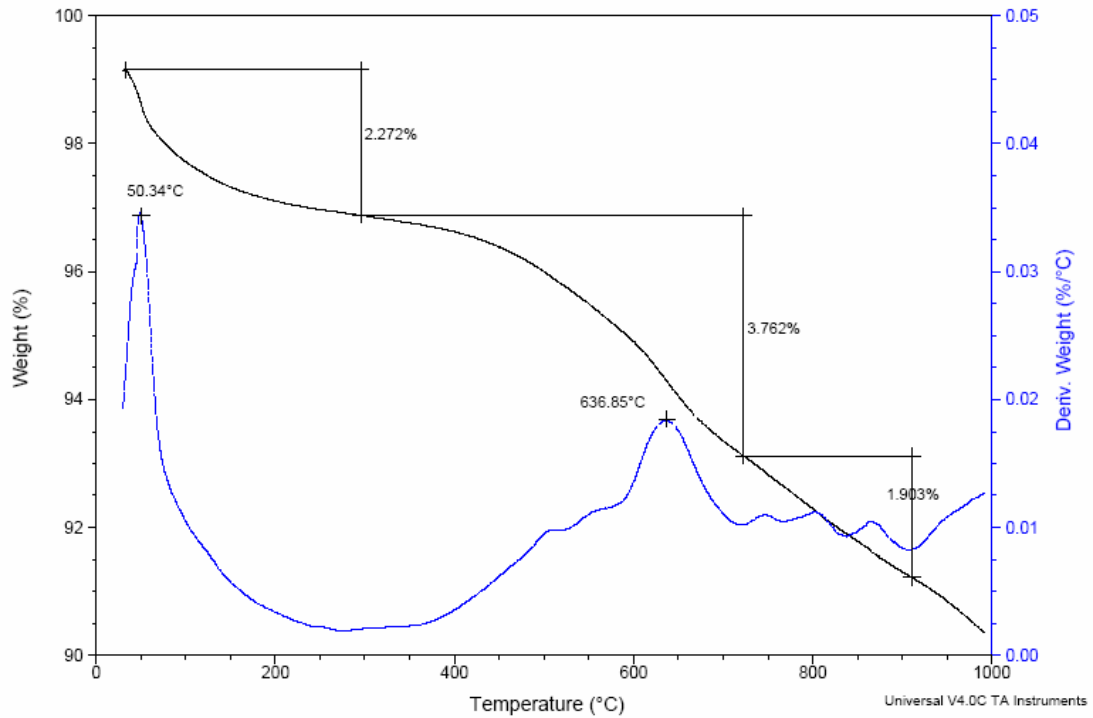


Figura 5: Gráfico da análise de TGA para uma amostra de xisto retornado queimado, começando em 30°C e indo até 1000°C, com uma taxa de aquecimento de 20°C por minuto.

Nas duas cargas a maior parte do material presente deve ser algum tipo de material inorgânico que é termicamente estável até a temperatura de 1000°C.

5.2. TAXA DE FLUIDEZ

Nesta etapa do trabalho realizaram-se os ensaios de determinação da taxa de fluidez de todos os compósitos obtidos nas etapas anteriores.

Observando-se em primeiro lugar os compósitos que utilizam como matriz o PP, foi possível constatar que ocorreu uma queda do valor da taxa de fluidez do compósito conforme se aumenta o percentual de carga deste, (ver Tabela VI) independente do TF da matriz polimérica do compósito. Os compósitos que utilizam em sua matriz PP com

TF = 3,5 g/10min sofrem uma queda percentual maior nos valores do TF, quando se aumenta o percentual de carga no compósito, quando comparados com os compósitos que utilizam a matriz com PP de TF = 10 g/10min. Os compósitos que contém farinha de madeira, na sua composição, são os que sofrem a maior redução nos valores de TF.

Tabela VI: Resultados dos ensaios para determinação de taxa de fluidez (TF) para o PP puro e os compósitos onde este foi utilizado como matriz.

% PP	% carga	Farinha de madeira*	Argila*	CaCO ₃ *	Xisto Retortado*	Xisto retortado queimado*
**100	0	3,8 ± 0,3	3,8 ± 0,3	3,8 ± 0,3	3,8 ± 0,3	3,8 ± 0,3
**99	01	3,4 ± 0,4	3,7 ± 0,5	3,8 ± 0,4	3,5 ± 0,4	3,6 ± 0,4
**95	05	3,0 ± 0,5	3,3 ± 0,4	3,6 ± 0,3	3,2 ± 0,1	3,3 ± 0,4
**90	10	2,7 ± 0,3	3,1 ± 0,2	3,3 ± 0,1	3,0 ± 0,1	2,9 ± 0,3
**80	20	2,3 ± 0,4	2,8 ± 0,3	3,1 ± 0,2	2,6 ± 0,2	2,7 ± 0,4
**70	30	1,9 ± 0,4	2,6 ± 0,4	2,7 ± 0,1	2,6 ± 0,2	2,3 ± 0,3
**60	40	1,6 ± 0,3	2,2 ± 0,3	2,2 ± 0,2	2,0 ± 0,1	1,9 ± 0,4
***100	0	10,7 ± 0,5	10,7 ± 0,5	10,7 ± 0,5	10,7 ± 0,5	10,7 ± 0,5
***99	01	10,2 ± 0,8	10,6 ± 0,5	10,6 ± 0,6	10,3 ± 0,6	10,4 ± 0,4
***95	05	9,1 ± 0,4	9,8 ± 0,4	10,1 ± 0,6	9,8 ± 0,2	10,0 ± 0,3
***90	10	8,2 ± 0,5	9,3 ± 0,3	9,5 ± 0,2	9,2 ± 0,3	9,1 ± 0,4
***80	20	7,4 ± 0,4	8,5 ± 0,4	8,8 ± 0,1	8,3 ± 0,2	8,3 ± 0,5
***70	30	6,2 ± 0,6	7,5 ± 0,3	7,5 ± 0,1	7,2 ± 0,2	7,1 ± 0,2
***60	40	5,5 ± 0,4	6,8 ± 0,3	6,9 ± 0,1	6,4 ± 0,2	6,5 ± 0,3

*A unidade de taxa de fluidez é g/10min.

**Matriz de PP com taxa de fluidez 3,5 g/10min (190°C/2,16Kg), valor anterior ao processamento do compósito.

***Matriz de PP com taxa de fluidez 10,0 g/10min (190°C/2,16Kg) valor anterior ao processamento do compósito.

Os mesmos dados que constam na Tabela VI podem ser visualizados de uma maneira mais adequada através da plotagem dos valores das taxas de fluidez dos compósitos *versus* percentual de PP no compósito. Na figura 6 foram plotados os dados dos compósitos onde o TF da matriz é 3,5 g/10min e na figura 7 os compósitos com a matriz de TF=10 g/10min, para todos os percentuais e todas as cargas utilizadas neste estudo.

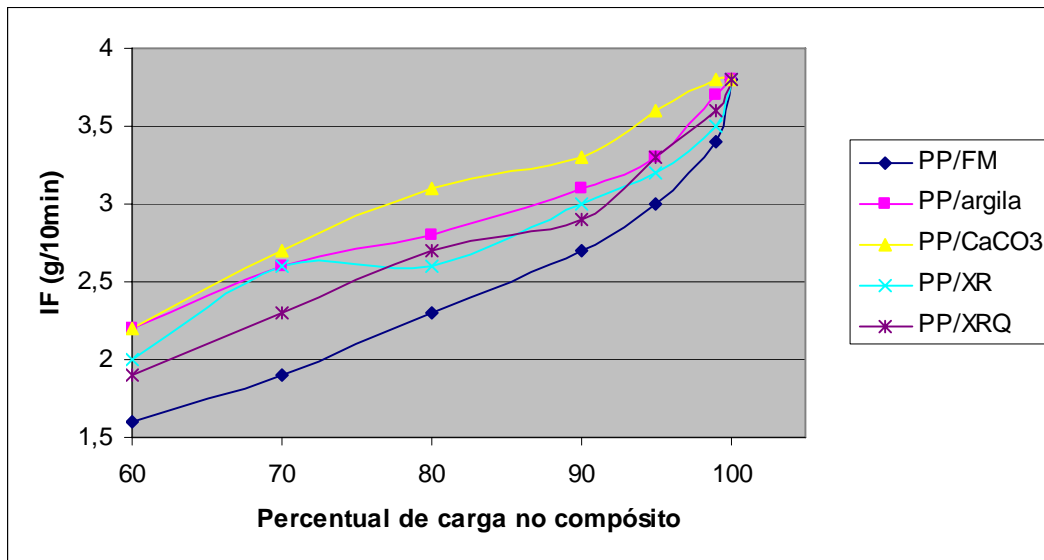


Figura 6: Gráfico da taxa de fluidez *versus* percentual de carga para todos os compósitos que utilizam PP com TF 3,5g/10min na sua formulação. Ensaio realizado a 230°C e com peso de 2,16 Kg.

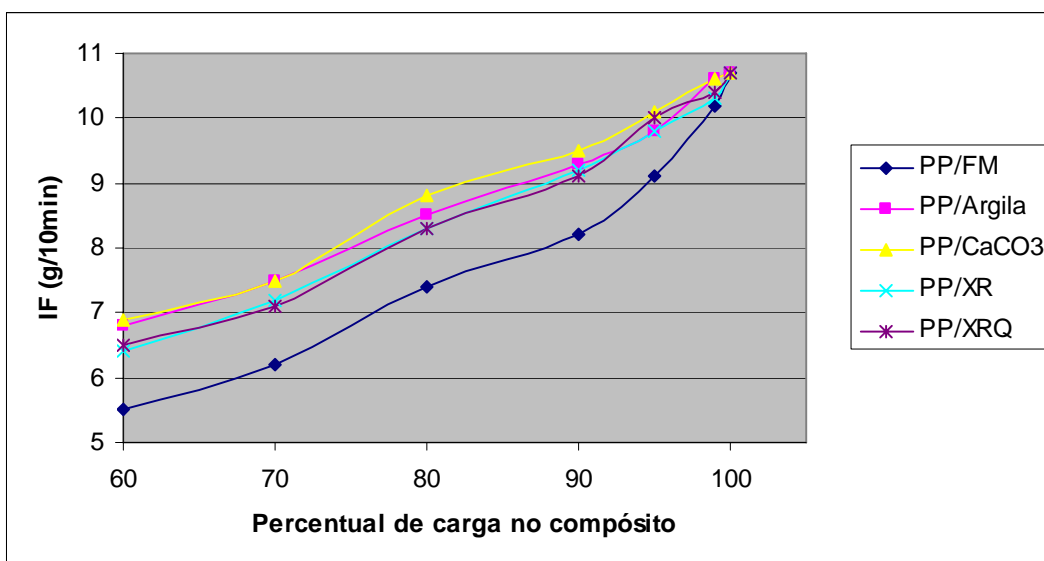


Figura 7: Gráfico da taxa de fluidez *versus* percentual de carga para todos os compósitos que utilizam PP com TF 10g/10min na sua formulação. Ensaio realizado a 230°C e com peso de 2,16 Kg.

Analisando agora os compósitos que utilizam como matriz o PEAD, foi possível ver a ocorrência de uma queda do valor da taxa de fluidez do compósito conforme se aumenta o percentual de carga deste, independente do TF utilizado na matriz do

compósito. Os compósitos que utilizam na sua matriz PEAD com TF = 1,0 g/10min sofrem uma queda percentual maior nos valores do TF, quando se aumenta o percentual de carga no compósito, quando comparados com os compósitos que utilizam a matriz com PEAD de TF = 7,0 g/10min. Os compósitos que contém farinha de madeira, na sua composição, neste caso, mereceram um destaque devido a grande redução do valor do TF, quando comparados com os outros compósitos com matrizes de mesmo TF. Onde para o caso em que se utilizou a matriz de PEAD com TF = 7,0 g/10min, chegou-se a uma queda no valor próxima a 90 % do valor inicial, conforme pode ser visto na Tabela VII.

Tabela VII: Resultados dos ensaios para determinação da taxa de fluidez (TF) para o PEAD puro e os compósitos onde este foi utilizado como matriz.

% PEAD	% carga	Farinha de madeira*	Argila*	CaCO ₃ *	Xisto Retortado*	Xisto retortado queimado*
**100	0	1,0 ± 0,01	1,0 ± 0,01	1,0 ± 0,01	1,0 ± 0,01	1,0 ± 0,01
**99	01	0,92 ± 0,01	1,0 ± 0,02	0,99 ± 0,01	0,97 ± 0,01	0,98 ± 0,01
**95	05	0,85 ± 0,01	0,89 ± 0,01	0,92 ± 0,01	0,90 ± 0,01	0,90 ± 0,01
**90	10	0,73 ± 0,01	0,83 ± 0,01	0,87 ± 0,01	0,84 ± 0,01	0,85 ± 0,01
**80	20	0,60 ± 0,01	0,72 ± 0,01	0,79 ± 0,01	0,76 ± 0,01	0,74 ± 0,01
**70	30	0,42 ± 0,01	0,73 ± 0,01	0,70 ± 0,01	0,67 ± 0,01	0,69 ± 0,01
**60	40	0,27 ± 0,01	0,70 ± 0,01	0,61 ± 0,01	0,58 ± 0,01	0,61 ± 0,01
***100	0	7,0 ± 0,01	7,0 ± 0,01	7,0 ± 0,01	7,0 ± 0,01	7,0 ± 0,01
***99	01	7,1 ± 0,1	7,1 ± 0,4	7,0 ± 0,1	6,9 ± 0,1	6,9 ± 0,1
***95	05	6,8 ± 0,1	6,9 ± 0,6	6,5 ± 0,2	6,3 ± 0,1	6,4 ± 0,1
***90	10	5,8 ± 0,1	6,7 ± 0,2	6,1 ± 0,1	5,9 ± 0,2	6,1 ± 0,2
***80	20	4,3 ± 0,1	6,3 ± 0,1	5,2 ± 0,2	4,5 ± 0,1	5,1 ± 0,1
***70	30	1,7 ± 0,1	5,8 ± 0,2	4,4 ± 0,1	4,1 ± 0,1	4,2 ± 0,1
***60	40	0,81 ± 0,05	4,6 ± 0,2	4,0 ± 0,1	3,7 ± 0,1	3,9 ± 0,1

*A unidade da taxa de fluidez é g/10min.

**Matriz de PEAD com taxa de fluidez 1,0 g/10min (190°C/2,16Kg), valor anterior ao processamento do compósito.

***Matriz de PEAD com taxa de fluidez 7,0 g/10min (190°C/2,16Kg) valor anterior ao processamento do compósito.

Os mesmos dados que constaram na Tabela VII podem ser vistos de uma maneira mais adequada através da plotagem dos valores das taxas de fluidez dos compósitos *versus* percentual de PEAD no compósito. Na figura 8 foram plotados os dados dos compósitos onde o TF da matriz é 1,0 g/10min e na figura 9 os compósitos com a matriz de TF=7,0 g/10min, para todos os percentuais e todas as cargas utilizadas neste estudo.

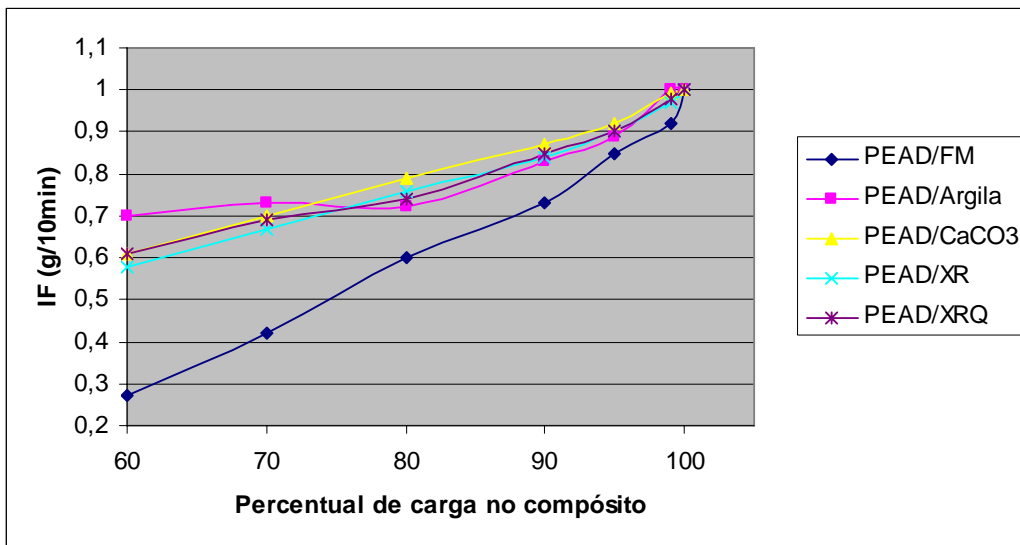


Figura 8: Gráfico da taxa de fluidez versus percentual de carga para todos os compósitos que utilizam PEAD com TF 1,0g/10min na sua formulação. Ensaios realizados a 190°C e com peso de 2,16 Kg.

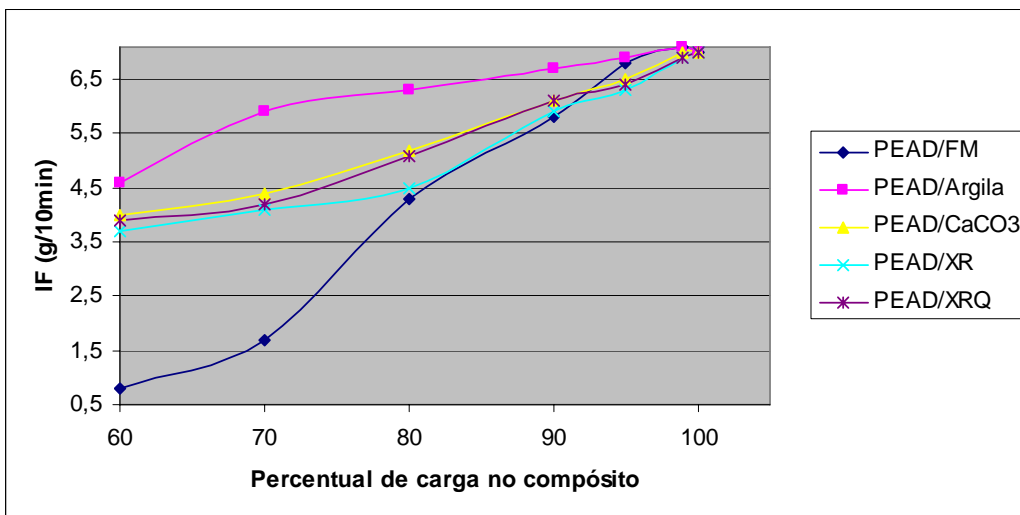


Figura 9: Gráfico da taxa de fluidez versus percentual de carga para todos os compósitos que utilizam PEAD com TF 7,0g/10min na sua formulação. Ensaios realizados a 190°C e com peso de 2,16 Kg.

5.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Nas figuras 10 e 11 são mostradas algumas microscopias do PP (figura 10) e PEAD (figura 11) puros. Estas microscopias são dos polímeros puros com taxa de fluidez mais baixa, ou seja, 3,5 g/10min e 1,0 g/10min respectivamente. Podem ser observadas as superfícies do PP (figura 10 A e B) onde pode se ver uma superfície uniforme com apenas alguns recortes na sua topografia. Já no caso das microscopias do PEAD (figura 11), principalmente quando observa-se a figura 11B constata-se a presença de uma distribuição uniforme de buracos na superfície polimérica. Não há muito mais para ser observado nas microscopias dos polímeros puros, mas estas são colocadas no sentido de se poder comparar com o material compósito obtido e poder se analisar melhor a diferença provocada pela adição da carga na matriz polimérica.

Pode ser visto que existem diferenças entre as duas matrizes a matriz de PP (figura 10, A e B) apresenta um aspecto mais liso e maior relevo na superfície, enquanto que o PEAD (figura 11 A e B) apresenta uma superfície mais plana, mas com pequenos buracos uniformemente distribuídos.

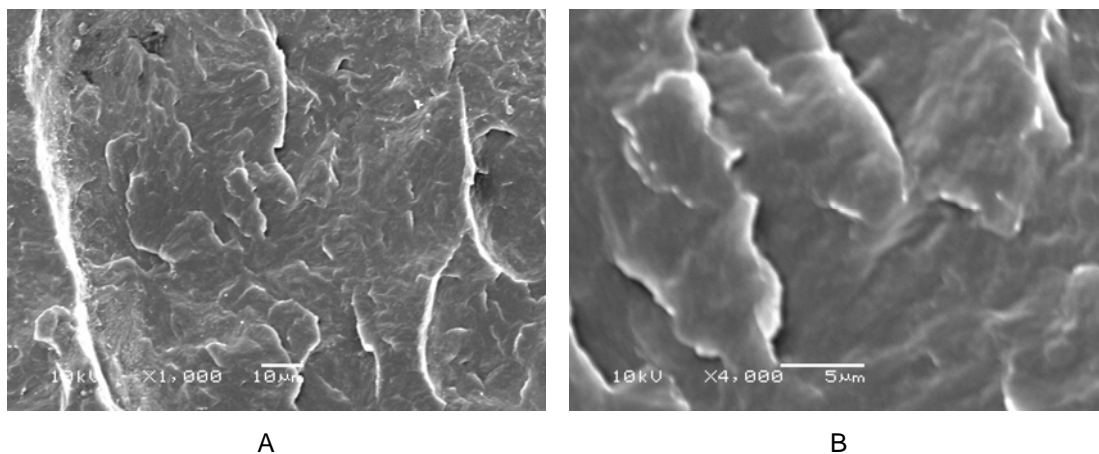


Figura 10: Microscopias do PP puro TF 3,5 g/10min, no lado esquerdo ampliação de 1000 vezes e no lado direito da página ampliação de 4000 vezes.

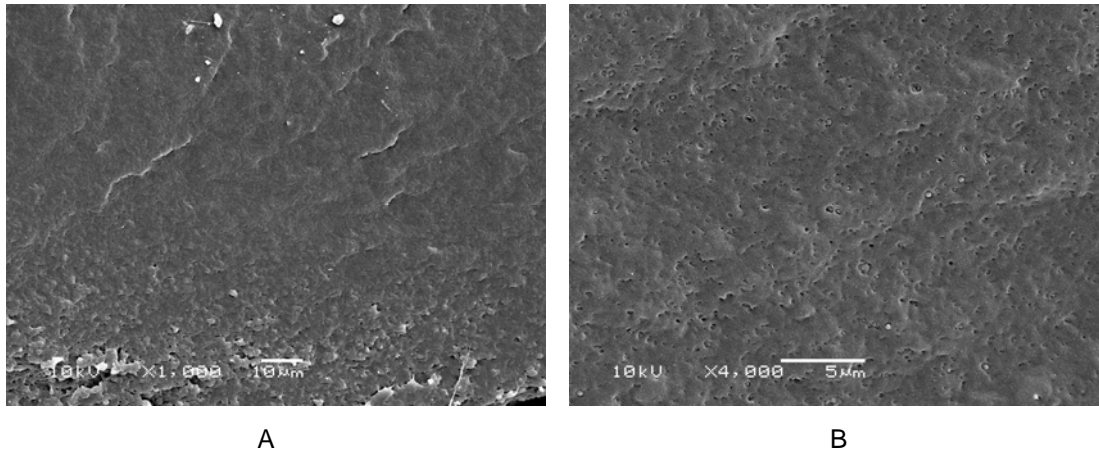


Figura 11: Microscopias do PEAD puro TF 1,0 g/10min, no lado esquerdo ampliação de 1000 vezes e no lado direito da página ampliação de 4000 vezes.

Nas figuras 12, 13, 14 e 15 são mostradas as microscopias das cargas utilizadas neste trabalho, com exceção da argila, que devido ao problema de dispersão foi descartada a realização das microscopias desta. Em todas elas se utilizam duas ampliações de imagem 1000 e 4000 vezes, com exceção da farinha de madeira, devido ao seu maior tamanho de partícula que não permitiu o uso de tais ampliações. Esta carga foi melhor observada nas ampliações de 200 e 1000 vezes.

