

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas

Dissertação de Mestrado

AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO E
PROPRIEDADES MECÂNICAS DE COMPÓSITOS DE
POLIPROPILENO CONTENDO PARTÍCULAS DE TALCO
OBTIDAS POR DIFERENTES ROTAS
DE PROCESSAMENTO

Autor: Marcos Caldas da Cruz
Orientador: Professor Rodrigo Oréfice
Julho de 2008

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas

Marcos Caldas da Cruz

AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO E
PROPRIEDADES MECÂNICAS DE COMPÓSITOS DE
POLIPROPILENO CONTENDO PARTÍCULAS DE TALCO
OBTIDAS POR DIFERENTES ROTAS DE PROCESSAMENTO

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Pós-
Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas da
Universidade Federal de Minas Gerais

Área de concentração: Ciência e Engenharia de Materiais

Orientador: Prof. Rodrigo Oréfice

Co-orientador: Emílio Marcus de Castro Lobato

Belo Horizonte
Escola de Engenharia da UFMG
2008

Aos meus pais, Waldemir Barbosa da Cruz
e Maria Corina Caldas da Cruz
e aos irmãos Cíntia, Flávio e Luciana

AGRADECIMENTOS:

O autor agradece a todos aqueles que, direta ou indiretamente, colaboraram na preparação deste trabalho e, em particular:

Carlos Amauri de Oliveira

Emílio Marcus de Castro Lobato

Flávio Magno de Carvalho Fonseca

Luís Rodolfo M. Bittencourt

Rodrigo Lambert Oréfice

INTRODUÇÃO	12
OBJETIVO PRINCIPAL	15
OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
REVISÃO BIBLIOGRAFICA	16
TALCO	16
MINERALOGIA	16
MORFOLOGIA	18
GÊNESE DO TALCO	20
APLICAÇÕES DO TALCO	21
USO DO TALCO EM POLÍMEROS	21
POLIPROPILENO	23
PROPRIEDADES	25
APLICAÇÕES	28
COMPOSTOS POLIMÉRICOS	29
PROPRIEDADES FÍSICAS E MECÂNICAS	29
COMPORTAMENTO SOB TRAÇÃO	31
MÓDULO DE ELASTICIDADE	33
COMPORTAMENTO REOLÓGICO	34
TRATAMENTO SUPERFICIAL COM SILANOS	36
PROCESSO DE DELAMINAÇÃO	46
MÉTODOS DE ENSAIOS	47
DETERMINAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA	47
ÁREA SUPERFICIAL BET	49
DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DO REFORÇO NO COMPÓSITO	50
ANÁLISE QUÍMICA E MINERALÓGICA	51
MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA - MEV	54
ANÁLISE REOLÓGICA DOS COMPOSTOS	56
ENSAIOS DE TRAÇÃO	56
METODOLOGIA	57
PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	57
MATERIAIS UTILIZADOS	61
RESULTADOS	62
ANÁLISE QUÍMICA	62
ANÁLISES GRANULOMÉTRICAS	63
ÍNDICE DE LAMELARIDADE	67
RAZÃO DE FORMA	67
ÁREA SUPERFICIAL BET E PERDA AO FOGO	67
ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA - TGA	69
ENSAIOS MECÂNICO DE TRAÇÃO	73

COMPORTAMENTO REOLÓGICO(TORQUE)	84
MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	88
CONCLUSÕES	93
RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS	95
SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS.....	96
REFERÊNCIA BIBLIOGRAFICA.....	97