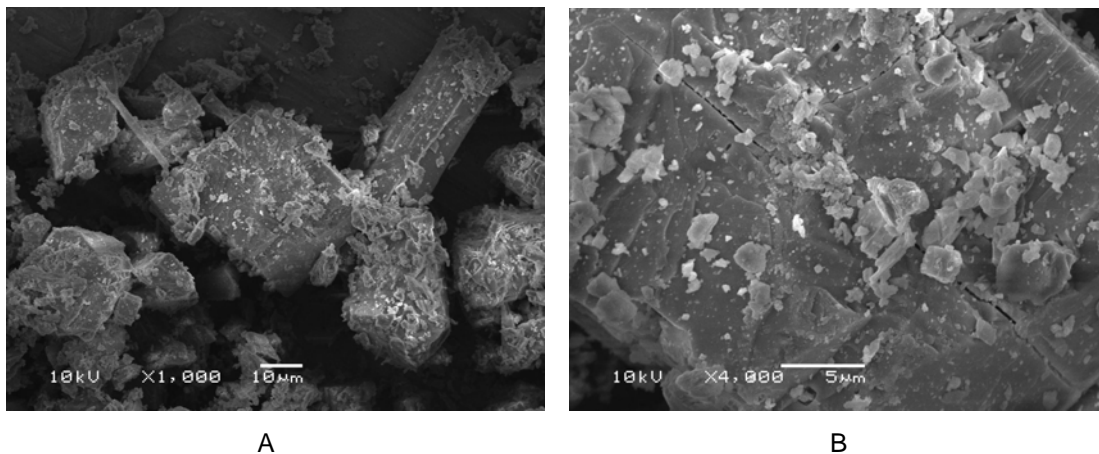


Figura 12: Microscopias do CaCO_3 puro, no lado esquerdo ampliação de 1000 vezes e no lado direito da página ampliação de 4000 vezes.

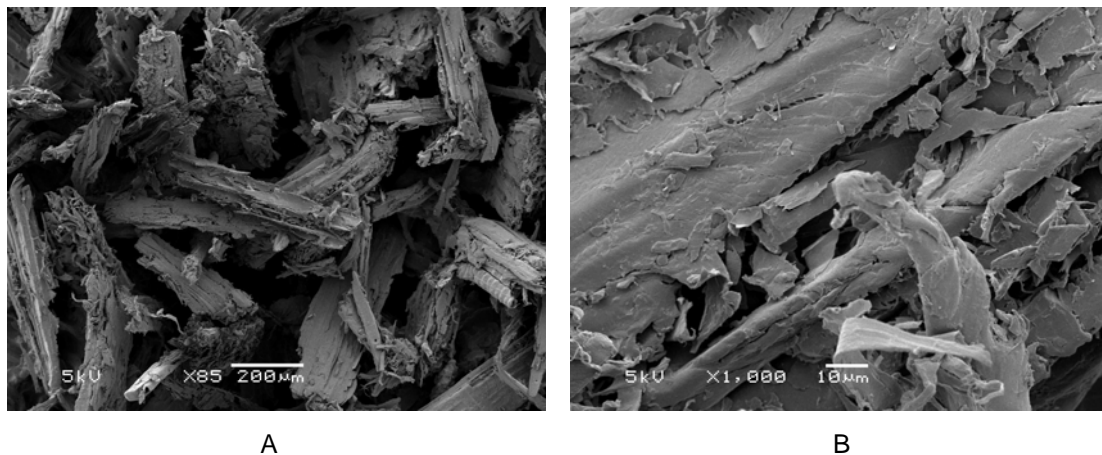


Figura 13: Microscopias da farinha de madeira, no lado esquerdo ampliação de 200 vezes e no lado direito da página ampliação de 1000 vezes.

Podem ser vistas diferenças entre os tipos de carga. Observando as microscopias da figura 12, vê-se que o CaCO_3 apresenta formas similares a cubos ou cilindros, com a superfície bem lisa, não apresentando muito poucos defeitos de superfície (buracos e elevações) que possibilitariam um engate mecânico da matriz com a carga. Observando uma ampliação maior (figura 12B) pode ver a mesma coisa quanto a superfície, mas agora aparecem partículas de diâmetro menor depositadas nas superfícies observadas.

Observado agora a farinha de madeira figura 13A, apresenta o aspecto de fibras ou pedaços semelhantes a cilindros, mas de superfície muito irregular e na figura 13B podem ser observados detalhes da superfície de uma das fibras onde pode-se constatar a existência de muitas reentrâncias e elevações, podendo estas servirem como pontos de ancoragem da matriz com a formação do compósito. Observando agora as últimas quatro microscopias com xisto retornado e xisto retornado queimado, pode ser visto formas irregulares de diversos tipos e tamanhos, estas microscopias nos dão indícios que as partículas de xisto retornado podem sofrer quebra por cisalhamento durante o processamento.

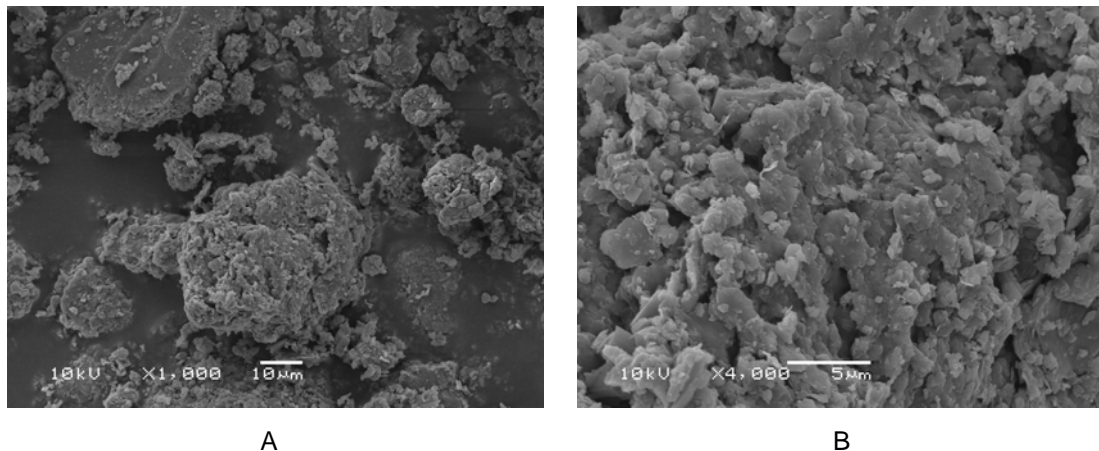


Figura 14: Microscopias do xisto retornado, no lado esquerdo ampliação de 1000 vezes e no lado direito da página ampliação de 4000 vezes.

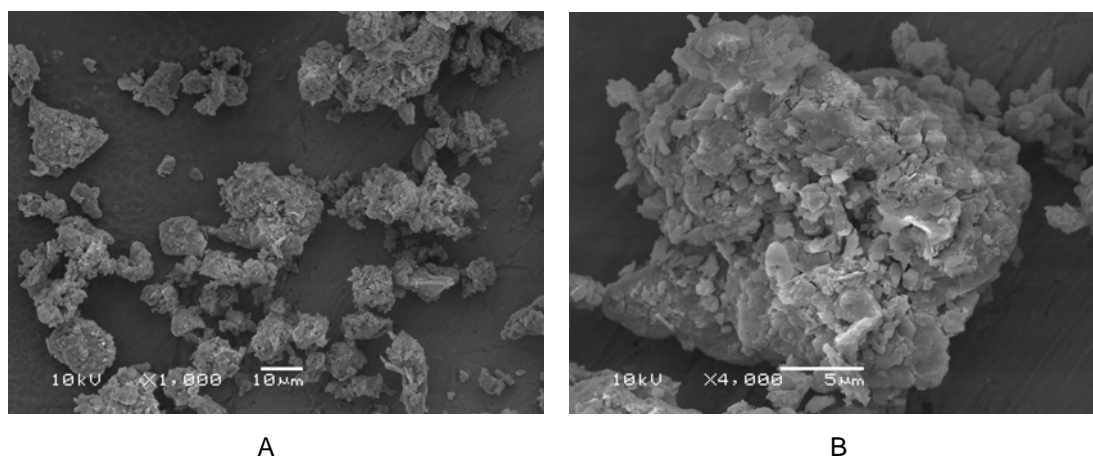


Figura 15: Microscopias do xisto retornado queimado, no lado esquerdo ampliação de 1000 vezes e no lado direito da página ampliação de 4000 vezes.

Analisando as figuras 14 e 15, onde são mostradas microscopias de xisto retornado e xisto retornado queimado com ampliação de 1000 vezes figura 14A e 15A, e ampliação de 4000 vezes figuras 14B e 15B, pode-se constatar que as duas cargas apresentam superfícies bem similares, com partículas que tendem ao formão esférico, com uma superfície bastante irregular, com muitas reentrâncias e elevações, que devem permitir uma boa ancoragem mecânica da matriz com a carga. Aparentemente parece que as partículas de xisto retornado queimado (figura 15A) apresentam uma

distribuição de tamanho de partícula menor, pois não apresenta partículas maiores como o xisto retornado (figura 14A).

Nas microscopias dos compósitos foram utilizados compósitos com 20% de carga na sua composição, para todas as microscopias mostradas, o mesmo critério foi utilizado para compósitos que utilizam PEAD como matriz.

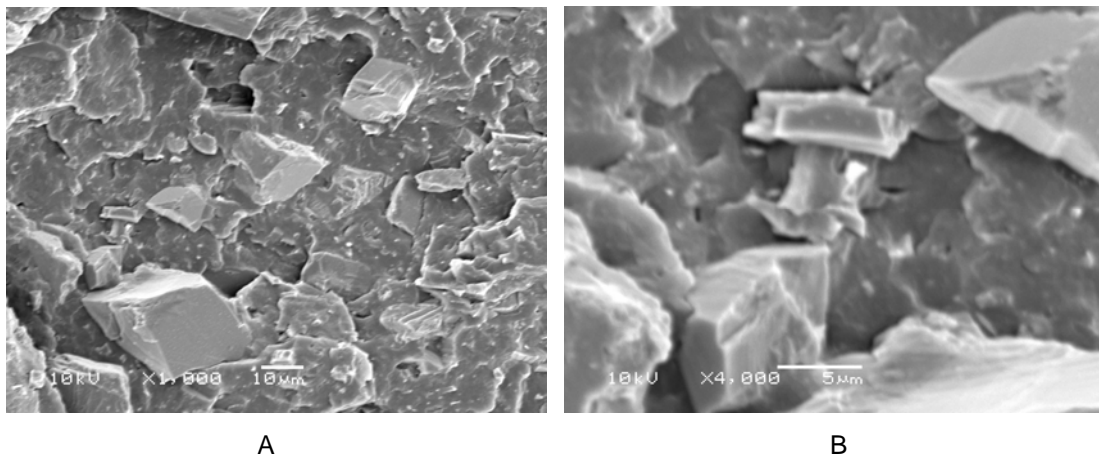


Figura 16: Microscopias do compósito PP/CaCO₃, no lado esquerdo ampliação de 1000 vezes e no lado direito da página ampliação de 4000 vezes.

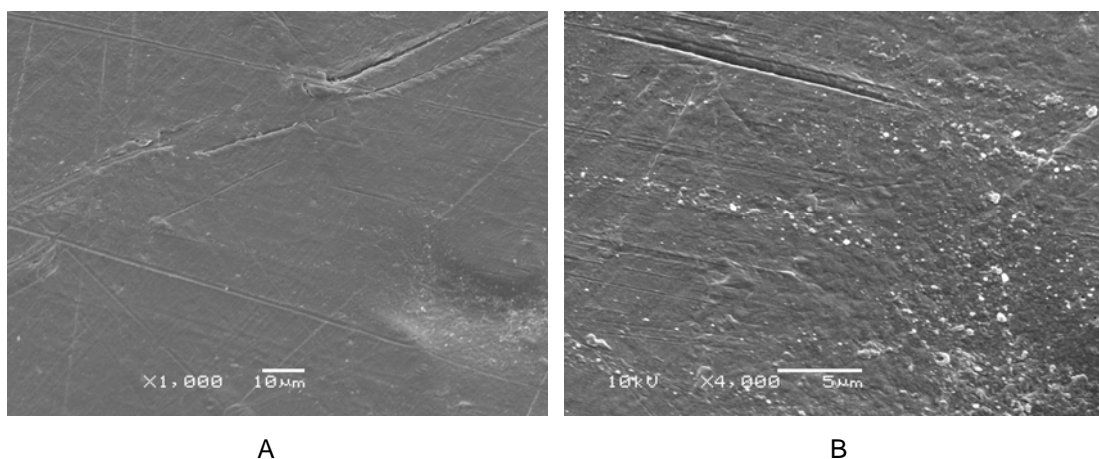


Figura 17: Microscopias do compósito PEAD/CaCO₃, no lado esquerdo ampliação de 1000 vezes e no lado direito da página ampliação de 4000 vezes.

Na figura 16 podem ser observadas microscopias do compósito PP/CaCO₃, onde pode ser bem observada a distribuição das partículas de carga na matriz polimérica e a mudança na superfície causada pela adição da carga, quando comparada as

microscopias do polímero puro (figura 10A e 10B), pode-se constatar o relevo mais acidentado quando comparado ao polímero puro.

Avaliando agora as microscopias dos compósitos PEAD/CaCO₃ (figura 17) pode ser constatado uma grande diferença de visualização, enquanto nas micrografias que utilizam matriz de PP o CaCO₃ é bem visível, nas microscopias em que a matriz é de polietileno não visualizamos partículas grandes, apenas partículas bem menores, mas podemos ver buracos que devem ser onde as partículas maiores estavam localizadas e podem ter se desprendido (figura 17A). Também pode ser notada uma grande mudança na superfície da matriz polimérica do PEAD, os buracos presentes quando foi analisado o polímero puro (figura 11) desapareceram e a superfície ficou mais corrugada (figura 17B).

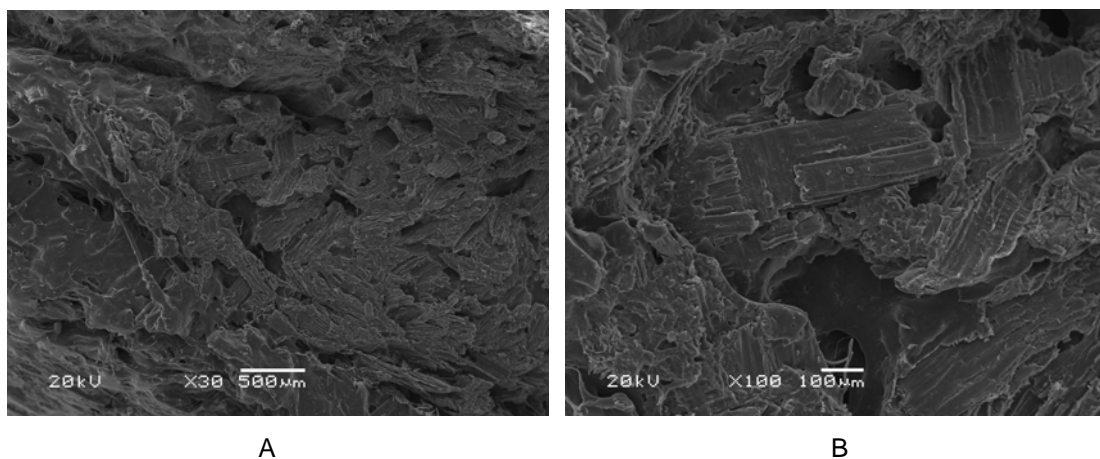


Figura 18: Microscopias dos compósitos de PP/farinha de madeira sem agente de compatibilização, no lado esquerdo ampliação de 30 vezes e no lado direito da página ampliação de 100 vezes.

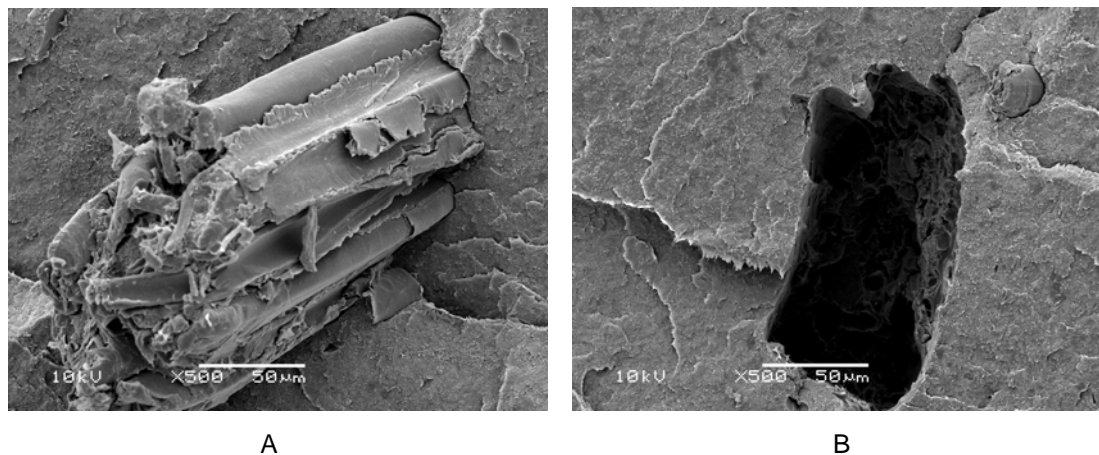


Figura 19: Microscopias dos compósitos de PEAD/farinha de madeira, as duas com ampliação de 500 vezes.

Quando farinha de madeira é utilizada como carga no compósito podem ser vistos dois tipos de comportamento. Quando foram avaliados os compósitos que utilizam PP como matriz pode ser visualizada a boa compatibilidade (figura 18A e 18B) (interação) entre a farinha de madeira e a matriz, a matriz recobriu bem as fibras, mas causando uma grande modificação na topografia da superfície, quando esta é comparada a superfície do polímero puro (figura 10A e 10B).

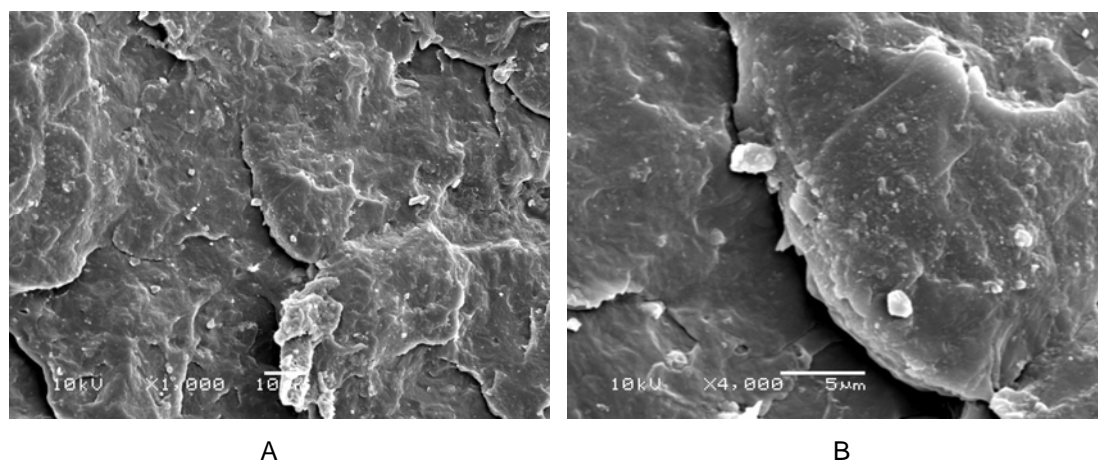


Figura 20: Microscopias do compósito PP/xisto retortado, no lado esquerdo ampliação de 1000 vezes e no lado direito da página ampliação de 4000 vezes.

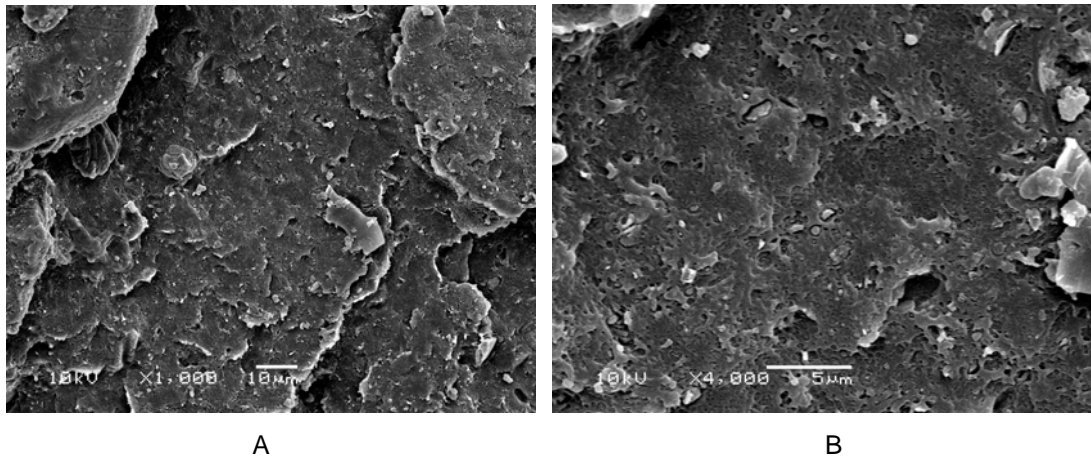


Figura 21: Microscopias do compósito PEAD/xisto retornado, no lado esquerdo ampliação de 1000 vezes e no lado direito da página ampliação de 4000 vezes.

Já no caso dos compósitos que utilizam PEAD como matriz (figura 19A e 19B), onde pode observar-se que a fibra da madeira não apresenta compatibilidade com a matriz polimérica, pois esta não é nem recorbeta (figura 19A) e destaca-se facilmente da matriz deixando seu relevo marcado na matriz (figura 19B).

No caso dos compósitos que utilizam xisto retornado é possível observar um que a matriz ficou com um aspecto parecido com o do polímero puro tanto para o caso dos compósitos que utilizam PP (figuras 10 e 20), como no caso do PEAD (figuras 11 e 21), onde ainda é possível visualizar buracos na matriz, apesar destes não apresentarem a mesma regularidade que aparece quando avaliamos o polímero puro. Pode ser constatado que para ambos os casos ocorreu a fragmentação da partícula de xisto retornado, aspecto que pode ser confirmado quando comparamos a figura 14 com a figuras 20 e 21. Na figura 10 podem ser observadas as partículas de xisto espalhadas no suporte de microscopia e esta apresentam um tamanho maior que as partículas de carga vistas na figura 20A e 20B, também ocorre uma mudança na superfície, está se torna lisa depois da formação do compósito, devendo ter sido desgastada durante o processamento do compósito.

O mesmo comportamento de fragmentação e desgaste por cisalhamento da superfície da partícula de carga pode ser atribuído aos compósitos de PEAD/xisto retornado. A diferença mais perceptível quando comparamos compósitos que contém

uma matriz de PP com compósitos que contém a matriz de PEAD, quando xisto retornado é utilizado como carga é que as partículas de xisto retornado parecem mais entranhadas a superfície nos compósitos que utilizam PEAD como matriz do que os compósitos que utilizam PP. Estes resultados podem ser vistos nas figuras 20 e 21.

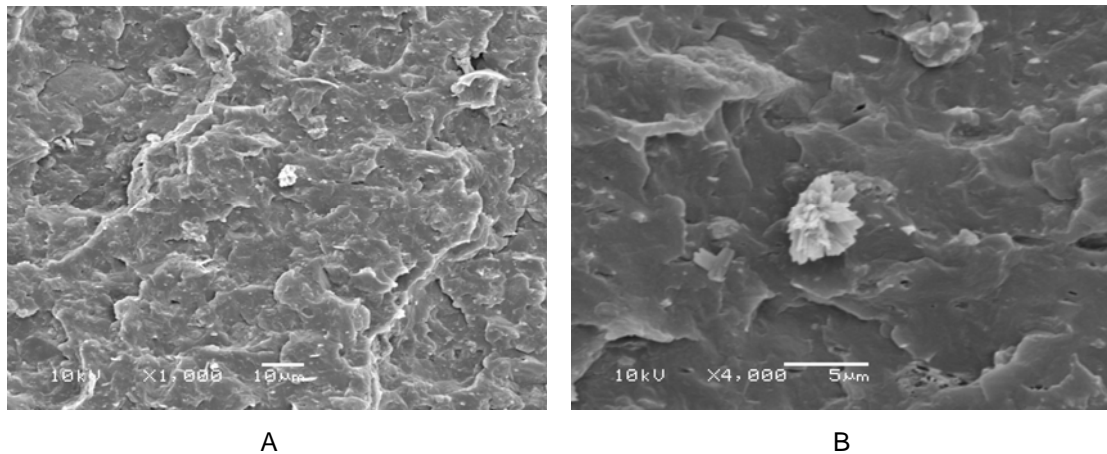


Figura 22: Microscopias do compósito PP/xisto retornado queimado, no lado esquerdo ampliação de 1000 vezes e no lado direito da página ampliação de 4000 vezes.

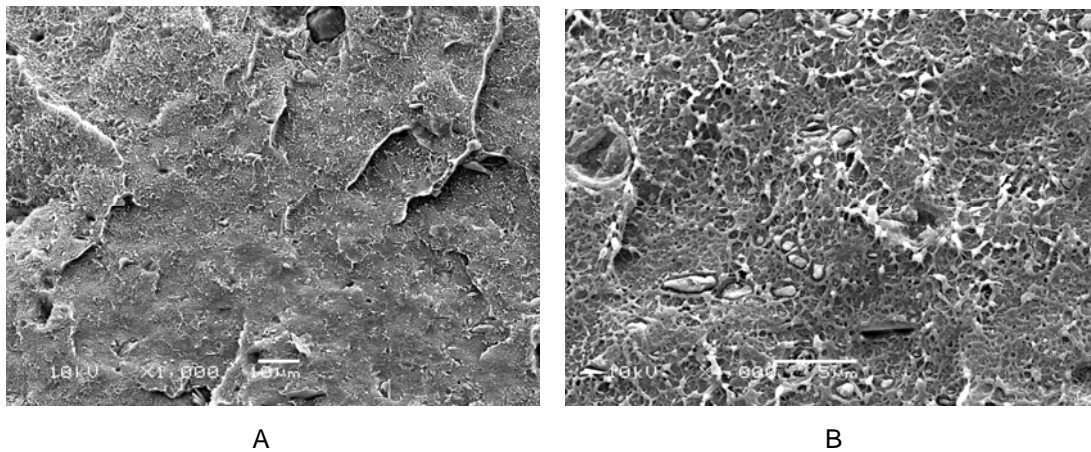


Figura 23: Microscopias do compósito PEAD/xisto retornado queimado, no lado esquerdo ampliação de 1000 vezes e no lado direito da página ampliação de 4000 vezes.

Quando são analisados compósitos que tem em sua composição xisto retornado queimado (figuras 22 e 23) podemos observar que a superfície da matriz é significativamente alterada, tanto no caso de compósitos que utilizam PP como matriz, como no caso de compósitos que utilizam PEAD como matriz. Nos compósitos em que

foi utilizada a matriz de PP observa-se um aumento na irregularidade da superfície quando comparado ao polímero puro (figura 10). O mesmo tipo de alteração de relevo ocorre quando utilizamos compósitos com matriz de PEAD, só que este efeito é bem mais pronunciado neste composto.

As partículas de carga parecem estar recobertas no caso dos compósitos que utilizam matriz de PP (figura 22A e 22B), enquanto que no caso das matrizes contendo PEAD as partículas parecem estar entranhadas na superfície mas sem recobrimento destas.

5.4. AVALIAÇÃO DAS CURVAS DE TORQUE

Utilizando-se um misturador interno (câmara de mistura) podem ser obtidas curvas de torque em função do tempo. A partir destas curvas, muitas informações podem ser obtidas, tais como tempo de homogeneização, reações de reticulação, plastificação, etc. Estas curvas costumam serem divididas em duas partes: a primeira onde ocorre a plastificação do material (fusão) e homogeneização, sendo uma região onde ocorrem grandes variações no torque, e a segunda onde se podem observar reações de reticulação ou degradação do material.

Para facilitar a comparação dos resultados foram criadas tabelas a partir dos resultados médios das curvas de torque na região entre 6 à 10 minutos, ou seja, foram utilizados todos os valores de torque obtidos nesta região e realizado o cálculo para se obter o valor médio de torque desta faixa, nestas tabelas os resultados foram separados em função da matriz que compõe o compósito (PP e PEAD). Também foram colocadas algumas curvas para mostrar o comportamento geral dos compósitos durante a mistura.

A comparação entre as características dos compósitos foi realizada com as cargas nas condições relatadas na seção 4.1. (página 44). Isto torna difícil realizar uma comparação quantitativa, pois as cargas apresentam diferentes granulometrias (tamanhos de partícula) e formatos que podem ser diferentes devido a seu processo de produção. Mas seria extremamente complexo a obtenção destes tipos de carga nas mesmas granulometrias e formato de partícula, pois são materiais fornecidos por

empresas diferentes, que possuem seus próprios métodos de preparação, e que também são produzidos para serem empregados em alguns “grades”, tornando a uniformização das partículas inviável.

Em uma blenda polimérica imiscível ou em um compósito com carga a viscosidade do sistema fundido é diretamente proporcional a adesão interfacial entre as fases. Ocorre a formação de domínios poliméricos característicos, matriz polimérica, dentro da qual são dispersas as fases sólidas, neste trabalho as partículas de carga, as quais, por serem compostas de celulose, silicatos, compostos orgânicos ou uma combinação de dois ou mais desses tipos de materiais possuem grupos que serão pontos possíveis de ligação entre fase sólida e matriz polimérica.

Uma possibilidade para se avaliar a formação das interações interfaciais é o acompanhamento do aumento ou da redução do torque em função do tempo durante o processo de mistura dos componentes. Espera-se, à medida que o sistema vai formando interligações, um aumento de viscosidade deva ocorrer e maior energia será necessária para rotação dos cilindros de mistura e, conseqüentemente, um aumento no torque. Portanto, a variação do torque durante o processo de mistura pode ser um excelente indicativo para o aumento das interações interfaciais entre as fases.

5.4.1. Compósitos com matriz de PP

5.4.1.1. Curvas de torque para compósitos com matriz de PP

A seguir foram montadas duas sobreposições de gráficos para a visualização da forma das curvas de torque que foram obtidas dos experimentos de mistura e homogeneização dos compósitos estudados. Foram apresentadas estas duas sobreposições para se ter uma idéia da evolução do comportamento do torque com o tempo. A primeira para compósitos PP/CaCO₃ com TF da matriz 3,5 g/10min, sendo que esta representa o comportamento da maioria das cargas a exceção da farinha de madeira, e a segunda, uma sobreposição de curvas com compósitos de farinha de madeira, também com TF da matriz 3,5 g/10min.

Nas cargas estudadas pode-se observar a atuação de três efeitos:

- A carga atuando como se fosse um agente de plastificação no compósito, reduzindo o cisalhamento do compósito e melhorando sua processabilidade.

- A dispersão das partículas de carga no compósito, que quando não se dispersam bem reduzem o efeito de plastificação que a carga teria sobre a matriz, este foi o caso dos compósitos que utilizam argila como carga.

- A carga aumentando o torque necessário ao fluxo do compósito, que foi o caso dos compósitos de farinha de madeira. Este comportamento foi atribuído ao tamanho elevado de partícula da farinha de madeira, quando comparada a outras cargas utilizadas neste trabalho.

Pode ser observado que para a Figura 24, as curvas tendem para um valor, independente do percentual de carga colocado no compósito, enquanto que na figura 25 pode ser visto que ocorre um aumento do valor de torque conforme se aumenta o percentual de carga no compósito.

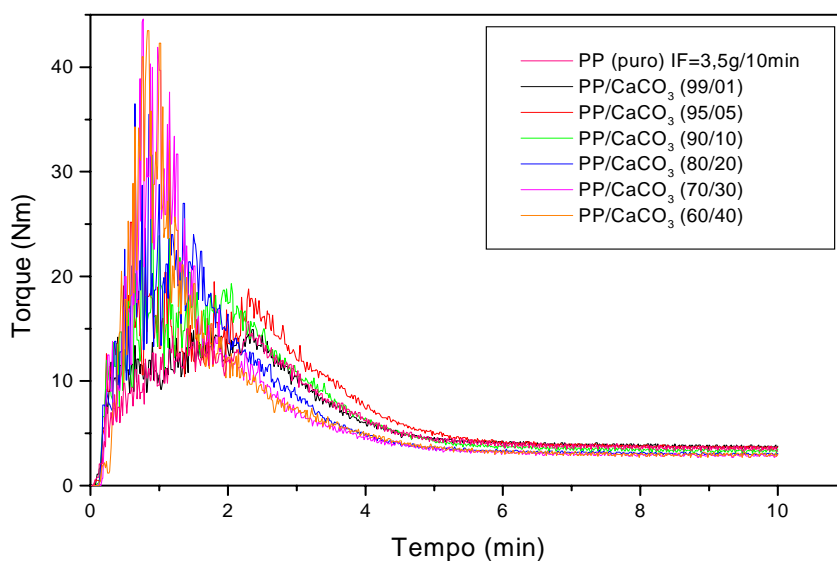


Figura 24: Curvas de torque para compósitos de PP/CaCO₃, contendo PP com taxa de fluidez 3,5g/10min, para todos os percentuais de CaCO₃ utilizados neste trabalho.

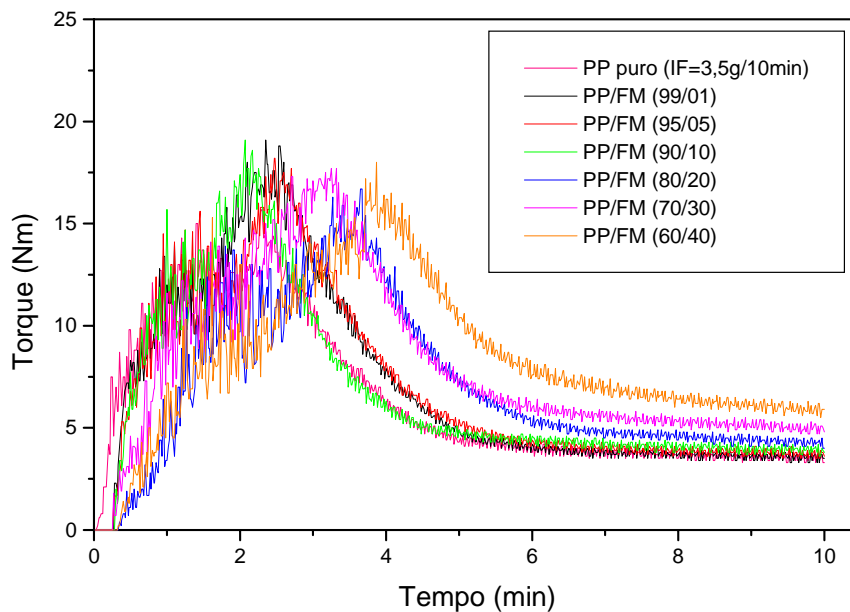


Figura 25: Curvas de torque para compósitos de PP/FM, contendo PP da taxa de fluidez 3,5g/10min, para todos os percentuais de FM utilizados neste trabalho.

5.4.1.2. Resultados de torque para compósitos com matriz de PP

A Tabela VIII mostra os valores de torque médio, obtidos a partir das curvas de torque, para formulações de compósitos contendo polipropileno (PP) como matriz e as diversas cargas utilizadas no trabalho. Esta tabela ainda apresenta uma subdivisão em função da taxa de fluidez da matriz (PP).

Na Tabela VIII, pode-se observar os resultados de torque médio para compósitos contendo PP/argila. Na primeira parte da tabela, onde se tem os dados do PP com TF = 3,5 g/10min, pode ser observado que ocorreu pouca variação nos valores de torque quando se aumenta o percentual de carga na mistura, também não pode ser estabelecido um comportamento do torque em função do percentual de carga utilizado no compósito. Um comportamento similar pode ser observado para os compósitos PP com TF = 10 g/10min, a exceção que o torque dos compósitos aumenta com o percentual de carga presente. Como esperado os compósitos contendo PP com TF =

3,5 g/10min apresentam torque mais elevado, devido a maior viscosidade da matriz polimérica.

Tabela VIII: valor médio de duas medidas, das curvas de torque para compósitos de PP, obtidos da faixa de 6 a 10 minutos com todas as cargas utilizadas neste estudo.

% PP	% carga	Torque Argila (Nm)	Torque CaCO ₃ (Nm)	Torque FM (Nm)	Torque XR (Nm)	Torque XRQ (Nm)
*100	0	3,7	3,7	3,7	3,7	3,7
*99	01	4,0	3,8	3,7	3,8	4,1
*95	05	3,9	3,8	3,9	4,1	4,2
*90	10	3,9	3,4	4,1	3,9	4,1
*80	20	3,7	3,1	4,6	3,8	3,9
*70	30	3,6	3,0	5,4	3,7	3,5
*60	40	3,8	3,0	6,6	4,1	4,0
**100	0	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7
**99	01	2,1	2,0	1,7	2,1	1,9
**95	05	1,9	1,9	1,8	1,9	2,0
**90	10	2,0	1,8	1,9	1,9	1,8
**80	20	2,0	1,6	2,3	1,9	1,7
**70	30	2,1	1,5	3,0	1,9	1,8
**60	40	2,2	1,5	3,8	1,9	1,8

*Matriz de PP com taxa de fluidez 3,5 g/10min (230°C/2,16Kg) valor anterior ao processamento do compósito.

**Matriz de PP com taxa de fluidez 10,0 g/10min (230°C/2,16Kg) valor anterior ao processamento do compósito.

A adição de argila a matriz de PP não causou praticamente alteração nos valores de torque quando são observados os compósitos com a matriz de PP com TF=3,5 g/10min. Quando são observados os compósitos com a matriz de TF=7,0 g/10min pode-se observar que existe uma diferença nos valores de torque quando se comparam os valores dos compósitos com o polímero puro, mas entre os compósitos a diferença não é significativa. Foi observado que quanto maior o percentual de carga pior foi a dispersão da argila no compósito. A dispersão da argila na matriz foi tão ruim, que

através da observação dos filmes pode ser constatada a formação de grumos na carga, apesar do seu pequeno tamanho de partícula. Esta péssima dispersão da argila provocou um pequeno efeito de plastificação dos respectivos compósitos, mas com perda nas propriedades mecânicas.

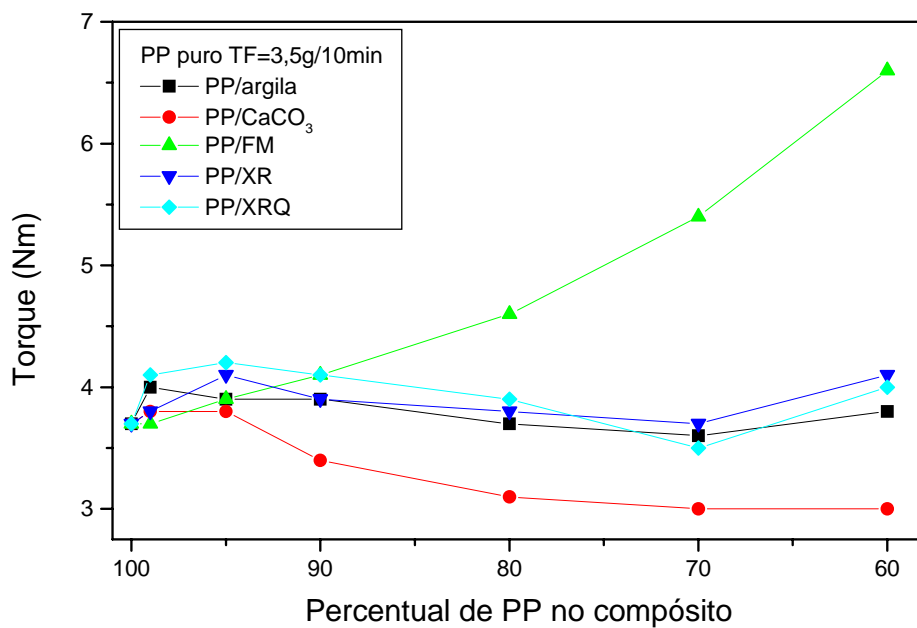


Figura 26: valor médio de duas medidas das curvas de torque para compósitos de PP com TF = 3,5 g/10min, obtidos da faixa de 6 a 10 minutos, com todas as cargas utilizadas neste estudo.

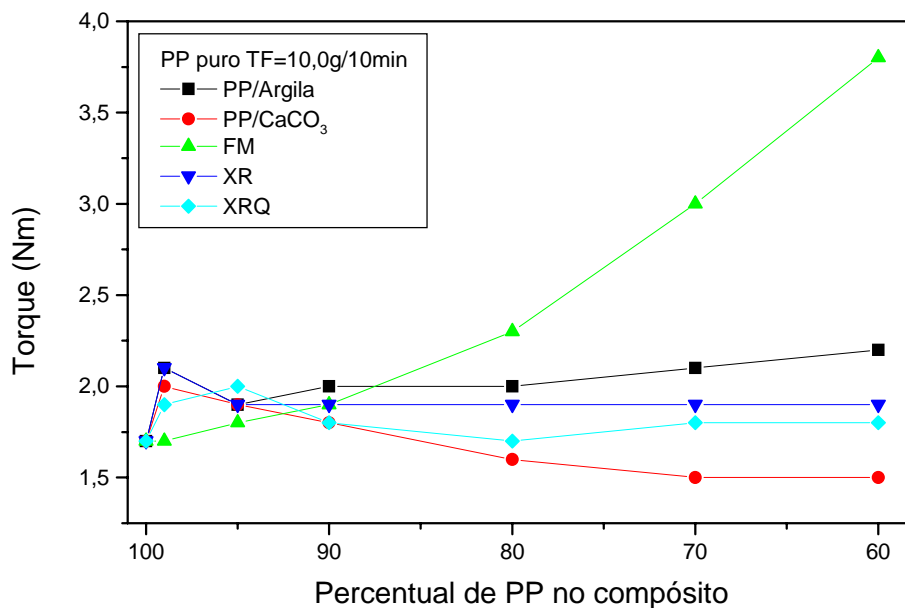


Figura 27: valor médio de duas medidas das curvas de torque para compósitos de PP com TF = 10,0 g/10min, obtidos da faixa de 6 a 10 minutos, com todas as cargas utilizadas neste estudo.

Observando a mesma Tabela VIII, podem ser vistos resultados de torque para compósitos contendo PP/CaCO₃, onde são observados comportamentos similares de torque, ocorre um pequeno aumento do valor quando se adicionam percentuais baixos de carga e quando é aumentado o percentual de carga os valores de torque tende a reduzir. Este comportamento foi observado para as duas matrizes utilizadas neste trabalho. Como esperado, os compósitos contendo PP com TF = 3,5 g/10min apresentam torque mais elevado, em torno de 3 Nm, do que os compósitos com PP de TF = 10 g/10min (2 Nm). Nestes compósitos não foram constatados problemas de dispersão, o que pode ser atribuído a diferença da composição química da carga e esta diferente composição permite uma melhor interação com a matriz. Aqui ficou clara a correlação entre o valor do torque e o percentual de carga, onde ocorre a redução do valor do torque conforme se aumenta o percentual de carga no compósito, a redução dos valores de torque com o aumento do percentual de carga no compósito devem-se provavelmente a um pequeno efeito de plastificação que o CaCO₃ na matriz polimérica.

Na mesma tabela podem ser analisados resultados de torque para compósitos contendo PP/farinha de madeira (FM), onde vê-se dois tipos de comportamento. O primeiro, para percentuais baixos de carga no compósito (até 10 %), onde ocorre valores de torque similares e o segundo, para percentuais de carga acima de 10 %, onde ocorre uma variação significativa nos valores de torque. Este comportamento característico ocorre porque a farinha de madeira não apresenta nenhum efeito que permita a ela atuar como um agente plastificante para esta matriz (PP), além de apresentar um grande tamanho de partícula, quando comparada às outras cargas utilizadas neste trabalho (100 mesh ou 150 μm), o que dificulta sua dispersão na matriz polimérica. Nos percentuais mais baixos de carga no compósito, o efeito de elevação do torque não é significativo devido a pouca carga presente no compósito, fazendo com que o compósito apresente um comportamento mais similar ao do polímero puro. Como esperado, os compósitos contendo PP com TF = 3,5 g/10min apresentam torque mais elevado, do que os compósitos com PP de TF = 10 g/10min.

Ainda analisando dados da Tabela VIII podem ser vistos resultados de torque para compósitos contendo PP/xisto retornado (XR), onde observou-se dois comportamentos de torque, quando analisado o compósito com matriz de PP com TF mais baixo não se consegue estabelecer uma correlação entre o percentual de carga no compósito e o torque, mas quando é analisado o compósito que contém a matriz de maior TF pode ser observado que o valor tende a 1,9 Nm. Estes efeitos se devem a um bom efeito plastificante que o XR consegue transmitir a matriz (PP). Este efeito plastificante é conseguido com pequenos percentuais de XR (5 %) e percentuais maiores não aumentam mais este efeito. Por isso todos os valores de torque, de um determinado PP, tendem a um valor médio com desvio baixo $3,9 \pm 0,2$ Nm, para PP com TF = 3,5 g/10min e 1,9 Nm para PP com TF = 10 g/10min.

E finalmente, na mesma Tabela VIII observa-se os valores de torque para compósitos contendo PP/xisto retornado queimado (XRQ), onde se constatou um comportamento bastante aproximado ao dos compósitos contendo XR. Isto nos mostrou que o XRQ também atua como um agente plastificante, apesar da redução do percentual da fase orgânica na sua composição, devido a nova queima sofrida pelo

material. Este efeito plastificante foi conseguido com pequenos percentuais de XRQ (5 %) e percentuais maiores não adiantam para aumentar mais ainda a plastificação. Por isso todos os valores de torque, de um determinado PP, tendem ao mesmo valor 4,0 Nm, para PP com TF = 3,5 g/10min e 1,8 Nm para PP com TF = 10 g/10min.

Nesta primeira parte, onde se discutiu as curvas de torque dos compósitos PP/carga, pode-se constatar que compósitos que utilizam PP com TF = 10g/10min, apresentam torques menores que os que têm na matriz a presença do PP com TF = 3,5 g/10min. Tendo como referência os respectivos índices de fluidez das matrizes dos compósitos, pode-se afirmar que os compósitos contendo CaCO₃, XR e XRQ, apresentam comportamentos muito semelhantes nas curvas de torque. Todos estes sofrem um efeito de plastificação em maior ou menor grau. As curvas de torque dos compósitos contendo argila são de mais difícil interpretação devido ao problema de dispersão da carga na matriz, este problema ocorreu para os dois tipos de PPs utilizados. Já no caso da farinha de madeira, pode ser visto que esta teve uma influência completamente diferente das outras cargas no comportamento de torque do compósito, pois esta não provocou nenhum efeito de plastificação durante o processamento, provavelmente devido ao seu maior tamanho de partícula.

Por fim pode-se dizer que tendo em vista somente características de processamento, com uma pequena diferença dos valores de torque entre os PPs, e excluindo os compósitos contendo argila, pois estes apresentam problemas de dispersão, qualquer um deles poderia ser utilizado na confecção de produtos utilizando estas cargas.

5.4.2. Compósitos com matriz de PEAD

5.4.2.1. Curvas de torque para compósitos com matriz de PEAD

A seguir são mostradas duas sobreposições de gráficos para a visualização da forma das curvas de torque, uma permitindo a análise das curvas de torque para compósitos PEAD/CaCO₃ com TF da matriz 1,0 g/10min. Esta primeira sobreposição apresenta características bem diferentes desta mesma sobreposição quando é utilizado

o PP como matriz, mostrando que a carga interage de uma maneira diferente com o PEAD. Esta sobreposição apresenta um aspecto mais similar a sobreposição dos compósitos com farinha de madeira PEAD com TF 1,0 g/10min.

Pode ser observado que as Figuras 28 e 29 apresentam diferenças bem grandes de comportamento. Enquanto na figura 28 pode ser visto uma redução do torque com o aumento do percentual de carga no compósito, na figura 29 pode ser visto o comportamento oposto.

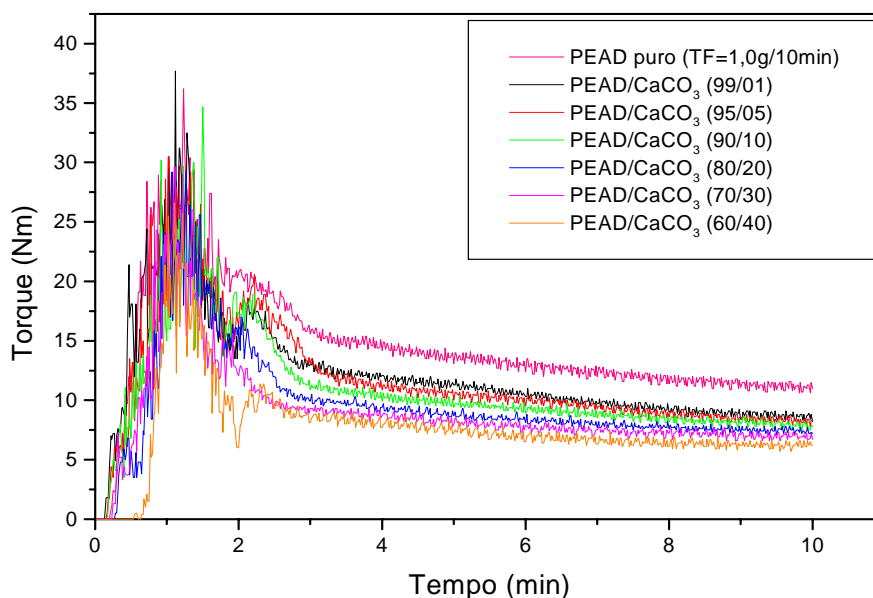


Figura 28: Curvas de torque para compósitos de PEAD/CaCO₃, contendo PEAD da taxa de fluidez 1,0g/10min, para todos os percentuais de CaCO₃ utilizados neste trabalho.