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura cristalina do talco	18
Figura 2 – Talco lamelar macrocristalino e compacto microcristalino	19
Figura 3 – Função dos silanos em sistemas polímero-reforços⁽¹⁶⁾	36
Figura 4 – Estrutura dos agentes compatibilizantes (Silanos)	37
Figura 5 – Interação polímero-silano-substrato	37
Figura 6 – Equipamento de análise granulométrica Malvern	48
Figura 7 – Florescência de raios-x. Sistema de medição	51
Figura 8 – Absorção de raios-x pela matéria	52
Figura 9 – Processo de emissão de fluorescência	53
Figura 10 – Feixe de elétrons da difração de raios-x	55
Figura 11 – Equipamento de análise MEV	56
Figura 12 – Fluxo do processamento mineral do talco	57
Figura 13 – Alpine Horizontal Mill 132 AHM (ilustrativo)	58
Figura 14 – Fluxo de preparação dos corpos de prova	59
Figura 15 – Curva Granulométrica - Malvern	65
Figura 16 – Curva Granulométrica - Sedigraph	66
Figura 17 – Área BET dos compostos de PP/Talco	68
Figura 18 – TGA: B-AR puro sem tratamento superficial	70
Figura 19 – TGA: B-AR tratado com tipo B	70
Figura 20 – TGA: B-AR tratado com tipo A	71
Figura 21 – TGA: A-AR sem tratamento superficial	71
Figura 22 – TGA: A-AR tratado com tipo B	72
Figura 23 – TGA: A-AR tratado com tipo A	72
Figura 24 – Curva tensão x deformação: PP puro	74
Figura 25 – Curva tensão x deformação: PP/B-AR s/ tratamento superficial	75
Figura 26 – Curva tensão x deformação: PP/B-AR com tipo B	76
Figura 27 – Curva tensão x deformação: PP/B-AR com tipo A	77
Figura 28 – Curva tensão x deformação: PP/A-AR s/ tratamento superficial	78
Figura 29 – Curva tensão x deformação: PP/A-AR com tipo B	79
Figura 30 – Curva tensão x deformação: PP/A-AR com tipo A	80
Figura 31 – Módulo de elasticidade (MPa)	80
Figura 32 – Tensão máxima (MPa)	81
Figura 33 – Tensão na ruptura (MPa)	82
Figura 34 – Deformação na tensão máxima (%)	83
Figura 35 – Deformação na ruptura (%)	84
Figura 36 – Reologia: PP puro, B-AR e A-AR sem tratamento superficial	86
Figura 37 – Reologia: A-AR com e sem tratamento superficial	87
Figura 38 – Reologia: B-AR com e sem tratamento superficial	87
Figura 39 – PP/B-AR sem tratamento superficial (1000x). Área lateral	88
Figura 40 – PP/B-AR tratado com tipo B (1000x). Região central	89
Figura 41 – PP/B-AR tratado com tipo B (1000x). Região lateral	89
Figura 42 – PP/B-AR tratado com tipo B (3000x). Região lateral	90
Figura 43 – PP/A-AR tratado com tipo B (3000x)	90
Figura 44 – PP/A-AR tratado com tipo B (5000x)	91
Figura 45 – PP com talco B-AR sem TS	91
Figura 46 – PP com talco A-AR sem TS	92

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Silicatos de acordo com o arranjo dos grupos SiO₄	15
Tabela 2 – Minerais acessórios presentes no talco	19
Tabela 3 – Produção nacional de polipropileno	27
Tabela 4 – Consumo per capita de resinas	28
Tabela 5 – Propriedades dos compostos termoplásticos e termorrígidos	31
Tabela 6 – Parâmetros de controle da injetora	60
Tabela 7 – Propriedades da resina (PP homopolímero)	61
Tabela 8 – Agentes silanos utilizados no tratamento superficial	62
Tabela 9 – Composição química das amostras de talco	63
Tabela 10 – Distribuição granulométrica após moagem a úmido	64
Tabela 11 – Distribuição granulométrica das amostras de talco	65
Tabela 12 – Área BET dos compostos de PP/Talco	68
Tabela 13 – Fator de redução da área BET após tratamento superficial	69
Tabela 14 – P.F das amostras de talco com e sem tratamento superficial	69
Tabela 15 – Teor de silano adicionado	72
Tabela 16 – P.F e percentual de carga dos compostos de PP/Talco	73
Tabela 17 – Resultados de reometria de torque dos compostos	85

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 – Viscosidade relativa de Einstein	35
Equação 2 – Reação de hidrólise	39
Equação 3 – Reação de condensação	40
Equação 4 – Cálculo de adição de silanos	41
Equação 5 – Índice de lamelaridade	47
Equação 6 – Cálculo da razão de forma	47
Equação 7 – Número de Reynolds	49
Equação 8 – Equação de Stokes	49
Equação 9 – Diâmetro máximo de medição	49
Equação 10 – Lei de Bragg	53