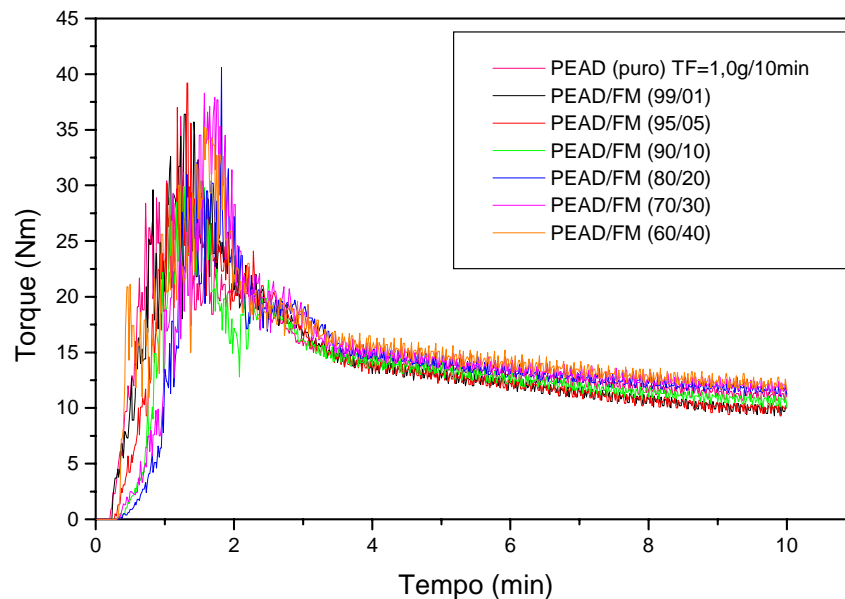


Figura 29: Curvas de torque para compósitos de PEAD/FM, contendo PEAD da taxa de fluidez 1,0g/10min, para todos os percentuais de FM utilizados neste trabalho.

5.4.2.2. Resultados de torque para compósitos com matriz de PEAD

A Tabela IX mostra os resultados de torque médio, obtidos a partir das curvas de torque dos experimentos de mistura e homogeneização de formulações de compósitos contendo polietileno linear de alta densidade (PEAD) como matriz e as diversas cargas utilizadas no trabalho. Esta tabela ainda apresenta uma subdivisão em função da taxa de fluidez da matriz (PEAD).

Na Tabela IX pode-se observar os valores médios de torque para compósitos contendo PEAD/argila. Nos compósitos que utilizam matriz de PEAD com TF = 1,0 g/10min pode ser constatado que ocorre um efeito de plastificação, apesar da péssima dispersão da carga, efeito este que deve ter ocorrido devido ao baixo TF do PEAD, pois este efeito não se repetiu para os compósitos que tem PEAD de maior TF como matriz. Nestes compósitos ocorreu um comportamento oposto ao comportamento dos compósitos com matriz de PP, o aumento do torque com o aumento do percentual de

carga no compósito. Também foi visualizado problemas de dispersão da argila na matriz, apesar dessa dispersão ruim contribuir com um efeito de plastificação, o resultado final não é bom, pois esta péssima dispersão da carga prejudicou as propriedades mecânicas dos compósitos. As diferenças de torque que ocorreram entre os dois tipos de PEAD usados foram atribuídas à diferença de TF entre eles: geralmente quanto menor o IF maior a resistência de processamento do material, devido a maior viscosidade que este apresenta.

Tabela IX: Resultados médios de duas medidas das curvas de torque para compósitos de PEAD, obtidos da faixa de 6 a 10 minutos com todas as cargas utilizadas neste estudo.

% PEAD	% carga	Torque Argila (Nm)	Torque CaCO ₃ (Nm)	Torque FM (Nm)	Torque XR (Nm)	Torque XRQ (Nm)
*100	0	11,9	11,9	11,9	11,9	11,9
*99	01	11,4	9,4	10,8	11,4	10,8
*95	05	11,0	9,0	10,8	10,4	10,4
*90	10	11,1	8,5	11,5	10,1	9,9
*80	20	10,6	7,8	12,3	9,7	8,4
*70	30	10,4	7,3	12,6	9,6	9,2
*60	40	10,4	6,5	12,9	9,4	9,0
**100	0	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6
**99	01	2,8	2,8	2,7	2,8	2,6
**95	05	2,8	2,7	3,3	2,8	2,5
**90	10	2,9	2,6	4,1	2,8	2,4
**80	20	3,2	2,3	4,8	2,7	2,4
**70	30	3,4	2,2	5,5	2,7	2,6
**60	40	3,6	2,0	6,2	2,7	2,8

*matriz de PEAD com taxa de fluidez 1,0 g/10min (190°C/2,16Kg) valor anterior ao processamento do compósito.

**matriz de PEAD com taxa de fluidez 7,0 g/10min (190°C/2,16Kg) valor anterior ao processamento do compósito.

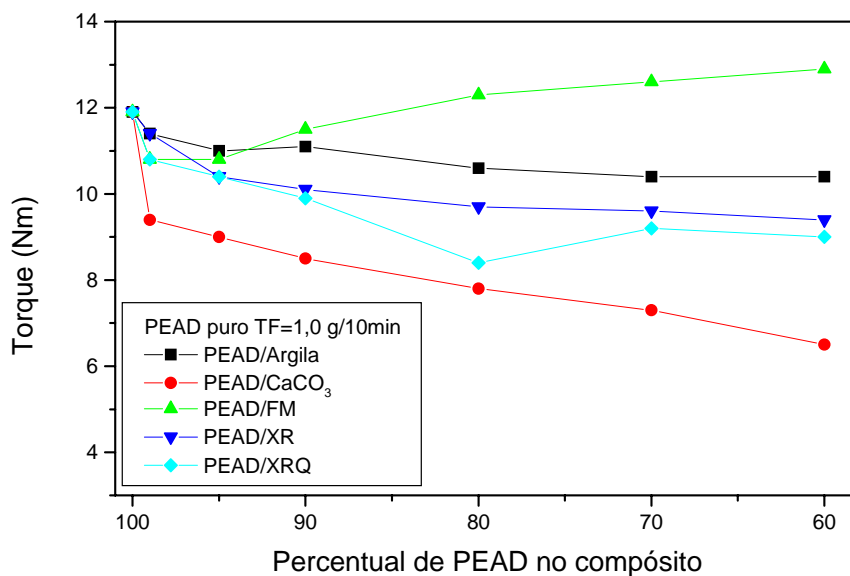


Figura 30: valor médio de duas medidas das curvas de torque para compósitos de PEAD com TF = 1,0 g/10min, obtidos da faixa de 6 a 10 minutos, com todas as cargas utilizadas neste estudo.

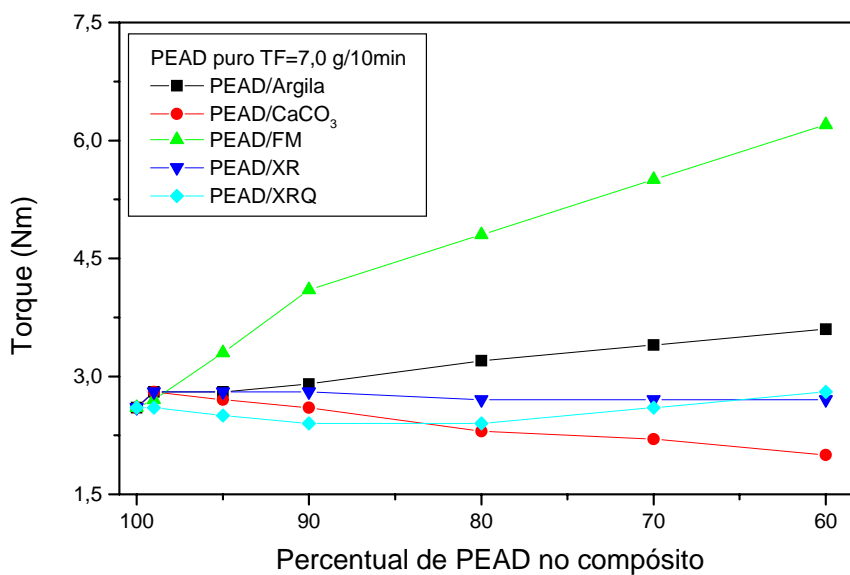


Figura 31: valor médio de duas medidas das curvas de torque para compósitos de PEAD com TF = 7,0 g/10min, obtidos da faixa de 6 a 10 minutos, com todas as cargas utilizadas neste estudo.

Observando-se os valores de torque para compósitos contendo PEAD/CaCO₃ (Tabela IX), podem ser analisados comportamentos opostos de torque. Quando são observados compósitos que tem em sua matriz PEAD de TF = 1,0 g/10min, o CaCO₃ atua como um agente de plastificação e seu efeito fica mais pronunciado que nos compósitos que tem em sua matriz PEAD de TF = 7,0 g/10min.

Na Tabela IX também podem ser observados os valores médios de torque para compósitos contendo PEAD/farinha de madeira (FM), onde foram constatados dois tipos de comportamento, sendo estes vinculados ao TF da matriz. Para a matriz contendo PEAD de TF = 1,0 g/10min, os valores de torque variaram menos do que os valores dos compósitos que tem PEAD com TF maior. Este comportamento provavelmente se deve a dificuldade de processamento da matriz. A farinha de madeira, como muitas cargas, aumenta a resistência de processamento do compósito, mas uma matriz mais viscosa (menor TF), sente menos este efeito do que uma matriz menos viscosa, por isso a adição de farinha de madeira na matriz afeta mais os valores de torque nos compósitos que contém um matriz de maior TF, pois quanto maior o percentual de farinha de madeira no compósito mais está se colocando a carga que provoca o aumento da resistência do compósito ao processamento. Este fato aliado que a farinha de madeira não apresenta praticamente nenhum efeito de plastificação fez com que ocorressem grandes variações nos valores de torque, quando foram comparados os compostos de percentual baixo de farinha de madeira com compósitos com alto percentual de carga.

Agora analisando os dados dos compósitos contendo PEAD/xisto retornado (XR), onde pode-se observar comportamentos diferenciados de torque. Para a matriz contendo PEAD de TF = 1,0g/10min os valores de torque variaram mais do que os valores dos compósitos que tem PEAD com TF maior. Este comportamento provavelmente se deve a dificuldade de processamento da matriz. Como no caso da farinha de madeira, o aumento do percentual de carga no compósito, aumenta a dificuldade de processamento deste, mas uma matriz menos viscosa, sente mais este efeito do que uma matriz mais viscosa. Mas no caso dos compósitos contendo xisto

retortado, este efeito é contrabalançado pela capacidade da fase orgânica do xisto retortado atuar como um agente de plastificação. Como polímeros com TF reduzido apresentam maior resistência ao processamento (necessitam de mais força para serem processados), a adição da carga (xisto retortado) influenciou nos valores finais de torque. Mas mesmo com esse fato podemos observar o efeito de plastificação que o xisto retortado exerce no compósito, pois conforme se aumenta o percentual de carga neste, menor o valor de torque. Mas no caso da matriz de maior TF (7,0 g/10min) o fator resistência da carga ao processamento contrabalançou o efeito de plastificação do xisto retortado fez com que os valores médios na região de 5 a 10 minutos nas curvas de torque para esta série de compósitos tende-se para um valor médio, em torno de 2,7Nm.

Observando ainda a Tabela IX constatou-se que os valores médios de torque para compósitos contendo PEAD/xisto retortado queimado (XRQ), apresentaram um comportamento similar aos dos valores médios de torque do xisto retortado, com exceção quando analisamos os compósitos com maior TF onde não podemos estabelecer uma correlação entre o percentual de carga e o valor médio do torque. Neste caso acredita-se que outro fator entra em cena, um maior número de buracos na superfície do XRQ, gerados em virtude da nova queima sofrida por este material. Estes buracos funcionam como “ligantes mecânicos”, aumentando a interação entre as cadeias, e com isso atenuando um pouco o efeito de plastificação que o XRQ apresenta.

5.4.3. Curvas de torque com variação de velocidade

Devido ao problema de dispersão que foi constatado para a argila, resolveu-se aumentar a velocidade do processamento para ver o efeito que a mudança deste parâmetro poderia causar na mistura desta carga em algumas das matrizes estudadas. Um aumento da velocidade de rotação dos rotores (de 20 para 40 rpm), acarretaria um aumento do cisalhamento e portanto deveria melhorar a dispersão das partículas de carga na matriz polimérica, mas este não é o único fator que controla a dispersão.

Outros como as forças de interação entre partícula matriz serem mais fortes que as interações partícula - partícula e polímero - polímero, ou o percentual máximo de carga suportado pela matriz, ou a conformação molecular do sistema e muitos outros.

A seguir podem ser observadas uma sobreposição (Figura 32) e uma tabela (Tabela X), onde se pode observar que os valores de torque aumentaram em relação ao polímero puro, mas não podendo-se estabelecer uma relação entre o percentual de carga e os valores de torque obtidos dos experimentos.

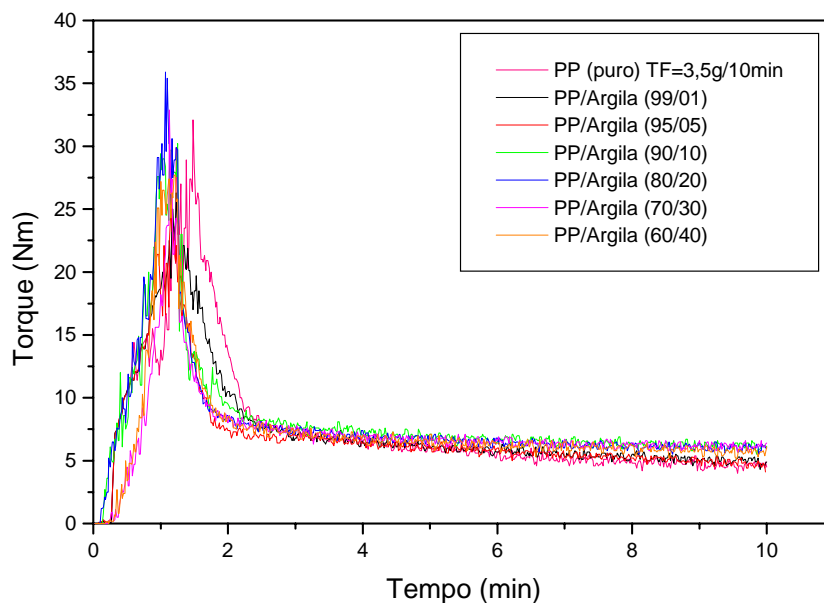


Figura 32: Curvas de torque com velocidade de 40 rpm para compósitos de PP/Argila, contendo PP com taxa de fluidez 3,5g/10min, para todos os percentuais de argila utilizados neste trabalho.

Alem de não se ter uma correlação dos valores do torque em função do percentual de carga, uma análise visual do material permitiu concluir que não houve melhora na dispersão das partículas de carga na matriz em virtude do aumento do cisalhamento a que o compósito foi submetido.

Tabela X: Resultados médios de duas medidas das curvas de torque para compósitos de PP/Argila, obtidos da faixa de 6 a 10 minutos com os percentuais de carga utilizados neste estudo.

% PP	% carga	Torque Argila (Nm) (20 rpm)	Torque Argila (Nm) (40 rpm)
*100	0	3,7	4,9
*99	01	4,0	5,3
*95	05	3,9	5,2
*90	10	3,9	6,4
*80	20	3,7	6,2
*70	30	3,6	6,3
*60	40	3,8	5,9

*matriz de PP com taxa de fluidez 3,5 g/10min (230°C/2,16Kg) valor anterior ao processamento do compósito.

A seguir são apresentadas uma sobreposição (Figura 33) e uma tabela (Tabela XI), onde se pode observar que os valores de torque diminuem em relação ao polímero puro, mas, como no caso dos compósitos que utilizam uma matriz de PP, não foi possível estabelecer uma relação entre o percentual de carga e os valores de torque obtidos dos experimentos.

Neste caso constatamos que o aumento do cisalhamento a que o compósito foi submetido não contribuiu para uma melhor dispersão das partículas de carga no compósito.

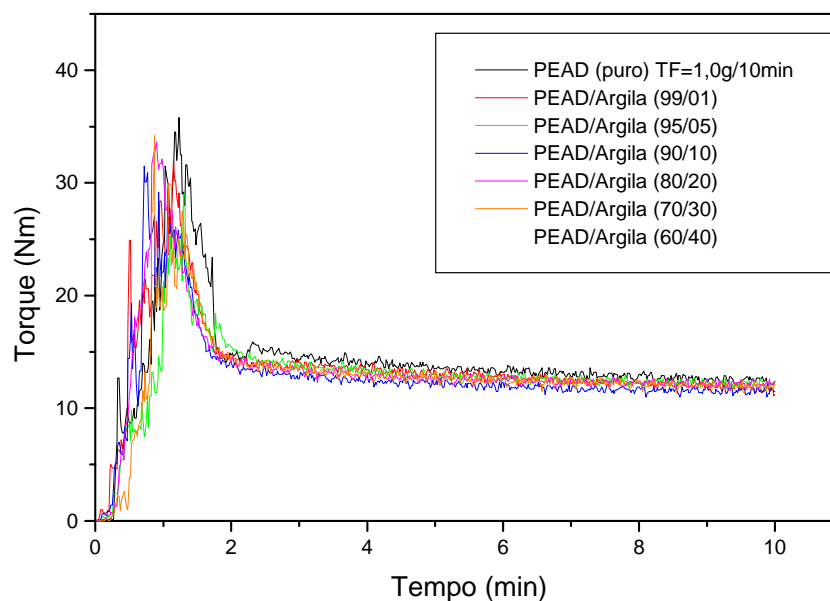


Figura 33: Curvas de torque com velocidade de 40 rpm para compósitos de PEAD/Argila, contendo PEAD com taxa de fluidez 1,0g/10min, para todos os percentuais de argila utilizados neste trabalho.

Tabela XI: Resultados médios de duas medidas, das curvas de torque para compósitos de PEAD/Argila, obtidos da faixa de 6 a 10 minutos com os percentuais de carga utilizados neste estudo..

% PEAD	% carga	Torque Argila (Nm) (20 rpm)	Torque Argila (Nm) (40 rpm)
*100	0	11,9	13,4
*99	01	11,4	12,8
*95	05	11,0	12,2
*90	10	11,1	12,4
*80	20	10,6	11,7
*70	30	10,4	12,3
*60	40	10,4	12,2

*matriz de PEAD com taxa de fluidez 1,0 g/10min (190°C/2,16Kg) valor anterior ao processamento do compósito.

Para nenhum dos dois tipos de compósitos onde foi estudado o aumento do cisalhamento ocorreu melhora na dispersão das partículas de carga, o que leva a conclusão que ou apesar do aumento não se chegou a uma taxa de cisalhamento adequada para dispersão das partículas ou são outros fatores que estão comandando a dispersão destas, tais como, morfologia, compatibilidade química, etc.

Em virtude destes resultados o estudo com variações na taxa de cisalhamento foi abandonado, pois a princípio não gerou os resultados esperados, a melhor dispersão da carga nas matrizes dos compósitos, nem para compósitos que utilizem como matriz o PP e nem quando foi utilizado o PEAD.

5.5. PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS COMPÓSITOS

Utilizando uma máquina universal de ensaios, ou também como é popularmente conhecida “dinamômetro”, podem ser avaliadas várias características da amostra em estudo, tais como:

- tensão de escoamento e máxima,
- alongamento no escoamento e na ruptura,
- vários tipos de módulos (Young, secante, tangente, etc),
- força de compressão,
- flexão,

e vários outros dados que podem ser obtidos.

É um tipo de análise muito utilizada devido a quantidade de informações que fornece sobre o material em estudo, e geralmente como é um teste rápido e confiável, permite a avaliação se um dado material pode atender determinada solicitação ou não. Por isso, esta técnica é empregada neste trabalho visando avaliar os compósitos em estudo.

5.5.1. Propriedades mecânicas dos compósitos com matriz de PP

Avaliando os dados da Tabela XII, onde foram colocados os dados de tensão máxima de tração dos compósitos que utilizam PP como matriz, pode ser vista a grande vantagem que levaram os compósitos que foram usados xisto retornado (XR) e xisto retornado queimado (XRQ) como carga em comparação com o polímero puro. Nestes compósitos obteve-se o maior número de composições com tensão máxima de tração próximas a do polímero puro e também menor perda dessa propriedade naqueles casos em que ocorre diminuição da tensão máxima de tração. Por isso pode-se afirmar que os dois tipos de xisto utilizados agem não somente como cargas, mas também como agentes de reforço no compósito, mesmo em percentuais mais elevados, acima de 10 %, nos compósitos que utilizam em sua matriz PP de TF = 3,5 g/10min. Este comportamento, de melhora na tensão máxima de tração, que o XR e o XRQ proporcionam, está relacionado à adesão que existe entre o PP/XR e PP/XRQ, promovida intimamente pela existência de uma fase orgânica nestas cargas. No XRQ ainda existe uma fase orgânica, mas em menor quantidade (esta fase orgânica “residual” pode ser observada através da continuidade da queima do XRQ), que permite a melhora da tensão máxima de tração, mas aqui deve se considerar um segundo fator. Com a queima da fase orgânica, surgem nas partículas de xisto reentrâncias (buracos), que permitem uma adesão extra, compensando, pelo menos em parte a menor presença da fase orgânica nestas partículas. Das outras cargas o CaCO_3 , no percentual de 1 % para PP com TF = 3,5 g/10min e até 10 % utilizando PP com TF = 10 g/10min exibem esta característica de reforço.

Os compósitos que tem em sua composição farinha de madeira e carbonato de cálcio tiveram um comportamento mais previsível, ou seja, a redução do valor da tensão máxima de tração com o aumento do percentual de carga no compósito. Exceção feita aos compósitos com matriz de PP com TF mais elevada que foi utilizado como carga o carbonato de cálcio, que apresentou resultados tão bons quanto os compósitos que utilizam XR como carga.

Os piores resultados foram obtidos a partir dos compósitos que utilizam argila em sua composição, e estes resultados se devem à pior dispersão da argila na matriz, sendo que esta dispersão piora conforme se aumenta o percentual de argila no compósito, o que se reflete em uma queda bem mais acentuada nos valores de tensão máxima de tração, especialmente para compósitos com maior teor de argila na sua composição (40 %), para qualquer dos tipos de PP utilizados. De uma maneira geral os compósitos que contém PP de TF = 3,5 g/10min apresentam melhor desempenho que os compósitos que utilizam PP de TF mais elevada.

Tabela XII: resultados da média de sete corpos de prova de tensão máxima de tração (MPa) para compósitos utilizando PP como matriz.

% PP	% carga	Argila*	CaCO ₃ *	Farinha de madeira*	Xisto Retortado*	Xisto retortado queimado*
**100	0	30,6 ± 1,6	30,6 ± 1,6	30,6 ± 1,6	30,6 ± 1,6	30,6 ± 1,6
**99	01	29,4 ± 2,6	30,7 ± 1,6	29,9 ± 1,4	29,1 ± 2,4	31,1 ± 1,5
**95	05	27,1 ± 2,7	27,8 ± 1,5	24,8 ± 3,4	30,0 ± 4,7	31,4 ± 2,2
**90	10	21,0 ± 1,4	28,4 ± 1,7	23,7 ± 1,5	31,1 ± 2,7	30,0 ± 2,9
**80	20	18,5 ± 1,8	24,3 ± 3,8	23,0 ± 3,0	28,7 ± 1,8	25,4 ± 2,1
**70	30	17,5 ± 4,1	24,0 ± 2,2	21,3 ± 1,5	24,5 ± 3,8	22,6 ± 1,9
**60	40	8,8 ± 2,0	19,9 ± 1,7	20,3 ± 1,4	24,3 ± 1,6	22,9 ± 0,6
***100	0	28,7 ± 4,6	28,7 ± 4,6	28,7 ± 4,6	28,7 ± 4,6	28,7 ± 4,6
***99	01	26,3 ± 2,5	31,7 ± 4,2	29,0 ± 1,1	30,9 ± 0,9	30,3 ± 1,5
***95	05	24,3 ± 2,4	29,8 ± 2,5	26,6 ± 1,2	30,0 ± 1,9	27,0 ± 2,6
***90	10	23,8 ± 1,4	29,8 ± 1,0	22,6 ± 1,7	25,2 ± 1,7	26,0 ± 3,4
***80	20	15,6 ± 1,3	24,2 ± 1,7	19,4 ± 2,5	23,8 ± 2,1	22,5 ± 2,5
***70	30	14,2 ± 1,5	23,0 ± 0,9	18,7 ± 1,2	21,7 ± 1,7	20,5 ± 1,8
***60	40	8,3 ± 2,2	18,9 ± 1,4	15,2 ± 1,6	19,3 ± 1,8	21,9 ± 0,6

*A unidade de tensão máxima de tração é o MPa.

**Matriz de PP com taxa de fluidez 3,5 g/10min (230°C/2,16Kg) valor anterior ao processamento do compósito.

***Matriz de PP com taxa de fluidez 10,0 g/10min (230°C/2,16Kg) valor anterior ao processamento do compósito.

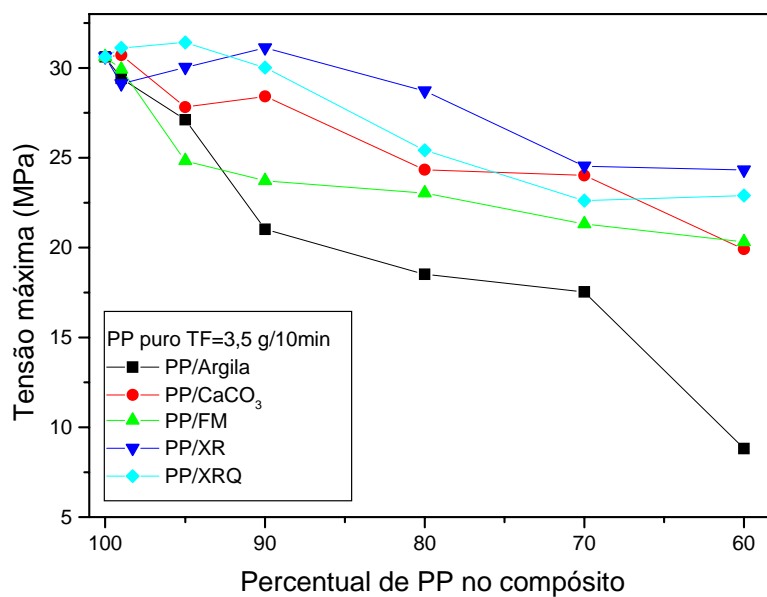


Figura 34: resultados da média de sete corpos de prova de tensão máxima de tração (MPa) para compósitos utilizando PP como matriz, para todas as cargas utilizadas neste estudo.

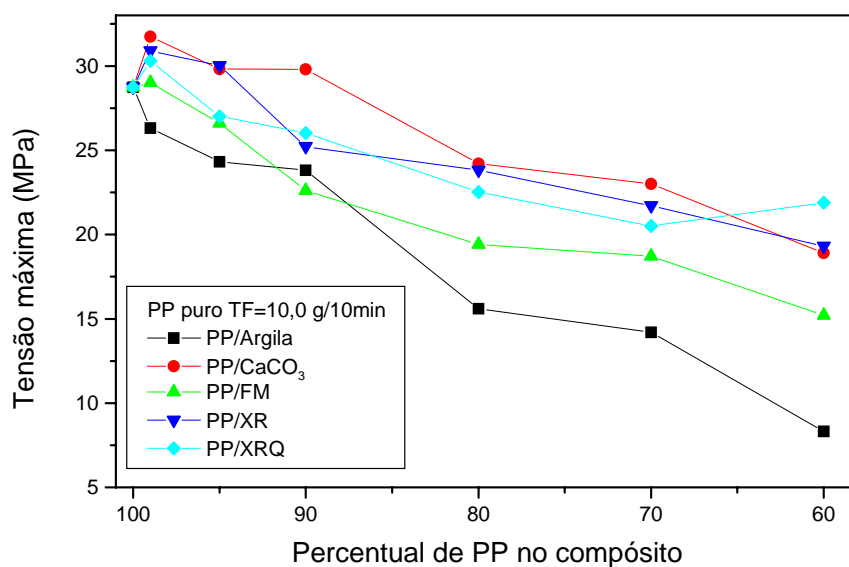


Figura 35: resultados da média de sete corpos de prova de tensão máxima de tração (MPa) para compósitos utilizando PP como matriz, para todas as cargas utilizadas neste estudo.

Avaliando agora o alongamento na ruptura, (Tabela XIII) constatou-se o comportamento esperado, ou seja, a redução no alongamento na ruptura conforme se aumenta o percentual de carga no compósito. Este fato ocorreu independente do PP utilizado como matriz.

Tabela XIII: resultados da média de sete corpos de prova de alongamento na ruptura (%) para compósitos utilizando PP como matriz.

% PP	% carga	Argila*	CaCO ₃ *	Farinha de madeira*	Xisto Retortado*	Xisto retortado queimado*
**100	0	8,8 ± 4,0	8,8 ± 4,0	8,8 ± 4,0	8,8 ± 4,0	8,8 ± 4,0
**99	01	7,2 ± 1,3	8,7 ± 1,3	6,1 ± 0,9	5,4 ± 1,6	8,6 ± 4,0
**95	05	7,3 ± 1,6	7,0 ± 0,9	4,4 ± 0,6	5,9 ± 0,8	6,5 ± 0,9
**90	10	4,5 ± 0,4	7,9 ± 1,1	4,7 ± 0,4	6,1 ± 0,7	7,0 ± 0,8
**80	20	3,9 ± 0,6	7,0 ± 0,6	4,1 ± 0,7	4,9 ± 0,6	5,0 ± 0,5
**70	30	3,6 ± 0,6	6,5 ± 3,1	3,5 ± 0,1	2,6 ± 0,8	4,0 ± 0,2
**60	40	2,8 ± 0,5	5,6 ± 0,9	3,0 ± 0,4	2,8 ± 0,2	3,6 ± 0,5
***100	0	7,9 ± 1,7	7,9 ± 1,7	7,9 ± 1,7	7,9 ± 1,7	7,9 ± 1,7
***99	01	5,7 ± 0,9	7,7 ± 1,1	6,9 ± 0,4	7,2 ± 0,9	8,7 ± 0,8
***95	05	4,9 ± 0,8	6,9 ± 0,7	5,4 ± 0,5	5,9 ± 0,9	5,3 ± 1,3
***90	10	4,8 ± 1,0	8,8 ± 1,0	3,9 ± 0,3	4,6 ± 0,6	4,6 ± 0,8
***80	20	3,2 ± 0,2	5,7 ± 1,2	2,8 ± 0,5	3,2 ± 0,7	4,0 ± 0,6
***70	30	2,5 ± 0,3	6,7 ± 1,2	2,8 ± 0,4	2,6 ± 0,5	3,3 ± 0,5
***60	40	1,9 ± 0,3	4,6 ± 0,7	2,3 ± 0,6	1,9 ± 0,2	3,1 ± 0,2

*A unidade de alongamento na ruptura é %.

**Matriz de PP com taxa de fluidez 3,5 g/10min (230°C/2,16Kg) valor anterior ao processamento do compósito.

***Matriz de PP com taxa de fluidez 10,0 g/10min (230°C/2,16Kg) valor anterior ao processamento do compósito.

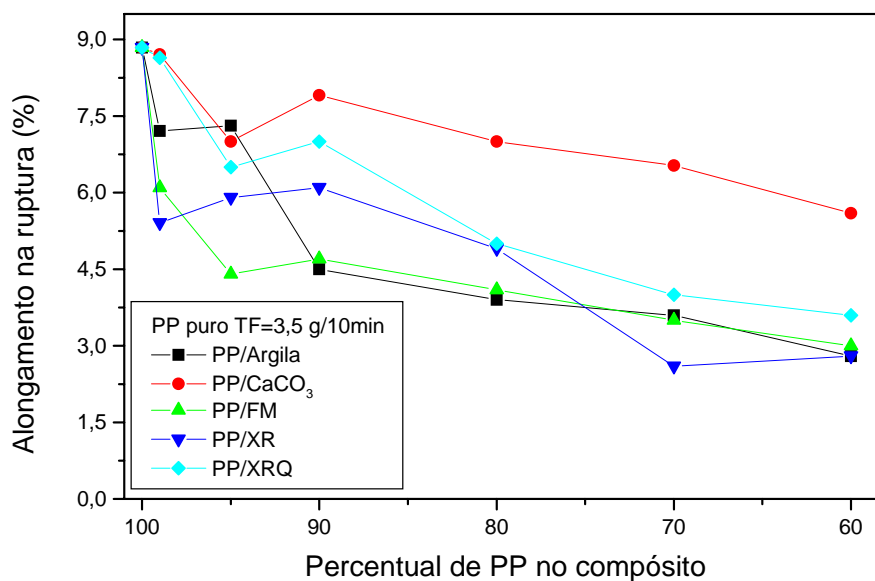


Figura 36: resultados da média de sete corpos de prova de alongamento na ruptura (%) para compósitos utilizando PP como matriz, para todas as cargas utilizadas neste estudo.

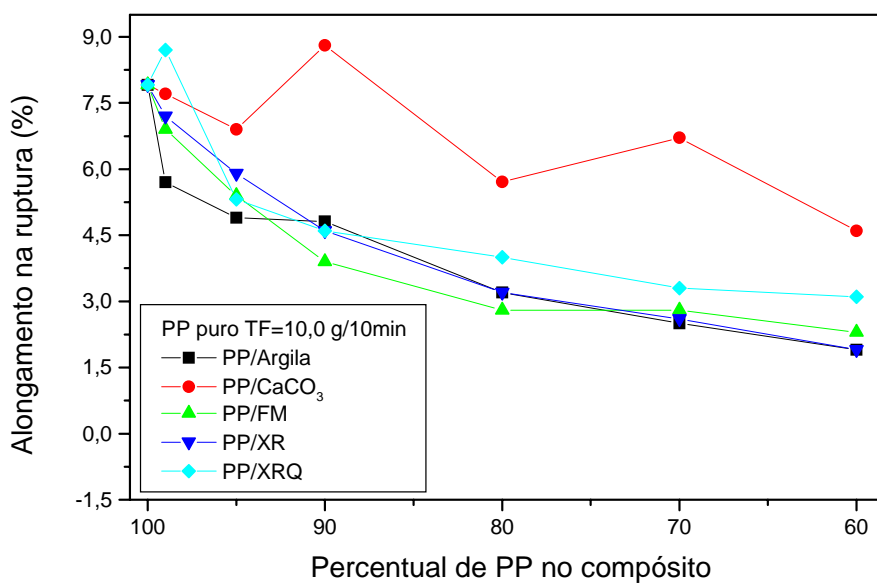


Figura 37: resultados da média de sete corpos de prova de alongamento na ruptura (%) para compósitos utilizando PP como matriz, para todas as cargas utilizadas neste estudo.

Quando o módulo Young é avaliado (Tabela XIV) constatou-se um aumento generalizado deste, com o aumento do percentual de carga no compósito, este aumento foi observado para praticamente todas as cargas estudadas, exceção feita aos compósitos que utilizam argila na sua formulação, pois neste caso ocorreram problemas sérios de dispersão quando o percentual de carga no compósito passou de 5 %. No caso de PP com menor taxa de fluidez (3,5 g/10min), é possível constatar que o xisto retornado apresenta valores mais elevados de módulo, praticamente para toda a faixa de composição estudada. Quando se utiliza no compósito o PP com maior taxa de fluidez, é possível notar um comportamento diferente, pois em compósitos que utilizam xisto retornado (XR) como carga, em percentuais mais baixos de carga (até 20 %) estes compósitos apresentam melhores resultados. Já quando foram avaliados compósitos com maiores percentuais de carga em sua composição pode-se observar que os compósitos que contêm xisto retornado queimado (XRQ), na sua formulação, foram os que apresentam os melhores resultados de módulo de Young, e este fato se deve provavelmente ao melhor efeito de ancoragem que o polímero pode realizar nas reentrâncias da partícula do XRQ, devido a sua melhor fluidez permitindo uma adesão final melhor entre as partículas e a matriz.

Tabela XIV: resultados da média de sete corpos de prova de módulo de Young (MPa) para compósitos utilizando PP como matriz.

% PP	% carga	Argila*	CaCO₃*	Farinha de madeira*	Xisto Retortado*	Xisto retortado queimado*
**100	0	757 ± 237	757 ± 237	757 ± 237	757 ± 237	757 ± 237
**99	01	1074 ± 68	1072 ± 38	1027 ± 383	1188 ± 52	1080 ± 123
**95	05	1118 ± 128	1086 ± 162	1217 ± 159	1109 ± 273	1302 ± 161
**90	10	1017 ± 76	1204 ± 80	1155 ± 52	1319 ± 103	1189 ± 339
**80	20	999 ± 388	1290 ± 262	1378 ± 128	1250 ± 460	1340 ± 154
**70	30	949 ± 353	1486 ± 198	1498 ± 168	1632 ± 196	1569 ± 116
**60	40	1192 ± 163	1638 ± 178	1656 ± 170	1712 ± 135	1527 ± 585
***100	0	760 ± 314	760 ± 314	760 ± 314	760 ± 314	760 ± 314
***99	01	837 ± 387	1152 ± 125	1037 ± 103	1162 ± 59	864 ± 407
***95	05	600 ± 388	1258 ± 97	1033 ± 90	1238 ± 78	1070 ± 338
***90	10	700 ± 407	1301 ± 69	1097 ± 135	1110 ± 164	1319 ± 121
***80	20	602 ± 330	1313 ± 167	1149 ± 140	1205 ± 296	1369 ± 65
***70	30	468 ± 445	1515 ± 62	1141 ± 119	1247 ± 172	1443 ± 81
***60	40	586 ± 432	1594 ± 209	1285 ± 218	1617 ± 384	1784 ± 80

*A unidade de módulo de Young é o MPa.

**Matriz de PP com taxa de fluidez 3,5 g/10min (230°C/2,16Kg) valor anterior ao processamento do compósito.

***Matriz de PP com taxa de fluidez 10,0 g/10min (230°C/2,16Kg) valor anterior ao processamento do compósito.

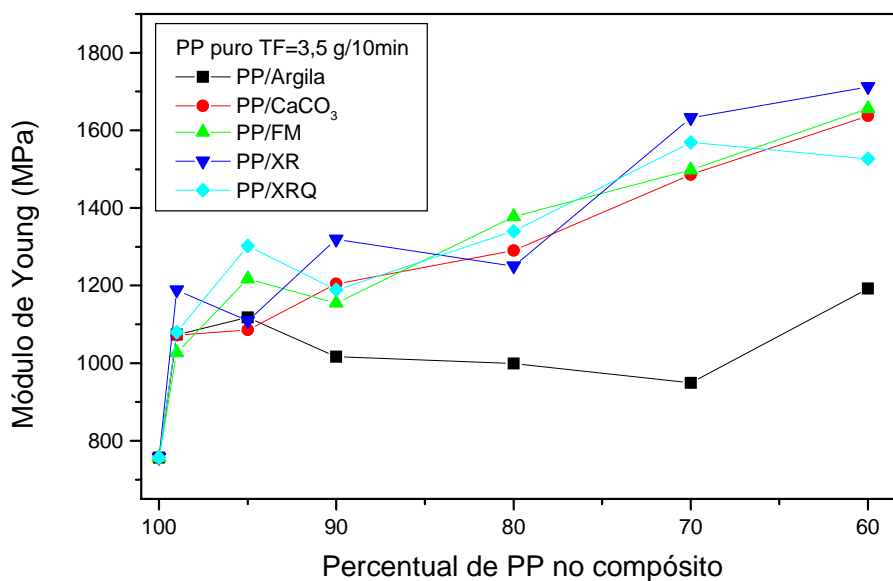


Figura 38: resultados da média de sete corpos de prova de módulo de Young (MPa) para compósitos utilizando PP como matriz, para todas as cargas utilizadas neste estudo.

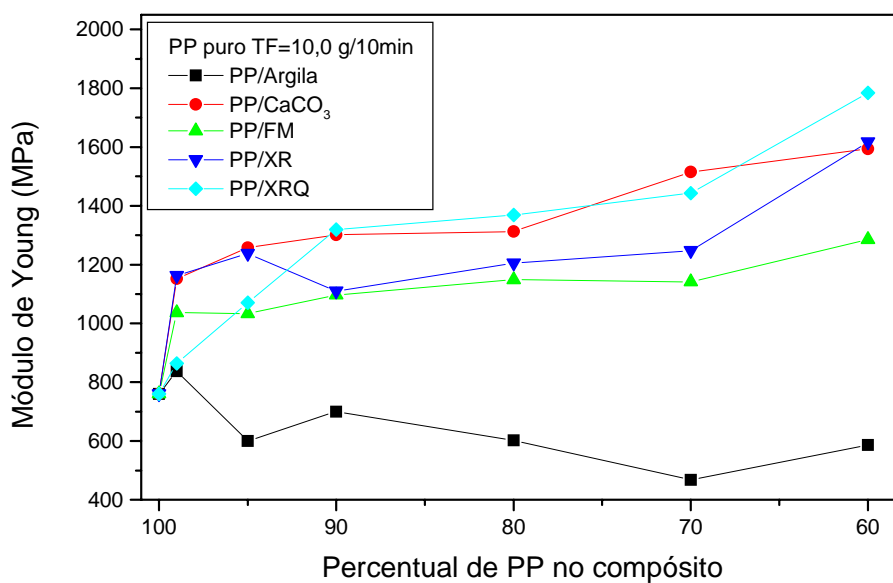


Figura 39: resultados da média de sete corpos de prova de módulo de Young (MPa) para compósitos utilizando PP como matriz, para todas as cargas utilizadas neste estudo.

5.5.2. Propriedades mecânicas dos compósitos com matriz de PEAD

Observando os dados da Tabela XV onde foram colocados os resultados de tensão máxima de tração, para os compósitos que utilizaram PEAD, pode-se ver um comportamento diferenciado dos compósitos que utilizam PP como matriz. Neste caso, em percentuais baixos, até 10%, é possível observar um efeito de reforço com a maioria das cargas utilizadas, com exceção da farinha de madeira que apresenta queda nos valores de tensão máxima de tração e da TF do PEAD utilizado como matriz, mostrando que as cargas estudadas interagem melhor quando o PEAD é utilizado como matriz. Esta diferença talvez possa ser atribuída a diferença de empacotamento da matriz, o PP é helicoidal e o PEAD é linear, com isso facilitando mais a dispersão da carga pela matriz. Quando são avaliados percentuais mais elevados, acima de 10 %, nota-se a grande vantagem que tem os compósitos que usam xisto retornado (XR) e xisto retornado queimado (XRQ) como carga. Pois nestes compósitos mantém-se o valor da tensão máxima de tração mais alta que o polímero puro em percentuais mais elevados, podendo abranger praticamente toda a faixa de composição, quando se utiliza o xisto retornado (XR) como carga, exceção feita nos compósitos com 30 % de XR onde ocorre uma pequena queda dessa propriedade. Mais uma vez, este comportamento, de melhora na tensão máxima de tração, que o XR e o XRQ proporcionam, pode ser relacionado à adesão que existe entre a matriz PEAD e os dois tipos de xisto utilizados.

Em outras cargas estudadas também pode ser constatado um efeito de reforço, mas este somente em percentuais mais baixos de carga no compósito, até 5 %. Também aqui a ocorrência de resultados piores para os compósitos contendo argila em sua composição e isso se deve ao problema de dispersão desta em percentuais superiores a 5 %, especialmente para compósitos com maior teor de argila na sua composição (40 %), para qualquer dos tipos de PEAD utilizados como matriz. Esta má dispersão da carga acaba por influenciar nas propriedades mecânicas dos compósitos, provocando uma fragilização na sua estrutura, com conseqüente queda nas

propriedades estudadas. Quando são observados compósitos contendo farinha de madeira na sua composição, a queda nas propriedades mecânicas é atribuída ao maior tamanho de partícula da carga, pois esta não apresenta problemas de dispersão. De uma maneira geral os compósitos que contém PEAD com TF = 1,0 g/10min apresentam melhor desempenho de tensão máxima de tração que os compósitos que utilizam PEAD de TF mais elevada.

Tabela XV: resultados da média de sete corpos de prova de tensão máxima de tração (MPa) para compósitos utilizando PEAD como matriz.

% PEAD	% carga	Argila*	CaCO ₃ *	Farinha de madeira*	Xisto Retornado*	Xisto retornado queimado*
**100	0	20,6 ± 1,0	20,6 ± 1,0	20,6 ± 1,0	20,6 ± 1,0	20,6 ± 1,0
**99	01	22,3 ± 1,0	24,2 ± 1,5	20,0 ± 0,7	23,1 ± 1,0	23,3 ± 1,0
**95	05	22,0 ± 0,8	18,4 ± 0,8	17,8 ± 3,4	25,8 ± 0,6	24,7 ± 1,2
**90	10	19,2 ± 1,6	21,7 ± 1,4	19,4 ± 1,0	22,8 ± 1,3	23,4 ± 0,9
**80	20	17,7 ± 0,8	18,1 ± 0,9	14,3 ± 1,7	20,9 ± 0,8	19,1 ± 1,5
**70	30	15,7 ± 1,5	15,9 ± 0,8	14,1 ± 1,1	18,7 ± 0,9	16,8 ± 0,9
**60	40	11,8 ± 2,3	16,5 ± 1,4	13,7 ± 0,8	20,5 ± 0,1	18,0 ± 0,8
***100	0	20,6 ± 1,8	20,6 ± 1,8	20,6 ± 1,8	20,6 ± 1,8	20,6 ± 1,8
***99	01	21,1 ± 2,0	23,7 ± 0,8	22,5 ± 1,7	27,1 ± 1,2	26,7 ± 1,5
***95	05	22,4 ± 1,3	23,1 ± 1,2	19,3 ± 3,0	25,7 ± 1,1	24,7 ± 2,8
***90	10	20,9 ± 2,0	21,1 ± 1,9	18,2 ± 0,7	24,2 ± 1,9	23,2 ± 1,6
***80	20	14,6 ± 2,2	20,5 ± 1,7	11,2 ± 1,1	19,9 ± 1,2	18,7 ± 1,3
***70	30	10,7 ± 1,1	16,5 ± 1,1	14,2 ± 2,0	19,4 ± 2,3	18,0 ± 0,9
***60	40	6,2 ± 1,4	14,8 ± 1,1	11,6 ± 1,2	17,4 ± 1,4	15,5 ± 1,9

*A unidade de tensão máxima de tração é o MPa.

**Matriz de PEAD com taxa de fluidez 1,0 g/10min (190°C/2,16Kg) valor anterior ao processamento do compósito.

***Matriz de PEAD com taxa de fluidez 7,0 g/10min (190°C/2,16Kg) valor anterior ao processamento do compósito.

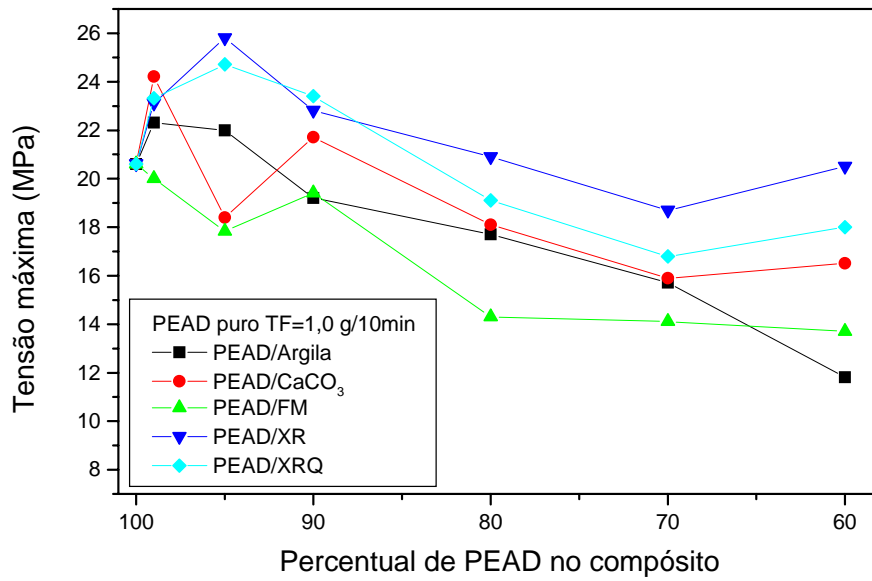


Figura 40: resultados da média de sete corpos de prova de tensão máxima de tração (MPa) para compósitos utilizando PEAD como matriz, para todas as cargas utilizadas neste estudo.