RESUMO

Este trabalho teve por objetivo avaliar o comportamento reológico e mecânico de compostos de polipropileno carregados com talco cuja interface foi modificada pela ação de organossilanos. O mineral talco utilizado neste projeto foi processado por moagem a úmido visando elevada delaminação (separação das lamelas da estrutura do mineral) em moinho de pérolas, com conseqüente aumento da razão de forma, e assim comparado com talco processado em moinho do tipo Spiral Jet Mill (moinho de jatos em espiral). As alterações morfológicas geradas pelos diferentes processamentos foram caracterizadas e avaliadas com relação aos ganhos de propriedades. O efeito do tratamento superficial na dispersão do talco na matriz polimérica e sua influência nas propriedades mecânicas dos compostos para o talco com diferentes características de delaminação (processamento mineral) também foram alvo de investigação.

Fluorescência de raios-x, área superficial BET, microscopia eletrônica de varredura, análise termogravimétrica, ensaios mecânicos de tração, difração de raios-x e reologia de torque foram técnicas utilizadas na caracterização e avaliação dos compostos e matérias-primas utilizadas.

Os resultados obtidos mostraram incremento nas propriedades mecânicas dos compostos que utilizaram talco com alto fator de forma, quando comparado aos compostos com talco de menor razão de aspecto. O tratamento superficial do talco com menor fator de forma não permitiu atingir as mesmas propriedades dos compostos que utilizaram o talco com maior delaminação, indicando que o aumento do fator de forma das partículas de talco tem mais influência sobre as propriedades dos compostos do que o tratamento superficial com silano pode proporcionar.

ABSTRACT

The objective of this work was to evaluate the mechanical and rheological properties of polypropylene/talc composites in which the surface of talc has been modified by organosilanes. The talc samples were obtained through an innovative wet grinding process aiming maximum delamination and, consequently, maximum aspect ratio. The results were compared with talc obtained by traditional dry grinding technologies such as jet milling. The morphological modifications created on talc's crystalline structure by different grinding processes were characterized by using different particle size distribution techniques.

Scanning electron microscopy, thermal analysis, mechanical tests (tensile and flexural), x-ray diffraction and rheology of torque were used in the characterization and technical evaluation of raw materials and the final composites as well.

The results showed an increase in the mechanical properties of compounds that have used talc with a high aspect ratio, when compared to the compound with talc of lower aspect ratio. The surface treatment of talc with lower aspect ratio did not allow to reach the same properties of compounds using the talc with greater delamination, indicating that the increase in particle aspect ratio has more influence on the properties of compounds than the surface treatment with silane can provide.

INTRODUÇÃO

Cargas minerais têm ampla aplicação em polímeros termorrígidos, termoplásticos e elastômeros. Inicialmente sua função principal resumia-se a substituir a resina, reduzindo o custo do composto. Atualmente, a adição de reforços minerais desempenha papel fundamental colaborando para a melhoria das propriedades mecânicas dos compostos de forma que o termo carga funcional ou simplesmente reforço é assim utilizado para enfatizar os benefícios positivos que sua adição proporciona. Reforços são definidos como aditivos sólidos que diferem da matriz polimérica em relação a sua composição química e estrutura (SILVA et al., 2002). Entre os mais comumente utilizados podemos citar o carbonato de cálcio, negro de fumo, agalmatolito, fibras vegetais e minerais, etc.

Dentre os reforços utilizados destaca-se o mineral talco (silicato de magnésio hidratado), que é comumente associado ao polipropileno visando incremento nas propriedades do composto como: rigidez, temperatura de distorção ao calor (HDT), módulo de flexão, estabilidade dimensional, resistência à fluência, redução do ciclo de moldagem e efeito nucleante. Como vantagens adicionais pode-se citar: fácil processabilidade, reduzida ação abrasiva nos equipamentos de processamento e obtenção de um material com baixa anisotropia de propriedades devido a geometria lamelar das partículas de talco.

As características físicas e químicas necessárias aos reforços minerais para uso em polímeros incluem a distribuição do tamanho das partículas (importante, pois determina a quantidade de partículas que estarão presentes para um dado carregamento e quanto de área interfacial existirá), forma da partícula, cor, índice de refração, impurezas, densidade, dureza, umidade, estabilidade térmica, módulos, química de superfície e toxicidade (ROTHON, 2002).