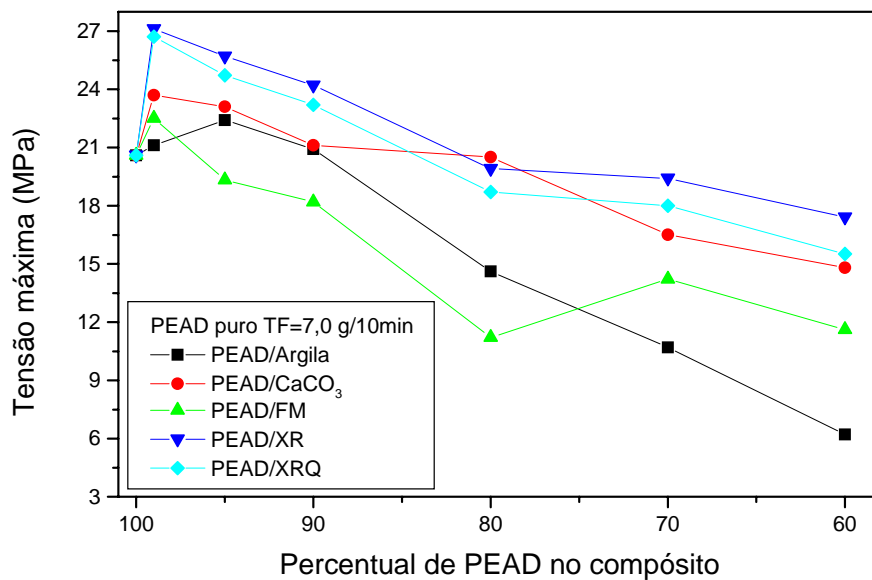


Figura 41: resultados da média de sete corpos de prova de tensão máxima de tração (MPa) para compósitos utilizando PEAD como matriz, para todas as cargas utilizadas neste estudo.

Avaliando agora o alongamento na ruptura (Tabela XVI), foi constatado o comportamento esperado, ou seja, a redução no alongamento na ruptura conforme se aumenta o percentual de carga no compósito. Este fato ocorreu independente do PEAD utilizado como matriz, só que a queda foi bem mais drástica para compósitos que utilizam PEAD de menor TF na sua matriz.

Pode ser observada uma relação inversa a que ocorreu quando foi utilizado o PP como matriz, neste caso quando foi utilizado como matriz o PEAD com menor TF foi onde ocorreram as maiores quedas dos valores de alongamento na ruptura.

Tabela XVI: Resultados da média de sete corpos de prova de alongamento na ruptura (%) para compósitos utilizando PEAD como matriz.

% PEAD	% carga	Argila*	CaCO ₃ *	Farinha de madeira*	Xisto Retortado*	Xisto retortado queimado*
**100	0	819 ± 350	819 ± 350	819 ± 350	819 ± 350	819 ± 350
**99	01	65,0 ± 15,9	87,7 ± 32,3	14,1 ± 4,2	95,4 ± 64,4	139 ± 22,2
**95	05	22,2 ± 6,1	52,2 ± 20,9	6,8 ± 1,2	52,2 ± 31,4	108 ± 8,0
**90	10	11,9 ± 3,4	35,9 ± 9,4	7,2 ± 1,3	10,2 ± 3,0	48,1 ± 27,9
**80	20	8,8 ± 1,1	19,0 ± 10,6	3,7 ± 0,8	6,3 ± 0,7	9,1 ± 1,3
**70	30	8,6 ± 1,9	12,5 ± 3,5	2,7 ± 0,4	3,8 ± 0,4	5,6 ± 0,6
**60	40	6,5 ± 1,7	10,1 ± 2,2	2,3 ± 0,3	3,9 ± 0,3	6,4 ± 0,8
***100	0	9,1 ± 2,8	9,1 ± 2,8	9,1 ± 2,8	9,1 ± 2,8	9,1 ± 2,8
***99	01	6,3 ± 0,8	9,8 ± 1,0	5,8 ± 0,8	11,8 ± 2,4	12,7 ± 2,3
***95	05	7,1 ± 0,8	10,1 ± 2,7	4,6 ± 0,6	9,2 ± 2,4	10,0 ± 2,4
***90	10	5,6 ± 1,2	7,9 ± 0,8	3,7 ± 0,4	5,8 ± 1,3	7,0 ± 1,1
***80	20	4,1 ± 0,5	7,0 ± 1,4	1,6 ± 0,6	3,4 ± 0,4	3,8 ± 0,9
***70	30	2,8 ± 0,7	4,6 ± 0,7	2,3 ± 0,2	2,5 ± 0,3	3,0 ± 0,5
***60	40	2,0 ± 0,3	4,1 ± 0,6	1,6 ± 0,3	1,9 ± 0,4	2,5 ± 0,5

*A unidade de alongamento na ruptura é %.

**Matriz de PEAD com taxa de fluidez 1,0 g/10min (190°C/2,16Kg) valor anterior ao processamento do compósito.

***Matriz de PEAD com taxa de fluidez 7,0 g/10min (190°C/2,16Kg) valor anterior ao processamento do compósito.

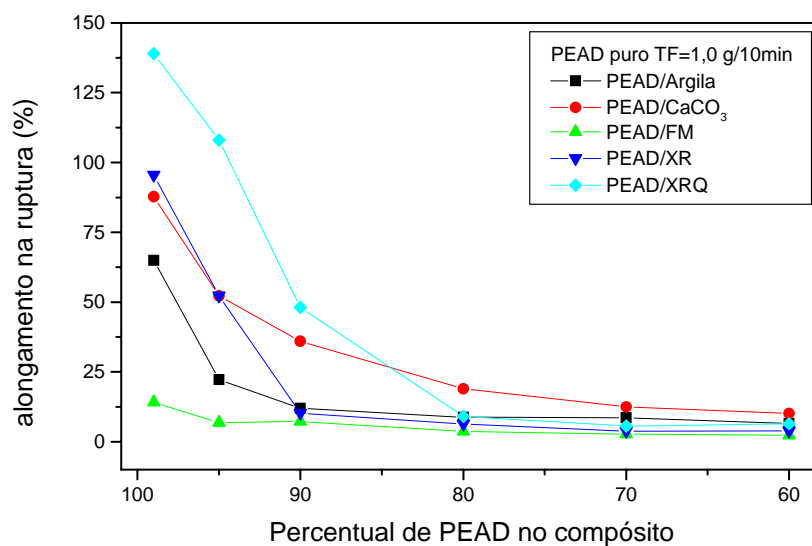


Figura 42: resultados da média de sete corpos de prova de alongamento no ruptura (%) para compósitos utilizando PEAD como matriz, para todas as cargas utilizadas neste estudo.

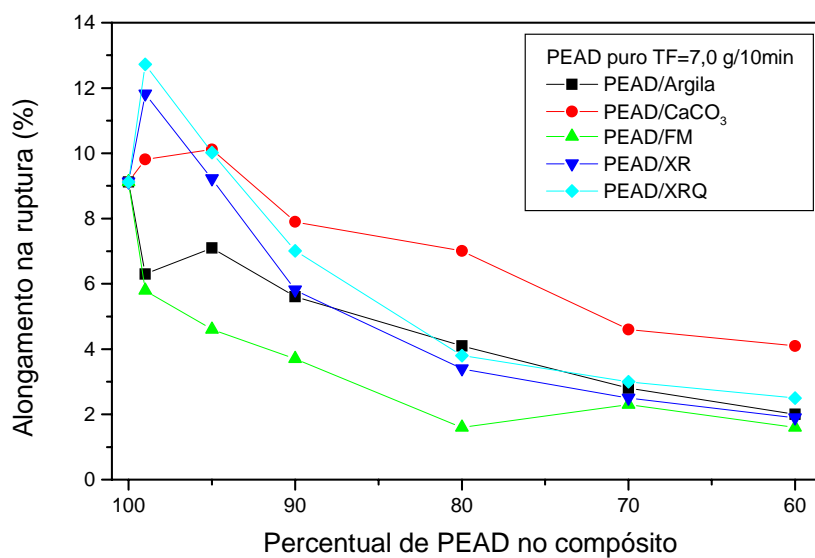


Figura 43: resultados da média de sete corpos de prova de alongamento no ruptura (%) para compósitos utilizando PEAD como matriz, para todas as cargas utilizadas neste estudo. (Neste gráfico foi retirado o PEAD puro (819%) por que senão os outros valores desaparecem).

Quando o módulo de Young é avaliado, Tabela XVII, foi constatado um aumento generalizado deste, com o aumento do percentual de carga no compósito, este aumento foi observado para quase todas as cargas utilizadas ou da taxa de fluidez do PEAD utilizado.

Tabela XVII: Resultados da média de sete corpos de prova de módulo de Young (MPa) para compósitos utilizando PEAD como matriz.

% PEAD	% carga	Argila*	CaCO ₃ *	Farinha de madeira*	Xisto Retornado*	Xisto retornado queimado*
**100	0	517 ± 294	517 ± 294	517 ± 294	517 ± 294	517 ± 294
**99	01	514 ± 275	667 ± 184	729 ± 267	814 ± 47	529 ± 317
**95	05	574 ± 259	688 ± 56	884 ± 70	903 ± 42	648 ± 374
**90	10	288 ± 197	746 ± 243	826 ± 100	885 ± 26	607 ± 384
**80	20	528 ± 306	731 ± 383	909 ± 216	1040 ± 26	930 ± 344
**70	30	398 ± 258	878 ± 194	1095 ± 225	1103 ± 53	1146 ± 112
**60	40	625 ± 302	1095 ± 134	1214 ± 241	1347 ± 85	1263 ± 141
***100	0	629 ± 260	629 ± 260	629 ± 260	629 ± 260	629 ± 260
***99	01	517 ± 257	855 ± 62	984 ± 274	785 ± 256	820 ± 411
***95	05	492 ± 300	876 ± 75	1033 ± 175	874 ± 219	890 ± 311
***90	10	356 ± 218	809 ± 101	1121 ± 185	981 ± 215	997 ± 55
***80	20	547 ± 189	881 ± 322	1302 ± 100	1070 ± 49	1191 ± 117
***70	30	560 ± 507	821 ± 420	1359 ± 420	943 ± 542	1256 ± 154
***60	40	725 ± 571	1157 ± 128	1484 ± 179	885 ± 531	1534 ± 128

*A unidade de módulo de Young é o MPa.

**Matriz de PEAD com taxa de fluidez 1,0 g/10min (190°C/2,16Kg), valor anterior ao processamento do compósito.

***Matriz de PEAD com taxa de fluidez 7,0 g/10min (190°C/2,16Kg) valor anterior ao processamento do compósito.

Exceção feita aos compósitos que utilizam argila na sua formulação, pois neste caso, lembrando ocorreram problemas sérios de dispersão do material quando o percentual de carga no compósito passou de 5 %. Quando se avalia o compósito que utiliza PEAD com menor taxa de fluidez (1,0 g/10min), foi possível constatar que o xisto retornado apresenta valores mais elevados de módulo de Young, praticamente para toda a faixa de composição estudada. Quando se utiliza no compósito o PEAD com maior taxa de

fluidez, vê-se um comportamento diferente, pois compósitos que utilizam farinha de madeira (FM) e xisto retortado queimado (XRQ) foram os que apresentaram o melhor desempenho.

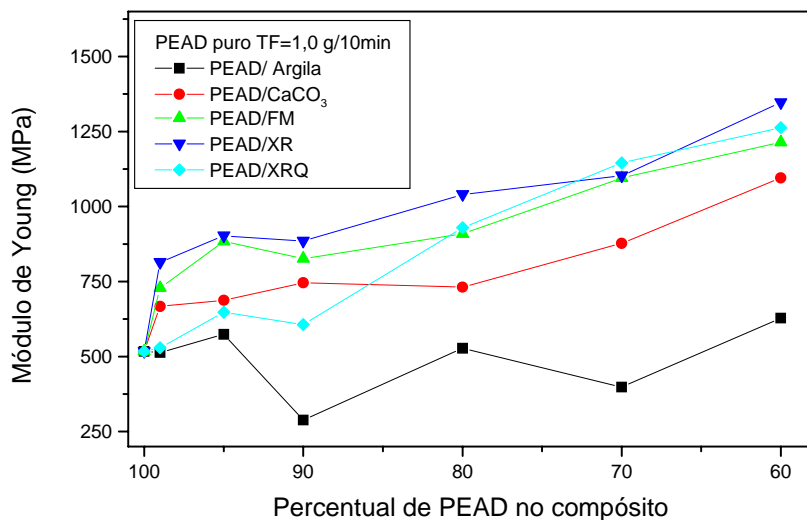


Figura 44: resultados da média de sete corpos de prova de módulo de Young (MPa) para compósitos utilizando PEAD como matriz, para todas as cargas utilizadas neste estudo.

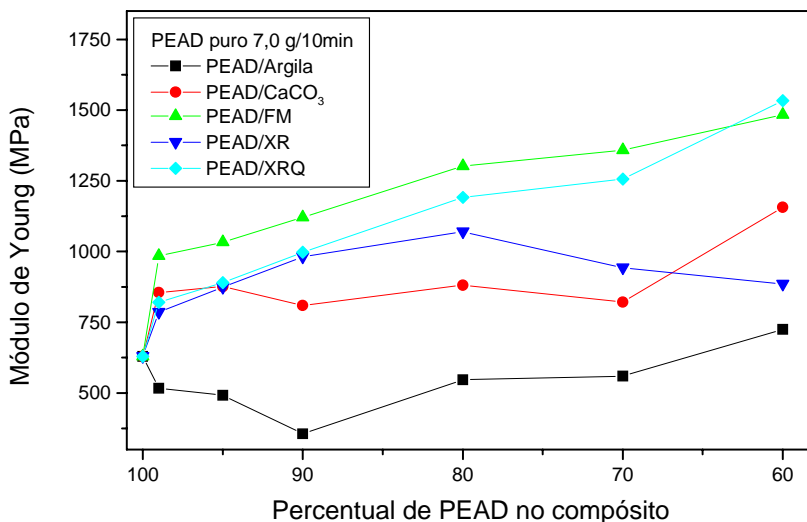


Figura 45: resultados da média de sete corpos de prova de módulo de Young (MPa) para compósitos utilizando PEAD como matriz, para todas as cargas utilizadas neste estudo.

5.6. ANÁLISE FATORIAL

A partir da análise das informações obtidas até aqui sobre todos os compósitos estudados, escolhemos quais os compósitos que continuariam a ser estudados. Decidiu-se que a eliminação dos compósitos que apresentassem resultados mais baixos e também fazer uma correlação de custos para ver se ocasionalmente uma determinada perda pode ser desconsiderada em função de um preço muito mais baixo de uma determinada carga empregada.

Na Tabela XVIII estão colocados os preços das cargas utilizadas neste estudo e dos polímeros utilizados como matriz, para se poderem estabelecer correlações que permitam excluir de uma maneira adequada os compósitos com as piores características.

Tabela XVIII: preços das matérias-primas utilizadas nos compósitos estudados.

Carga ou polímero	Preço (R\$/Kg)*
PP	4,10
PEAD	4,10
Farinha de madeira	0,65
Argila	1,33
CaCO ₃	0,50
Xisto retornado	0,20
Xisto retornado queimado	0,30

*Fonte: plástico moderno julho de 2007 e produtores de matéria prima.

Como pode ser visto o fator preço aliado ao problema de dispersão causou a eliminação do uso de argila. O fator que mais pesou na eliminação do CaCO₃ foi o fato dele ser a única carga inorgânica que restou e o trabalho prosseguirá com o uso de um agente de compatibilização para cargas orgânicas decidiu-se pela eliminação do CaCO₃, apesar dele ter apresentado bons resultados nos testes realizados até aqui. Com isso ficou definido que utilizaríamos as três cargas restantes.

A escolha entre matrizes poliméricas envolveu as diferenças de taxa de fluidez entre as mesmas. Para as matrizes escolhemos trabalhar com uma de cada polímero, ou seja, uma de PP e a outra de PEAD. Quanto a escolha recaiu dentro do mesmo tipo PP com TF = 3,5 g/10min ou TF = 10,0 g/10min e PEAD com TF = 1,0 g/10min ou 7,0 g/10min, resolveu-se trabalhar com a matriz que formou compósitos com melhores propriedades mecânicas. Por isso se descartaram as matrizes de maior taxa de fluidez e o trabalho evoluiu com os polímeros de menor taxa de fluidez dentro do seu tipo (PP ou PEAD).

Também optamos pela utilização de 20 % de carga nos compósitos, pois nesta faixa dois deles apresentam propriedades mecânicas próximas da do polímero puro, (compósitos com XR e XRQ).

As modificações realizadas para conseguir melhoria nas propriedades finais dos compósitos são:

- a adição de anidrido maleico (AM),
- a adição de peróxido de benzoíla (PB), e
- variação no tempo de secagem,

de forma a tentar melhorar as propriedades finais do compósito. Com estas três variáveis, foi montado um planejamento fatorial em 2 níveis (alto e baixo).

5.6.1. Microscopia eletrônica de varredura

Nas figuras a seguir são mostradas algumas microscopias de compósitos com farinha de madeira (figuras 46 e 47), compósitos com xisto retornado (figura 48) e compósitos com xisto retornado queimado (figura 49).

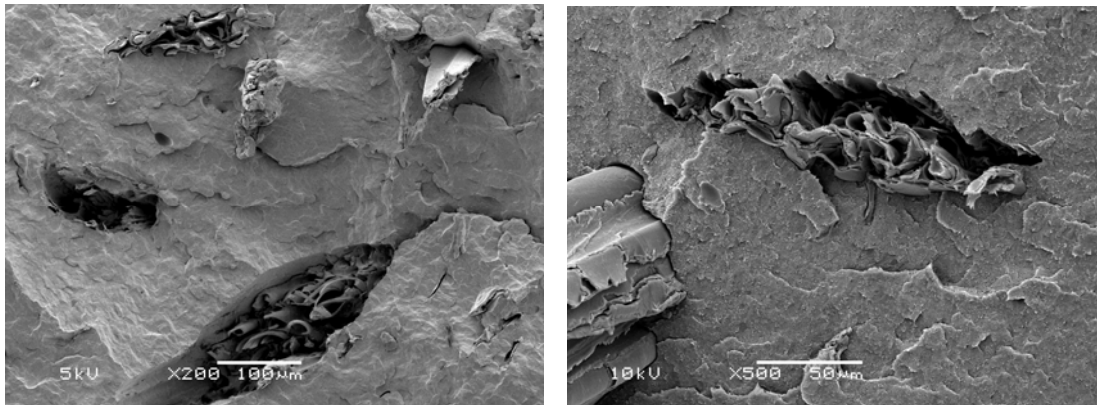


Figura 46: Microscopias dos compósitos de PP/farinha de madeira com agente de compatibilização, no lado esquerdo ampliação de 200 vezes e no lado direito da página ampliação de 500 vezes.

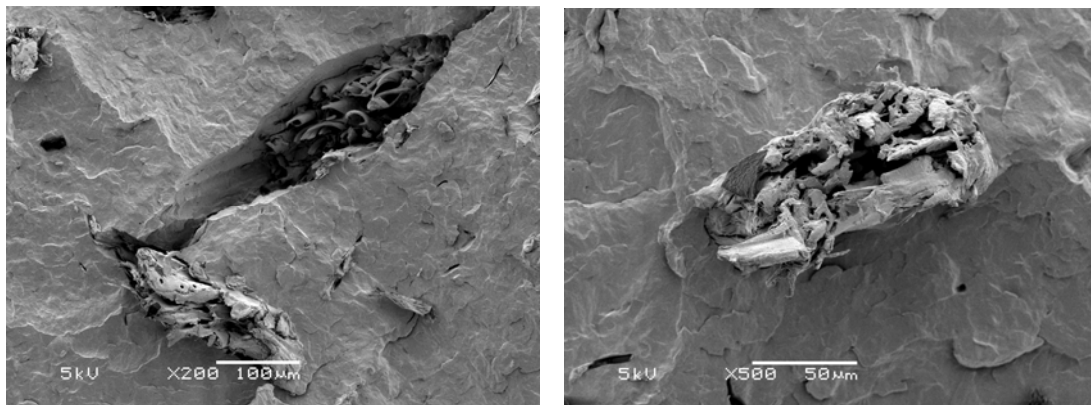


Figura 47: Microscopias dos compósitos de PEAD/farinha de madeira com agente de compatibilização, no lado esquerdo ampliação de 200 vezes e no lado direito da página ampliação de 500 vezes.

O uso do agente de compatibilização melhorou a interação do polímero com a carga, ocorrendo um melhor recobrimento da farinha de madeira pela matriz polimérica e também uma melhor adesão entre elas (Figuras 45 e 46) observando estas figuras pode se constatar que é bem mais difícil a extração da fibra de madeira da matriz polimérica durante o processo de fratura criogênica. Pode-se ver claramente que a fibra de madeira deve ter quebrado durante o processo de fratura criogênica, ficando parte desta presa a matriz polimérica.

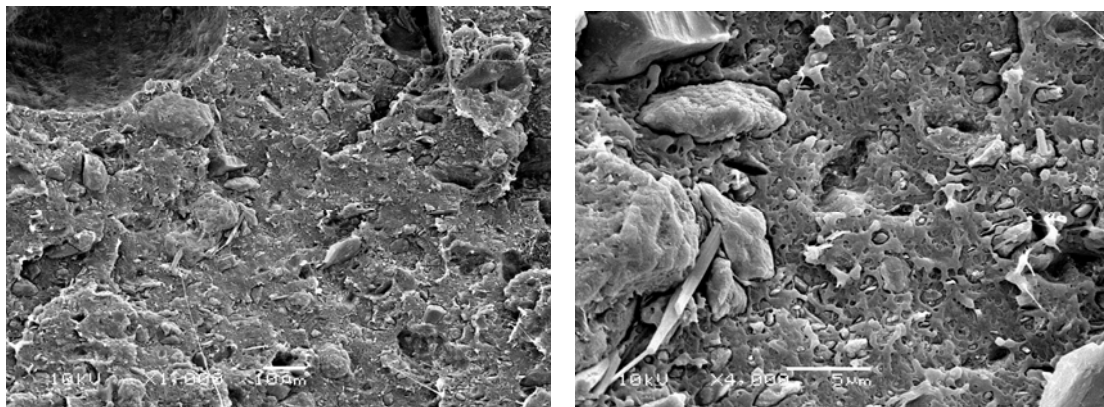


Figura 48: Microscopias dos compósitos de PEAD/xisto retortado com agente de compatibilização, no lado esquerdo ampliação de 1000 vezes e no lado direito da página ampliação de 4000 vezes.

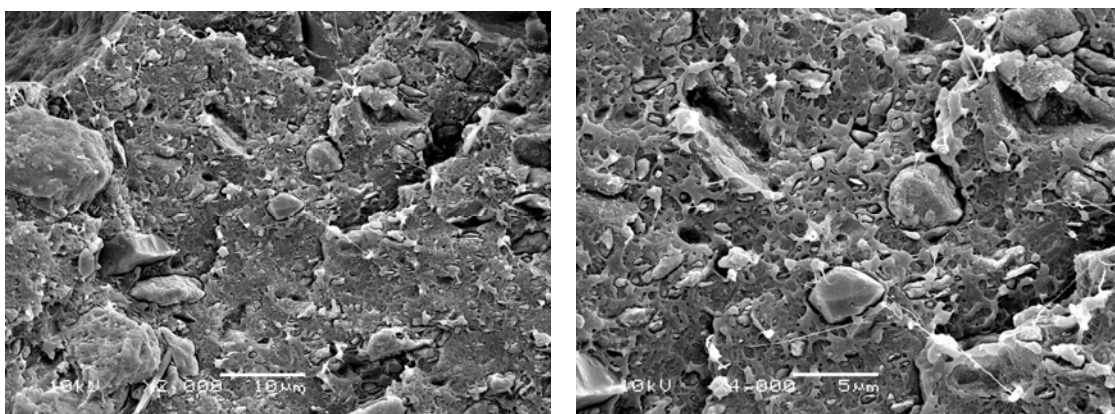


Figura 49: Microscopias dos compósitos de PEAD/xisto retortado queimado com agente de compatibilização, no lado esquerdo ampliação de 2000 vezes e no lado direito da página ampliação de 4000 vezes.

Já no caso das microscopias dos compósitos que tem xisto retortado e xisto retortado queimado na sua composição não foi possível observar uma diferença significativa nas microscopias do material compatibilizado e sem compatibilização.

5.6.2. Análises de CED

Nesta seção é feita uma análise dos dados obtidos das curvas de CED para os compósitos que obtiveram os melhores desempenhos dentro da análise fatorial.

Tabela XIX: Dados obtidos das curvas de CED para os melhores resultados obtidos da análise fatorial e os polímeros puros.

Amostra	T cristalização (°C)	Cristalinidade (%)	T fusão (°C)
PP puro	112,2	31,7	165,1
PP/FM	115,1	27,6	163,7
PP/XR	122,4	24,1	164,5
PP/XRQ	121,1	24,0	164,4
PEAD puro	115,7	56,9	135,0
PEAD/FM	115,9	48,7	133,2
PEAD/XR	117,1	49,5	133,3
PEAD/XRQ	116,9	48,1	133,2

Avaliando primeiro os resultados para compósitos que utilizam PP como matriz, pode-se ver que a adição de carga ao polímero provoca um aumento na temperatura de cristalização e baixa os valores de cristalinidade. O que é esperado, as partículas de carga penetram na matriz separando as cadeias poliméricas reduzindo a cristalinidade. A adição de carga provoca uma redução da temperatura de fusão, também pelo mesmo motivo citado anteriormente, menor interação entre as cadeias o que facilita mais o seu escoamento e, portanto, baixando o ponto de fusão.

No caso dos compósitos que utilizam matriz de PEAD também podem ser observados os mesmos fatos que para os compósitos que utilizam PP como matriz.

5.6.3. Curvas de torque

Nesta parte do trabalho são avaliadas as curvas de torque dos experimentos realizados para a montagem do planejamento fatorial. Nesta etapa foram escolhidos apenas um tipo de PP e PEAD, em função dos resultados obtidos na etapa anterior. Também foram selecionadas cargas que apresentaram, pelo menos, um resultado bom

e que possuíssem alguma afinidade com o agente de compatibilização a ser empregado (anidrido maleico).

Na Tabela XX são mostrados os dados de torque do planejamento fatorial PP/farinha de madeira (FM), PP/ xisto, e PP/xisto queimado, sempre com PP de TF = 3,5 g/10min. No caso de PP/FM é possível observar que para todos os experimentos, ocorre um aumento de torque, quando este é comparado ao torque do polímero puro (3,7 Nm). Observando a tabela novamente pode-se ver claramente um efeito causado pelo tempo de secagem, onde todos os experimentos que utilizam o tempo de secagem mais baixo (3 horas) apresentam menor torque que os experimentos que utilizam tempos mais altos (6 horas). Por isso em relação ao torque para este tipo de compósito podemos afirmar que 3 horas é um tempo de secagem ideal. Mas tendo em vista o processamento do compósito podemos afirmar que os valores de torque não variaram muito, apesar da modificação da formulação.

Tabela XX: Valores de torque da análise fatorial para compósitos de PP/farinha de madeira (FM) (80/20), PP/xisto retornado (XR), PP/xisto retornado queimado (XRQ), contendo PP de taxa de fluidez 3,5 g/10min.

TS* (horas)	Concentração de PB** (%)	Concentração de AM*** (%)	Torque FM (Nm)	Torque XR (Nm)	Torque XRQ (Nm)
3	0,05	0,5	4,1	4,0	3,6
6	0,05	0,5	4,4	4,0	3,6
3	0,1	0,5	4,0	4,0	3,4
6	0,1	0,5	4,4	4,0	3,2
3	0,05	1,0	4,0	4,0	3,3
6	0,05	1,0	4,3	4,0	3,4
3	0,1	1,0	4,1	3,8	3,3
6	0,1	1,0	4,3	3,8	3,4

*TS = tempo de secagem

**PB = peróxido de benzoila

***AM = anidrido maleico

Para compósitos contendo PP/xisto retornado (XR), com PP de TF = 3,5 g/10min podemos observar que os valores são muito próximos, mostrando que praticamente

não ocorrem alterações nos valores de processamento quando variamos a formulação deste tipo de compósito.

Também na mesma tabela podem ser observados valores de torque para compósitos contendo PP/XRQ, onde pode ser observada uma pequena variação do torque em função do número do experimento do fatorial, onde mais uma vez foi constatado que pouco se altera nos valores de torque do processamento quando se altera a formulação do compósito. Mais uma vez pode ser observado um efeito de plastificação provocado pela presença do XRQ.

Comparando os compósitos que utilizam matriz de PP não compatibilizado (PP/FM = 4,6 Nm, PP/XR = 3,8 Nm e PP/XRQ = 3,9 Nm) com compósitos de PP compatibilizado (Tabela XVII), pode ser observada uma queda nos valores de torque para praticamente todos os experimentos, exceção feita aos 2 últimos experimentos em que é utilizado como carga o xisto retornado que reproduziu os valores de torque dos compósitos sem agentes de compatibilização. Este resultado não é esperado, pois com a compatibilização do compósito deveria aumentar os valores de torque em função da formação de novas interações entre a matriz e a carga ou na própria matriz.

Na Tabela XXI são mostrados os valores de torque para os compósitos contendo PEAD/FM. Neste caso podemos observar dois fatos: primeiro, os valores de torque são mais altos que o do polímero puro (11,9 Nm) e, segundo, ocorre uma variação maior de torque (em valores absolutos), que chega a aproximadamente 1 Nm. Esta maior variação do torque pode ser atribuída principalmente ao menor TF da matriz, que faz com que uma mínima modificação na composição do compósito possa provocar uma maior variação do torque, em função da mudança de viscosidade que ocorre neste.

Também nela são mostrados valores de torque para compósitos PEAD/XR. Neste caso pode ser observado o mesmo comportamento do anterior, mas com um valor de torque mais baixo que o do polímero puro. Aqui, fica mais uma vez evidenciada, a capacidade do XR em atuar como um agente plastificante. Um resultado similar pode ser atribuído aos compósitos PEAD/XRQ, apenas com a diferença nos valores de torque e na amplitude da diferença deste, pois a variação neste caso, chega a aproximadamente 1,5 Nm.

Tabela XXI: Valores de torque da análise fatorial para compósitos de PEAD/farinha de madeira (FM) (80/20), PEAD/xisto retortado (XR), PEAD/xisto retortado queimado (XRQ), contendo PEAD de taxa de fluidez 1,0 g/10min

TS* (horas)	Concentração de PB** (%)	Concentração de AM*** (%)	Torque FM (Nm)	Torque XR (Nm)	Torque XRQ (Nm)
3	0,05	0,5	12,2	10,2	9,3
6	0,05	0,5	12,4	10,4	9,7
3	0,1	0,5	12,8	9,7	10,3
6	0,1	0,5	12,9	10,3	10,5
3	0,05	1,0	12,1	9,4	9,1
6	0,05	1,0	12,4	9,9	9,8
3	0,1	1,0	12,7	9,5	9,7
6	0,1	1,0	13,4	9,8	10,1

*TS = tempo de secagem

**PB = peróxido de benzoíla

***AM = anidrido maleico

Analisando agora os compósitos que utilizam matriz de PEAD não compatibilizado (PEAD/FM = 12,3 Nm, PEAD/XR = 9,7 Nm e PEAD/XRQ = 8,4 Nm) com compósitos de PEAD compatibilizado (Tabela XX), é observado um comportamento diferente do que foi observado nos compósitos que usam PP, pois em muitos casos ocorre o aumento dos valores de torque quando os compósitos são compatibilizados. O resultado obtido nesta etapa é esperado, pois com a compatibilização do compósito deve aumentar os valores de torque em função da formação de novas interações entre a matriz e a carga ou na própria matriz.

5.6.4. Experimentos fatoriais para avaliação das propriedades mecânicas

Os estudos para melhoria da tensão máxima de tração em compósitos de PP/carga e PEAD/carga, foram realizados utilizando-se uma técnica de planejamento fatorial em dois níveis. Neste caso foi escolhida a tensão máxima de tração, como

propriedade usada para a otimização. As variáveis escolhidas para a realização do estudo são as mesmas estudadas em seus efeitos sobre o torque, e estão colocadas na Tabela XXII.

Tabela XXII: Variáveis utilizadas nos planejamentos fatoriais.

Variável	Nível baixo	Nível alto
Tempo de secagem (horas)	3	6
% de peróxido de benzoíla	0,05	0,1
% de anidrido maleico	0,5	1,0

A Tabela XXIII mostra o planejamento fatorial para o compósito PP/farinha de madeira (FM), contendo 20 % de FM. Já na Tabela XXIV é possível ver os efeitos e seus respectivos desvios padrão, calculados a partir dos dados de tensão máxima de tração. Na determinação do desvio padrão podemos utilizar diversas metodologias, as mais utilizadas são: levar em consideração o desvio padrão da média (valor colocado na 2 linha da Tabela XXIV ou então calcular o desvio padrão através da seguinte relação:

$$DP = \left(\sqrt{\frac{(n1)^2 + (n2)^2 + (n3)^2}{3}} \right) \quad (19)$$

Quando analisamos os efeitos dos compósitos de PP/FM (Tabela XXIV), utilizando o critério de desvio padrão pode-se visualizar o número de variáveis a serem analisadas e as que vão ser excluídas. Podemos visualizar que apenas as variáveis negativas são descartadas, com isso pode ser observada a influência de cada uma das variáveis individualmente e todas em conjunto. Este fato nos indica que se aumentarmos mais ainda a concentração de cada variável individualmente, devem ser obtidos resultados melhores de tensão máxima de tração dos compósitos em análise.

Tabela XXIII: Fatorial 2^3 para as variáveis tempo de secagem (TS), concentração de peróxido de benzoíla (PB) e de anidrido maleico (AM), para os compósitos de PP/carga, com 20 % de carga na sua composição, onde: FM = farinha de madeira, XR = xisto retortado e XRQ = xisto retortado queimado.

Número do ensaio	TS (h)	Conc. PB (%)	Conc. AM (%)	TM PP/FM (MPa)	TM PP/XR (MPa)	TM PP/XRQ (MPa)
1	3	0,05	0,5	18,7 ± 1,2	23,0 ± 1,1	22,1 ± 0,4
2	6	0,05	0,5	20,9 ± 0,7	25,0 ± 2,0	26,3 ± 2,7
3	3	0,1	0,5	19,5 ± 1,3	24,7 ± 1,3	24,6 ± 1,3
4	6	0,1	0,5	21,6 ± 1,2	26,4 ± 1,7	25,0 ± 2,2
5	3	0,05	1,0	21,1 ± 1,1	24,4 ± 1,2	25,7 ± 1,8
6	6	0,05	1,0	22,0 ± 1,1	25,0 ± 1,3	26,1 ± 0,6
7	3	0,1	1,0	20,6 ± 2,1	24,9 ± 1,4	27,0 ± 3,4
8	6	0,1	1,0	23,1 ± 1,9	27,3 ± 0,9	26,7 ± 1,6

Tabela XXIV: Efeitos do tempo de secagem da carga (TS), da concentração de peróxido de benzoíla (PB) e de anidrido maleico (AM) para compósitos de PP / cargas (farinha de madeira, FM; xisto retortado e xisto retortado queimado (XR e XRQ, respectivamente).

Variáveis e interação entre variáveis	Valor do efeito		
	PP/(FM)	PP/XR	PP/XRQ
Média	20,9 ± 1,4	25,1 ± 1,3	25,4 ± 1,6
(TS)	1,925 ± 0,28	1,67 ± 0,24	1,175 ± 0,92
(% PB)	0,525 ± 0,28	1,47 ± 0,24	0,775 ± 0,92
(% AM)	1,525 ± 0,28	0,625 ± 0,24	1,875 ± 0,92
(TS) X (% PB)	0,375 ± 0,28	0,375 ± 0,24	-1,125 ± 0,92
(TS) X (% AM)	-0,225 ± 0,28	-0,175 ± 0,24	-1,125 ± 0,92
(% PB) X (% AM)	-0,225 ± 0,28	0,075 ± 0,24	0,175 ± 0,92
(TS) X (% PB) X (% AM)	0,425 ± 0,28	0,525 ± 0,24	0,775 ± 0,92

Apesar do indicativo dos efeitos serem positivos, estes deveriam contribuir para melhoria das propriedades mecânicas da formulação, este fato não ocorreu. Na melhor

das hipóteses o que se conseguiu foi à reprodução dos resultados do compósito sem a adição de anidrido ou peróxido, os valores ficam muito próximos, como pode ser visto na Tabela XXV. Ocorre uma pequena queda no valor do módulo, um pequeno aumento no valor do alongamento na ruptura enquanto o valor da tensão máxima de tração se mantém.

Tabela XXV: Dados de propriedades mecânicas de compósitos de PP/FM e de PP/FM formulados conforme planejamento fatorial.

	Compósito normal	Compósito com adição de AM e PB
Tensão Máxima de tração (MPa)	23,0 ± 1,9	23,1 ± 1,9
Alongamento na ruptura (%)	4,1 ± 0,7	4,6 ± 0,4
Módulo de Young (MPa)	1378 ± 128	1258 ± 137

Os resultados desse primeiro fatorial nos indicam que trabalhando com todas as variáveis em nível alto, é onde temos o melhor resultado (ver experimento 8 na Tabela XXIII). Também nos indica que para melhoria da formulação teremos que elevar mais as quantidades de peróxido e anidrido maleico e fazer uma nova avaliação. Apesar do indicativo de que o tempo de secagem contribua positivamente é inviável aumentá-lo além de 6 horas.

Observando ainda a Tabela XXIII, visualiza-se o planejamento fatorial para o compósito PP/xisto retornado (XR), contendo 20 % de XR. Já na Tabela XXIV são mostrados os efeitos e seus respectivos desvios padrão, calculados a partir dos dados de tensão máxima de tração.

Analisando os dados desta série de compósitos pode-se notar que ficam apenas as contribuições positivas dos efeitos para o sistema, duas com forte contribuição e devem ser as principais, o tempo de secagem e a concentração de peróxido de benzoíla, e ainda tem-se: o percentual de AM, a interação entre TS e % PB e a interação entre as três variáveis TS, % PB e % AM, em menor grau. Devido ao fato de todas as variáveis terem uma contribuição positiva, uma elevação de pelo menos duas

delas o % PB e % AM devem melhorar as propriedades mecânicas dos compósitos estudados. Apesar do indicativo dos efeitos serem positivos, e que se esperaria uma melhoria das propriedades do compósito, isto não ocorreu, na melhor das hipóteses o que se conseguiu foi a reprodução dos resultados do compósito sem a adição de anidrido ou peróxido, os valores ficam muito próximos, como pode ser visto na tabela a seguir. Ocorre um pequeno aumento no valor do módulo e no valor do alongamento na ruptura e uma pequena redução no valor da tensão máxima de tração.

Tabela XXVI: Resultados de propriedades mecânicas de compósitos de PP/XR e de PP/XR formulados conforme planejamento fatorial.

	Compósito normal	Compósito com adição de AM e PB
Tensão Máxima de tração (MPa)	28,7 ± 1,8	27,3 ± 0,9
Alongamento na ruptura (%)	4,9 ± 0,6	5,6 ± 0,5
Módulo de Young (MPa)	1250 ± 460	1281 ± 65

Também, nesse caso, os resultados do fatorial nos indicam que trabalhando com todas as variáveis em nível alto, é onde temos o melhor resultado, ver o ensaio número 8 na Tabela XXVII. Também nos indica que para melhoria da formulação teremos que elevar mais as quantidades de peróxido e anidrido maleico e fazer uma nova avaliação. Apesar do indicativo de que o tempo de secagem contribua positivamente é inviável aumentá-lo além de 6 horas.

Observando ainda a Tabela XXVII podemos visualizar o planejamento fatorial para o compósito PP/xisto retornado queimado (XRQ), contendo 20 % de XRQ. Já na Tabela XXVIII é possível ver os efeitos e seus respectivos desvios padrão, calculados a partir dos dados de tensão máxima de tração.

Tabela XXVII: Dados de propriedades mecânicas de compósitos de PP/XRQ e de PP/XRQ formulados conforme planejamento fatorial.

	Compósito normal	Compósito com adição de AM e PB
Tensão Máxima de tração (MPa)	25,4 ± 2,1	27,0 ± 3,4
Alongamento na ruptura (%)	5,0 ± 0,5	4,6 ± 0,7
Módulo de Young (MPa)	1340 ± 154	1327 ± 203

Os resultados desse fatorial nos indicam que trabalhando com duas das variáveis em nível alto e uma em nível mais baixo, é onde temos o melhor resultado, ver o ensaio número 7 na Tabela XXIII. Também nos indica que para melhoria da formulação teremos que elevar mais as quantidades de peróxido e anidrido maleico e fazer uma nova avaliação. Neste caso os experimentos nos indicam que devemos utilizar um tempo de secagem mais baixo.

A Tabela XXVIII mostra o planejamento fatorial para o compósito PEAD/farinha de madeira (FM), contendo 20 % de FM. Já na Tabela XXIX é possível ver os efeitos e seus respectivos desvios padrão, calculados a partir dos dados de tensão máxima de tração.

Analisando os dados da Tabela XXIX, pode ser visto que apenas cinco dos efeitos são consideráveis, o tempo de secagem, percentual de peróxido de benzoíla, o percentual de anidrido maleico, interação entre tempo de secagem e percentual de peróxido de benzoíla e a interação tempo de secagem percentual de anidrido maleico. O restante dos efeitos é desprezado devido ao seu valor ser menor do que o desvio padrão. Pode ser visto que os efeitos que fariam a contribuição negativa foram descartados. Avaliando os efeitos positivos podemos ver que o aumento de pelo menos duas variáveis deve melhorar ainda mais o resultado da otimização do compósito, o percentual de peróxido de benzoíla e o percentual de anidrido maleico.

Tabela XXVIII: Fatorial 2^3 para as variáveis tempo de secagem (TS), concentração de peróxido de benzoíla (PB) e de anidrido maleico (AM), para os compósitos de PEAD/carga, com 20 % de carga na sua composição, onde FM = farinha de madeira, XR = xisto retortado e XRQ = xisto retortado queimado

Número do ensaio	TS (h)	Conc. PB (%)	Conc. AM (%)	TM FM (MPa)	TM XR (MPa)	TM XRQ (MPa)
1	3	0,05	0,5	19,1 ± 0,4	18,6 ± 1,1	19,3 ± 0,9
2	6	0,05	0,5	17,3 ± 1,2	20,6 ± 1,0	20,4 ± 0,8
3	3	0,1	0,5	18,8 ± 0,7	20,4 ± 0,7	20,8 ± 0,7
4	6	0,1	0,5	21,0 ± 1,2	20,6 ± 1,3	19,8 ± 1,2
5	3	0,05	1,0	19,8 ± 1,1	18,7 ± 0,8	19,6 ± 1,2
6	6	0,05	1,0	18,6 ± 1,4	20,9 ± 0,7	20,7 ± 0,7
7	3	0,1	1,0	19,4 ± 0,8	20,0 ± 1,0	20,5 ± 0,6
8	6	0,1	1,0	21,9 ± 1,4	20,4 ± 1,2	21,1 ± 1,1

Tabela XXIX: Efeitos do tempo de secagem da carga (TS), da concentração de peróxido de benzoíla (PB) e de anidrido maleico (AM) para compósitos de PEAD / cargas (farinha de madeira, FM; xisto retortado e xisto retortado queimado (XR e XRQ, respectivamente).

Variáveis e interação entre variáveis	Valor do efeito		
	PEAD/FM	PEAD/XR	PEAD/XRQ
Média	19,5 ± 1,4	20,0 ± 0,9	20,3 ± 0,6
(TS)	0,425 ± 0,15	1,2 ± 0,08	0,45 ± 0,44
(% PB)	1,575 ± 0,15	0,65 ± 0,08	0,55 ± 0,44
(% AM)	0,875 ± 0,15	-0,05 ± 0,08	0,4 ± 0,44
(TS) X (% PB)	1,925 ± 0,15	-0,9 ± 0,08	-0,65 ± 0,44
(TS) X (% AM)	0,225 ± 0,15	0,1 ± 0,08	0,4 ± 0,44
(% PB) X (% AM)	-0,125 ± 0,15	0,175 ± 0,08	0,1 ± 0,44
(TS) X (% PB) X (% AM)	-0,075 ± 0,15	-0,075 ± 0,08	0,4 ± 0,44

Neste grupo de amostras ocorreu o comportamento esperado, ou seja, houve elevação da tensão máxima de tração conforme se altera a formulação, neste caso também se conseguiu um aumento no alongamento na ruptura e uma pequena queda no valor do módulo. Neste caso, diferentemente dos compósitos contendo PP como matriz, a faixa escolhida é uma faixa adequada para a otimização, pois no caso dos compósitos de PP terão que se procurar faixas mais adequadas para que ocorra realmente a otimização dos compósitos, Os resultados dos compósitos simples (sem adição de peróxido de benzoila e anidrido maleico) e dos compósitos com adição de AM e PB, podem ser visto na tabela a seguir.

Tabela XXX: Dados de propriedades mecânicas de compósitos de PEAD/FM e de PEAD/FM formulados conforme planejamento fatorial.

	Compósito normal	Compósito com adição de AM e PB
Tensão Máxima de tração (MPa)	14,3 ± 1,7	21,9 ± 1,4
Alongamento na ruptura (%)	3,7 ± 0,8	6,4 ± 0,7
Módulo de Young (MPa)	909 ± 216	841 ± 95

Os resultados desse grupo de experimentos nos indicam que trabalhando com todas as variáveis em nível alto, é onde temos o melhor resultado (ver experimento 8 na Tabela XXVIII). Também nos indica que para melhoria da formulação teremos que elevar mais as quantidades de peróxido e anidrido maleico e fazer uma nova avaliação.

Continuando a análise dos dados da Tabela XXVIII, agora com compósitos que utilizam xisto retornado como carga mostra o planejamento fatorial para o compósito PEAD/xisto retornado (XR), contendo 20 % de XR. Já na Tabela XXIX, é possível ver os efeitos e seus respectivos desvios padrão, calculados a partir dos dados de tensão máxima de tração.

Analisando os dados e eliminando aqueles que caem dentro do desvio padrão, pode-se constatar que só são deixadas de fora as variáveis com efeitos negativos, o que também pode nos sugerir que elevando o nível de todas as variáveis

conseguiremos também otimizar este tipo de compósito. Devido ao fato de todas as variáveis terem uma contribuição positiva, uma elevação de pelo menos duas delas o % PB e % AM devem melhorar as propriedades mecânicas dos compósitos estudados. Apesar do indicativo de que o tempo de secagem contribua positivamente é inviável aumentá-lo além de 6 horas.

Neste grupo de amostras não se conseguiu otimizar a variável em estudo (tensão máxima de tração), esta manteve seu valor. Aqui o que melhorou e muito, quase dobrando seu valor, também ocorreu uma queda no valor do módulo de Young, estes resultados podem ser vistos na tabela a seguir. Neste caso, a faixa escolhida não é uma faixa adequada para a otimização da propriedade em estudo, tem-se que se procurar faixas mais adequadas para que ocorra realmente a otimização dos compósitos de xisto retornado com matriz de PEAD, mas os experimentos nos dão a direção a seguir para a otimização, que no caso é diminuir o percentual de peróxido de benzoíla e aumentar o de anidrido maleico.

Tabela XXXI: Dados de propriedades mecânicas de compósitos de PEAD/XR e de PEAD/XR formulados conforme planejamento fatorial.

	Compósito normal	Compósito com adição de AM e PB
Tensão Máxima de tração (MPa)	20,9 ± 0,8	20,9 ± 0,7
Alongamento na ruptura (%)	6,3 ± 0,7	11,4 ± 2,1
Módulo de Young (MPa)	1040 ± 26	862 ± 49

Os resultados desse grupo de experimentos nos indicam que deve-se trabalhar com duas das variáveis em nível alto (TS e % AM) e uma em nível baixo (% PB), é onde temos o melhor resultado (ver experimento 6 na Tabela XXVIII).