O talco é normalmente utilizado em resinas termoplásticas com maior presença em polipropilenos e nas poliamidas. Este trabalho teve foco nas propriedades e performances de compostos de PP/talco.

Atualmente, cerca de 80% da produção nacional de compostos de polipropileno são utilizados pela indústria automobilística na produção de pára-choques, painéis, portas, peças do motor, entre outros. O mercado brasileiro de compostos de polipropileno supera 130 mil toneladas anuais, das quais 75% direcionadas para a indústria

automotiva. Apenas 25% são direcionados aos setores eletroeletrônicos, produtos da linha branca, eletrodomésticos e outros. A relação difere do resto do mundo, onde o mercado de compostos de PP é mais disperso e a indústria automotiva absorve aproximadamente 55% das formulações. A indústria automobilística demanda não só o maior volume dos compostos de polipropileno, como também de pesquisas no desenvolvimento de novos materiais visando redução do peso das peças, menor consumo de combustível, maior resistência ao risco, propriedades mecânicas diferenciadas, etc.

Em sintonia com a elevada demanda da indústria automobilística, os fornecedores vêm disponibilizando produtos com tamanho máximo de partículas cada vez menores, com possibilidade de moagem até dimensões nanométricas, visando máxima área superficial, delaminação e razão de aspecto, incrementando as propriedades dos materiais. Maiores razões de aspecto do talco levam teoricamente a melhores propriedades dos compostos.

Adicionalmente, uma nova rota de processamento mineral baseada na moagem a úmido em moinhos de pérolas, apresenta-se com potencial para promover maior delaminação das folhas de talco, incrementando a razão de aspecto ou razão de forma, expondo as faces hidrofóbicas da estrutura do mineral com conseqüente aumento da área superficial. Esta possibilidade vem ao encontro das necessidades do mercado consumidor de talco e pode representar um salto qualitativo para os compostos de PP/talco (FOURTY et al., 2002).

O desempenho dos compostos depende das propriedades do reforço e da interação na interface polímero-reforço. As propriedades mecânicas são dependentes não somente da quantidade de reforço adicionada, mas também da qualidade da dispersão e da adesão da interface matriz polimérica/reforço. Neste caso, a dispersão do reforço na matriz polimérica é fator crítico de sucesso. Agentes de tratamento superficial como organosilanos são utilizados para promover adesão e dispersão das partículas minerais, através da alteração das interações físicas e químicas da interface carga funcional-polímero e carga-carga (GUTIERREZ et al., 1999). O tratamento superficial de cargas funcionais pode então ser utilizado para modificar as propriedades reológicas, mecânicas, elétricas, óticas e térmicas do sistema adequando-as as condições de processamento e uso.

O mercado consumidor de cargas funcionais demanda novas soluções e o tratamento superficial pode proporcionar produtos diferenciados que apresentem mais fácil

dispersão (baixa viscosidade, elevado percentual de reforço), melhor compatibilidade com a matriz, redução do teor de reforço com ganho de propriedade, dentre outros.

Torna-se imperativo, atualmente, que os fornecedores de minerais avaliem novas rotas de processamento e/ou alterações na natureza dos produtos que viabilizem os novos projetos demandados pelo mercado.

Este trabalho avaliou o efeito do tratamento superficial das partículas de talco com organossilanos nas propriedades reológicas e mecânicas de compostos de polipropileno / talco em diferentes condições de processamento. A influência da granulometria e da razão de forma (morfologia) do mineral também foram alvo de investigação.

A relevância deste estudo baseia-se na necessidade de:

- Identificar a eficiência do processo de moagem a úmido (moinho de pérolas) na delaminação do talco, produzindo um reforço mineral de maior razão de forma, condição esta necessária ao desenvolvimento de produtos de alto desempenho;
- Analisar a influência das diferentes morfologias obtidas através da moagem do talco nas propriedades dos compostos de polipropileno;
- Avaliar as alterações nas propriedades mecânicas e reológicas de compostos de polipropileno carregados com talco, obtidos por diferentes rotas de processamento, com tratamento superficial em comparação ao talco não tratado de forma a orientar seu uso;
- Desenvolver soluções técnicas para o mercado de compostos de polipropileno através da melhoria de desempenho do reforço mineral.