Continuando a análise das Tabelas XXVIII e XXIX, agora observando o planejamento fatorial para o compósito PEAD/xisto retornado queimado (XRQ), contendo 20 % de XRQ (Tabela XXVIII) e na Tabela XXIX ver os efeitos e seus respectivos desvios padrão, calculados a partir dos dados de tensão máxima de tração.

Observando os dados da Tabela XXVIII e correlacionando com os efeitos (Tabela XXIX) pode-se ver que tem-se três efeitos para análise; o tempo de secagem, percentual de peróxido de benzoíla (variáveis que contribuem positivamente para o sistema), e a interação entre o tempo de secagem e o percentual de peróxido de benzoíla, com uma forte contribuição negativa, sendo o efeito mais forte dentro deste conjunto.

Nesta parte do estudo parece que os efeitos positivos destas duas variáveis superam o efeito negativo da outra. Neste caso também o fatorial nos aponta para um aumento nos percentuais de peróxido de benzoíla e de anidrido maleico, como pode ser visto quando analisamos o experimento 8 da Tabela XXVIII. Apesar do indicativo de que o tempo de secagem contribua positivamente é inviável aumentá-lo além de 6 horas.

Neste grupo de amostras ocorreu o comportamento esperado, ou seja, houve elevação da tensão máxima de tração conforme se altera a formulação, neste caso também se conseguiu um aumento no alongamento na ruptura e uma queda no valor do módulo de Young. Estes resultados podem ser vistos na tabela a seguir.

Tabela XXXII: Dados de propriedades mecânicas de compósitos de PEAD/XRQ e de PEAD/XRQ formulados conforme planejamento fatorial.

	Compósito normal	Compósito com adição de AM e PB
Tensão Máxima de tração (MPa)	19,1 ± 1,5	21,1 ± 1,1
Alongamento na ruptura (%)	9,1 ± 1,3	11,4 ± 2,9
Módulo de Young (MPa)	930 ± 344	832 ± 58

Analisando os resultados obtidos nesta etapa, a otimização dos compósitos com agentes de compatibilização, pode-se registrar algumas observações:

- Os compósitos que utilizam matriz de PEAD sentiram mais os efeitos da adição de agentes de compatibilização do que os compósitos que utilizam uma matriz com PP. No caso de compósitos que utilizam matriz de PEAD em dois dos três sistemas onde foi Realizada a otimização obtiveram-se resultados satisfatórios, sendo que um deles obteve-se um resultado muito bom, o compósito PEAD/FM com todas as variáveis em nível alto a tensão máxima de tração subiu de 14,3 MPa para 21,9 MPa, conseguindo-se um aumento de 53% na propriedade analisada.

- Nos compósitos que se utiliza matriz de PP, apenas um deles apresenta melhora da tensão máxima de tração.

- Em termos de otimização, com as variáveis utilizadas e nos níveis explorados pode-se constatar que o compósito que utiliza XRQ como carga é o que se conseguiu realizar uma otimização independente da matriz utilizada. Mas mais uma vez se deve destacar que o compósito PEAD/FM foi o que obteve o melhor resultado de otimização.

- Avaliando todo o conjunto de dados obtidos para os dois compósitos pode-se observar que para continuar a investigação sobre a otimização deve-se elevar praticamente todas as variáveis em estudo, com exceção do tempo de secagem, por que um tempo mais longo que 6 horas começa a ficar inviável industrialmente.

6. CONCLUSÕES

As curvas de torque nos deram um bom indicativo de que as cargas utilizadas neste trabalho atuam como agentes de plastificação, a exceção da farinha de madeira. Fato este caracterizado pelo aumento do percentual de carga no compósito sem um aumento significativo de torque. Xisto retornado e xisto retornado queimado foram às cargas que apresentaram os melhores efeitos de plastificação. No caso dos compósitos com matriz de PEAD provocam uma queda significativa nos valores de torque. Como esperado os compósitos que utilizam como matriz, polímeros com índices de fluidez menores apresentam maior torque.

As melhores propriedades mecânicas foram obtidas quando foi utilizado como matriz as poliolefinas de taxa de fluidez menores PP = 3,5 g/10min e PEAD = 1,0 g/10min. Os compósitos utilizando como carga xisto retornado e xisto retornado queimado são os que apresentam as melhores propriedades mecânicas, sendo em alguns casos estas melhores que o polímero puro, mesmo com percentuais de carga mais altos, quando avaliados em função da tensão máxima de tração e do módulo de Young. Já no caso do alongamento na ruptura ocorre uma queda desta propriedade para todos os compósitos, sendo esta queda elevada quando se aumenta o percentual de carga no compósito, independente da carga utilizada.

Ocorreram grandes problemas de dispersão da argila quando o percentual desta no compósito é superior a 5 %, este problema gerou uma perda drástica nas propriedades mecânicas dos compósitos de argila, e tornou difícil sua avaliação e comparação com as outras cargas.

Através das micrografias dos compósitos de PP/xisto retornado foi possível constatar uma boa evidência de que ocorre fragmentação da partícula de xisto durante o processamento do compósito, deixando a partícula de xisto retornado quase na escala nanométrica. Isto deve ser um dos fatores que levam esta carga a ter excelentes propriedades de reforço.

Ocorreram poucas variações de torque nos experimentos realizados para montagem do planejamento fatorial. Os compósitos que utilizam matriz de PEAD sentiram mais os efeitos da adição de agentes de compatibilização do que os compósitos que utilizam uma matriz com PP, isto se deve provavelmente as diferentes estruturas morfológicas das matrizes, helicoidal no caso do PP e linear no caso do PEAD. No caso de compósitos que utilizam matriz de PEAD em dois dos três sistemas onde foi realizada a otimização obtiveram-se resultados satisfatórios, sendo que um deles obteve-se um resultado muito bom, o compósito PEAD/FM com todas as variáveis em nível alto a tensão máxima de tração subiu de 14,3 MPa para 21,9 MPa, conseguindo-se um aumento de 53% na propriedade analisada.

Nos compósitos que se utiliza matriz de PP, apenas um deles apresenta melhora da tensão máxima de tração, que foram os compósitos com xisto retornado queimado.

Para os níveis estudados no processo de otimização, a carga que demonstrou os melhores resultados é o xisto retornado queimado, que foi quando esta foi adicionada a qualquer das matrizes poliméricas gerou compósitos com tensão máxima de tração maior que os respectivos compósitos não compatibilizados. Já quando observamos os compósitos que utilizam xisto retornado como carga, não foi constatada nenhuma melhora de tensão máxima de tração, independente da matriz utilizada. Isto nos permite concluir que a redução da fase orgânica que o xisto retornado queimado sofre, devido ao processo de queima aliado ao surgimento de reentrâncias na estrutura da partícula levam a uma melhor atuação do agente de compatibilização.

Já quando observamos compósitos que utilizam farinha de madeira, podemos observar que quando é utilizada uma matriz de PEAD, ocorreremos melhores resultados de otimização da tensão máxima de tração, demonstrando a grande interação que é promovida pelo agente de compatibilização entre a matriz e a carga.

Este resultado supera percentualmente os resultados obtidos com compósitos que utilizam xisto retornado queimado na sua composição, mas a vantagem da utilização do xisto retornado queimado se deve a este servir tanto para PP, quanto para PEAD.

Em termos de otimização, com as variáveis utilizadas e nos níveis explorados pode-se constatar que o compósito que utiliza XRQ como carga é o que se conseguiu realizar uma otimização independente da matriz utilizada. Mas mais uma vez se deve destacar que o compósito PEAD/FM foi o que obteve o melhor resultado de otimização.

Avaliando todo o conjunto de dados obtidos para os dois compósitos pode-se observar que para continuar a investigação sobre a otimização deve-se elevar praticamente todas as variáveis em estudo, com exceção do tempo de secagem, por que um tempo mais longo que 6 horas começa a ficar inviável industrialmente.

Isso confirma a hipótese de que simplesmente não adianta adicionar agentes de compatibilização ou aumentar cada vez mais sua quantidade no compósito, pois deve ser feito um estudo e cada compósito ser avaliado para saber quais são as condições ótimas para gerar as melhores propriedades mecânicas.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - Paul, D.R.; Newman S.; *Polymer Blends*; Academic Press: New York, 1978.
- 2 - Veenstra, H.; van Lent B.J.J.; Posthuma, de Boer A.; *Polymer*; **1999**; 40, 1119.
- 3 - Olagoke, O. L.; Lloyd, M. R.; Montgomery, T. S., *Polymer-Polymer Miscibility*, Academic Press, New York, 1979.
- 4 - Pukánszky, B.; *In Polypropylene: Structure, Blends and Composites*, Vol 3 (Karger-Kocsis, J; Ed.), Chapman and Hall, London, 1995.
- 5 - Rothon, R. *Particulate-Filled Polymer Composites*, Longman Scientific Technical Harlow, 1995.
- 6 - Ess, J. W.; and Hornsby, P. R.; *Plastic, Rubber Compos. Process Appl.*, **1987**, 8, 147.
- 7 - Tabor, D.; *Tribology in Particulate Technology* (Briscoe, B. J.; and Adams, M. J.; Eds), Adam Hilger, Bristol, 1987.
- 8 - Pukánszky, B; and Fekete, E.; *Mineral Fillers in Thermoplastics, Raw Materials and Compounding*, Vol 1 (Jnacar, J., Ed), Springer, Berlin, 1999.
- 09 - Fu, Q.; Wang, G.; Shen, J.; *Journal Applied Polymer Science*, **1993**, 49, 673.
- 10 - Li, D. M.; Zheng, W. G.; Qi, Z. N.; *Journal Material Science*, **1994**, 29, 3754.
- 11 - Norma ASTM D 1505.
- 12 - Brydson, J. A.; *Plastics Materials* , 6 Ed, Butterworth-Heinemann, Boston, 1995.
- 13 - Billmeyer, F. W. J. – *Textbook of Polymer Science* – Wiley-Interscience, USA 1984.
- 14 - Odian, G.; *Principles of Polymerization*, John Wiley & Sons, Inc, New York 1991.
- 15 - Informativo Ipiranga Petroquímica.
- 16 - *Revista Plástico Moderno*, Ed 356 de Junho de 2004.
- 17 - *Anuário da Indústria Química Brasileira 2004* - Abiquim.
- 18 - Brandrup, J.; Immergut, E. H.; Grulke, E. A.; *Polymer Handbook*, John Wiley & Sons, Inc. New York, 1999.

- 19 - Informativo Braskem, http://www.braskem.com.br/site/portal_braskem/pt/produtos_e_servicos/folha_dados/folha_dados.aspx?linha=Poliolefinas&familia=Polipropileno%20-%20PP.
- 20 - Nascimento, R. S. V.; *The potential of Brazilian oil shale as a filler for thermoplastics - Ph.D. Thesis*, Cranfield Institute of Technology School of Industrial Sciences. 1987.
- 21 - Silva, A. L. N.; Rocha, M. C. G.; et al; *Polymer testing*, **2002**, 21 57-60.
- 22 - Nielsen, L. E.; *Mechanical Properties of Polymers and Composites*, Marcel Dekker, New York, 1974.
- 23 - Kojima, Y., Usuki, A. M., Okada, T.; *Journal Polymer Science ,Part A: Polymer Chem.*,**1993**, 31 983.
- 24 - Tyan, H. L., Liu, Y. C., Wei, K. H.; *Polymer*, **1999**, 40 (17) 4877.
- 25 - Lan, T., Kaviratna, P. D., Pinnavaia, T. J.; *Journal Physics Chem Solids*, **1996**, 57, 6.
- 26 - Ma, J., Zhang, S., Qi, Z. N.; *Journal Applied Polymer science*, **2001**, 2 (6) 1444.
- 27 - Liu, X. H.; Wu, Q. J.; *Polymer*, **2001**, (42), 10013.
- 28 - Hasegawa, N., Okamoto H., Kawasumi, M.; *Macromolecular Material Eng*, **2000**, 280, 76.
- 29 - Seo, Y., Kim, K. C., Kim, Y. C.; *Polymer*, **2000**, 41, 2639.
- 30 - Li, J., Zhou, C., Gang, W.; *Polymer Testing*, **2003**, 22, 217-223.
- 31 - Mishra, J. K., Hwang, K., Ha, C.; *Polymer*, **2005**, 46, 1995-2002.
- 32 - Tang, Y., Hu, Y., Zhang, R., et al; *Polymer*, **2004**, 45, 5317-5326.
- 33 - GM - Nanocomposites 2004 e GM Website 2005 (<http://www.gm.com/explore/technology/news/index.jsp>).
- 34 - McCrone, W. C., Draftz, R. G. and Delly, J. G.; *Particle Atlas Two*, Ann Arbor Science Publishe Ann Arbor, Mich., 1973.
- 35 - Allen, T.; *Particle Size Measurement*, Chapman and Hall, London, Eng., 1974, 93.
- 36 - Irani, R. R., and Callis, C. F.; *Particle Size Measurement Interpretation and Application*, Jonh wiley & Sons, Inc., New York, 1963.

- 37 - Gregg, G. J. and Sing, K. S. W.; *Adsorption, Surface Area, and Porosity*, Academy Press, New York, 1967.
- 38 - Brunauer, S., Emmett, P. H., and Teller, E.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1938**, 60, 309 .
- 39 - Adamson, A. W.; *Physical Chemistry of Surfaces*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., New York. 1960.
- 40 - Furnas, C. C, *Ind. Eng. Chem.*, **1931**, 23, 1052.
- 41 - Bicerano, J.; *Prediction of Polymer Properties*; 2^a Ed, Marcel Dekker Inc, New York, 1996.
- 42 - Nicholson, J. W.; *The Chemistry of Polymer*, The Royal Society Chemistry, Cambridge, 1991.
- 43 - Haworth, B.; Jumpa, S.; *Polym Compos*, **1999**; 28(8), 363.
- 44 - Wang, Z.; *Journal of Applied Polymer Science*, **1996**, 60(12), 2239.
- 45 - Fu, Q.; Wang, G.; *Journal Applied Polymer Science*, **1993**, 49, 1985.
- 46 - Fu, Q.; Wang, G.; *Polymer Eng Science*, **1992**, 32, 94.
- 47 - Wu, S.; *Journal Polymer Science, Polymer Phys.*, **1983**, 21, 699.
- 48 - Wang SJ, Yu JG, Yu JL: *Polymer Degradation and Stability*, **2005**, 87(3) 395-401.
- 49 - Tidjani A; *Polymer Degradation and Stability*, **2005**, 87(1), 43-49.
- 50 – Chung, M.J.; Jang, L.W.; Shim, J.H.; Yoon, J.S.; *Journal of Applied Polymer Science*, **2005**, 95(2) 307-311.
- 51 - Stark, N. M.; White, R. H.; Clemons, C. M. *Heat release rate of wood-plastic composites*, *Sample Journal*, **1997**, 33, 26-31.
- 52 - Koenig, K. M.; Sypkens, C. W.; *Wood and Wood Products*, **2002**, 5, 49-58.
- 53 - Brandt, C. W.; Fridley, K. J.; *Wood and Fiber Science*, **2003**, 35, 135-147.
- 54 - Clemons, C.; *Forest Products Journal*, **2002**, 52(6), 10-18.
- 55 - Youngquist, J. A.; *Forest Products Journal*, **1995**, 45(10), 25-30.
- 56 - British Plastics & Rubber. *Growth in consumption of extruded wood-plastic composites*, London: MCM Publishing Ltda., v. May, 2001.
- 57 - Schut, J. H.; *Plastics Technology*, **1999**, 45(3), 46.
- 58 - English, B.: *Wood-filled plastics: an introduction*, In: Annual meeting of Window and Door Manufacturers Association, 2000, USA. Summaries. Arizona, 2000

- 59 - Joseph, K.; Varghese, S.; Kalaprasad, G.; Thomas, S.; Prasannakumari, L.; Koshy, P.; Pavithran, C.: *European Polymer Journal*, **1996**, 32(10), 1243-1250.
- 60 - Mattoso, L. H. C.; *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **1999**, IX(2), 16.
- 61 - Joseph, P. V.; Rabello, M. S.; Mattoso, L. H. C.; Joseph, K.; Thomas, S.; *Composites Science and Technology*, **2002**, .62, 1357-72.
- 62 - Colom, X.; Caarrasco, F.; Pagès, P.; Canavate, J.; *Composites Science and Technology*, **2003**, 63, 161-169.
- 63 - Stark, N. M.; *Forest Products Journal*, **1999**, 49(6), 39-46.
- 64 - Stark, N. M.; Rowlands, R. E.; *Wood and Fiber Science*, **2003**, 35(2), 167-174.
- 65 - Saheb, D. N.; Jog, J. P.; *Advances in Polymer Technology*, **1999**, 18(4), 351-363.
- 66 - Tdjane A ,WilKle; C. A.; *Polymer degradation and stability*, **2001**, 74, 33-37.
- 67 - RAY, S.S., OKAMOTO, M.; *Progress in Polymer Science*, **2003**, 28(11), 1539-1641.
- 68 - Gorrasi, G., Tortora, M., Vittoria, V., Kaempfer, D., Mülhaupt, R.; *Polymer*, **2003**, 44(13), 3679-3685.
- 69 - Body, S. A.; Mortland, M. M. & Chiou, C. T.; *American Journal*, **1988**, 54, 652 .
- 70 - Kornmann, X. –“Synthesis and Characterization of Thermoset - clay Nanocomposites”, Introduction, Lulea Tekniska University 1999.
- 71 - Kawasumi, M., Haseagawa, N., Kato, M., Usuki, A., Okada, A.; *Macromolecules*, **1997**, 30(20), 6333-6338.
- 72 - Stewart, R.; *Plastics Engineering*, **2004**, 22-29.
- 73 - Garía-López, D., Picazo, O., Merino, J.C., Pator, J.M.: *European Polymer Journal*, **2002**, 39(5), 945-950.
- 74 - Tidjani, A., Wald, O., Pohl, M., Hentschel, M.P., Schartel, B.; *Polymer Degradation and Stability*, **2003**, 82(1), 133-140.
- 75 - Xu, W., Liang, G., Zhai, H., Tang, S., Hang, G., Pan, W.; *European Polymer Journal*, **2003**, 39(7), 1467-1474.
- 76 - Site petrobrás (www.br.com.br).
- 77 - Ballice, L.; Saglam, M.; Reimer R.; Schulz, H.; *Fuel*, **1998**, 77, 1431.
- 78 - Fonseca, M. C., et al.; *Cerâmica*, **1984**, 30(174), 145-160.

- 79 - Fonseca, M.V.A., et al.; *Cerâmica*, **1985**, 31(191), 227-240.
- 80 - Domka, L.; *Journal of Adhesion Science and Technology*, **1996**, 10 407-420.
- 81 - Lepley, R. H.; *Encyclopedia of Chemical Technology*, vol 4, John Wiley & Sons, New York, 1978.
- 82 - Valcárcel, M.; *Trends Anal. Chem.* **1997**, 16, 124.
- 83 - Beebe, K. R.; Kowalski, B. R.; *Anal. Chem.* **1987**, 59, 1017A.
- 84 - Box, G. E. P.; Hunter, W. G.; Hunter, J. S.; *Statistics for Experiments. An Introduction to Design, Data Analysis and Model Building*; Wiley: New York, 1978.
- 85 - Barros Neto, B.; Scarminio, I. S.; Bruns, R. E., *Planejamento e Otimização de Experimentos*; Editora da Unicamp: Campinas, 1996.
- 86 - Benzo, Z.; Montero, T.; Quintal, M.; Sierraalta, A.; Ruetter, F.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1996**, 11, 445.
- 87 - Wegscheider, W.; Knapp G.; Spitzky, H.; Fresenius' *J. Anal. Chem.*, **1977**, 283, 9.
- 88 - Burton, K.W.C.; Nickless, G., "Optimization Via Simplex. Part I. Background, definitions and a simple application". *Chemometrics Intell. Lab. System.*, 1987.
- 89 - Beveridge, G.S.G.; Schechter, R.S. "Optimization: Theory and Practice". McGraw-Hill, New York, 1970.
- 90 - Eiras, S.P.; Cuelbas, C. J.; de Andrade, J.C., **1994**, 16, 216 - 219.
- 91 - Fisher, R. A. "The Design of Experiments". Oliver & Boyd, Edinburg, 1935.
- 92 - Routh, M.W.; Swartz, P.A e Denton, M. B. *Anal. Chem.*, **1977**, 49, 1422-1428.
- 93 - Barros Neto, B.; Scarmínio, I.S.; Bruns, R.E. "Planejamento e Otimização de Experimentos". Editora da Unicamp, Campinas, 1995.
- 94 - Brereton, R. G. "Chemometrics in Analytical Chemistry - A Review", *Analyst*, **1987**, 112, 1635 - 1657.
- 95 - Box, G. P. G.; Hunter, W. G.; Hunter, J. S. "Statistics for Experimenters: An Introduction To Design, Data Analysis And Model Building". John Wiley & Sons, New York, 1978.
- 96 - Annual Book of ASTM Standards, ASTM Philadelphia, 1973, Pt.41, E473-73.

- 97 - Zaini, M.J.; Fuad, M.Y.; Ismail, Z.; Mansor, M.S.; Mustafah, J.; *Polym Int*, **1997**, 40, 51-55.
- 98 - Nuñez, A. J.; Kenny, J. M.; Reboredo, M. M.; Aranguren, M. I.; Marcovich, N. E.; *Polymer Engineering and Science*, **2002**, 42(4), 733 – 742.
- 99 - Macias. L. *Thermoplastics Enegeneering*. New Your, USA. 2 ed: Elsevier Science Publisher Ltda, 1998.
- 100 – Hiemenz, P. C.;. *Polymer Chemestry: The Basic Concepts*. New York, USA: Marcel Dekker Inc, 1984,
- 101 - Ichaso, M.N.; Albano, C.; González, J.; Perera, R.; Candal, M.V.; *Composites Structures*; v.54, p.207-214, 2001
- 102 - Pramanick, P.K.; Dickson, B.; Thermoplastic composite from recycled plastic and wood flour. In: *Proceedings of the annual technical conference of the society of plastics engineers*; Toronto, p. 3136-3140, 1997.
- 103 – Nuñez, A. J.; Sturm, P. C.; Kenny, J. M.; Aranguren, M.I.; Marcovich, N. E.; Reboredo, M. M.; *Journal of Applied Polymer Science*; **2003**, 88, 1420-1428.
- 104 - Norma ASTM D 1238/95.
- 105 - Brown, M. E.; *Introduction to thermal analysis, techniques and applications*, Chapman and Hall Ltda, 1988,
- 106 - Turi, E. A.; *Thermal characterization of polymer materials*, 2^a ed, vol1, Academic Press, San Diego 1997,
- 107 - Wendlandt, W. W.; *Thermal analysis*, 3^a ed, Jonh Wiley Sons, New York 1986,
- 108 - Haines, P. J.; *Thermal methods of analysis, principles, applications and problems*, Chapman and Hall Ltda., Glasgow 1995.
- 109 - Watson, E. S., O'Neil M. J., Justin, J., Brenner, N.; *Anal. Chem.*, **1964**, 36, 1233.
- 110 - Verdonck, E., Schaap, K., Thomas, L. C.; *Int. Journal Pharm.*, **1993**, 192(3), 949.
- 111 - *Simultaneous Thermal Analysis STA 409 C, Instruction Manual* - Netzsch, Selb Germany.

- 112 - Ionashiro, M.; Giolito, I.; *Nomenclatura, Padrões e Apresentação dos Resultados em Análises Térmicas* São Paulo Brasil.
- 113 - XVII Seminário “*Aplicação da Técnica de Análise Térmica voltada para Institutos Acadêmicos e Indústria*” - Netzsch CD - ROM, 04 de Outubro de 2002, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
- 114 - Bradbury, S.; *An introduction to the optical microscopy*, Microscopy Handbook Series, Oxford Science Publications, 1984
- 115 - Bozzola, J. J.; Russel, D. L., *Electron microscopy*, 2^oEd, Jones and Bartlett Publishers, Boston, 1992.
- 116 - Pluta, M.; *Advanced light microscopy*, vol1, Elsevier, 1998.
- 117 - Sawyer, L.C.; Grubb, D.T.; *Polymer microscopy*, Chapman and Hall, New York, 1987.
- 118 - Slayter, E. M.; Slater, H.S.; *Light and electron microscopy*, Cambridge University Press, 1992.
- 119 - Michler, G.H.; *Applied Spectroscopy Review*, **1993**, 28(4).