2. OBJETIVO PRINCIPAL

Avaliar o efeito do tratamento superficial com organosilanos no comportamento reológico e propriedades mecânicas de compostos de polipropileno carregados com partículas de talco com diferentes morfologias (razão de forma) obtidas através de diferentes métodos de moagem.

3. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizações químicas, granulométricas e morfológicas das amostras de talco;
- Delaminação do talco em moinho de pérolas, buscando elevar a razão de forma, obtendo-se amostras com D_{50} próximo de 10 microns que permita comparação com amostra de talco comercial (fonte: Magnesita s/a) com granulometria semelhante;
- Comparação morfológica entre o talco produzido por moagem a úmido (alta delaminação) e moagem a seco tradicional;
- Determinação da razão de forma das amostras de talco;
- Submeter amostras de talco obtidas através de diferentes condições de moagem ao tratamento superficial com organosilanos;
- Incorporar talco obtido de diferentes rotas de processamento mineral e químico ao polipropileno;
- Avaliação das propriedades mecânicas e reológicas de polipropileno contendo talco processado a úmido (elevada razão de forma) comparado ao talco processado em sistema tradicional com e sem tratamento superficial.

4. REVISÃO BIBLIOGRAFICA

1. TALCO

1.1. MINERALOGIA

O talco é um filossilicato¹ de magnésio hidratado, cuja fórmula estrutural do mineral puro é $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Peso molecular = 379,26g), correspondente à composição química teórica $\text{MgO} = 31,7\%$, $\text{SiO}_2 = 63,5\%$ e $\text{H}_2\text{O} = 4,8\%$. A Tabela 1 lista as classes de silicato mais comuns.

Classe	Arranjos dos tetraedros SiO_4
Nesosilicatos	Isolados
Sorossilicatos	Duplos
Ciclossilicatos	Anéis
Inossilicatos	Cadeias simples ou duplas
Filossilicatos	Folhas
Tectossilicatos	Estruturas tridimensionais

Tabela 1 – Silicatos de acordo com o arranjo dos grupos SiO_4

A maior parte dos filossilicatos possui hidroxilas e as peculiaridades estruturais associadas a esse íon são de enorme importância para a determinação de suas propriedades. Quando as lamelas são eletricamente neutras, a região interlamelar se encontra vazia e as lamelas adjacentes são mantidas através de interações fracas, do tipo van der Waals.

Um aspecto importante em cada uma das espécies de filossilicatos é a ligação química prevalente nas lacunas intercalares, dentre elas estão: interação do tipo O-O no talco; interação OH-O (ligação de hidrogênio) na caulinita, antigorita e clorita; interação $\text{H}_2\text{O}-\text{O}$ na haloisita; interação cátion trocável- $\text{H}_2\text{O}-\text{O}$ nas esmectitas e vermiculitas; interação cátion interlamelar K^+ ou Na^+-O nas ilitas. As modificações químicas desses materiais possibilitam, no geral, o desenvolvimento de reações que ocorrem na superfície e na lacuna interlamelar, dependendo do tipo de filossilicato.

¹ Filossilicatos são definidos como silicatos contendo folhas tetraédricas bidimensionais contínuas de composição Si_2O_5 , em que cada tetraedro individual está ligado aos tetraedros vizinhos por meio de três vértices comuns.

O talco é inodoro, insolúvel em água, em ácidos fracos e em álcalis. Não é explosivo ou inflamável. É um mineral cristalino e de hábitos caracterizados como tabular, radiado, compacto ou lamelar, sendo este último o de ocorrência mais comum na subclasse dos filosilicatos. Tem dureza 1 na escala mineral de Mohs e peso específico de 2,7 a 2,8 g/cm³. Quanto à cor, pode-se apresentar na forma bruta como branco, cinza, verde, azul, rosa e até mesmo preto. Porém, em geral, o traço é sempre branco.

A ocorrência de talco na natureza exibe aspectos macroscópicos diferentes que podem ser classificados, segundo sua textura, nos seguintes tipos principais:

- maciço ou compacto – que ocorrem na natureza em cores variadas com aspectos de rochas maciças;
- pulverulentos – que têm aspectos semelhantes ao caulim, sendo facilmente desagregados e de fácil moagem;
- lamelares – que apresentam aspecto semelhante às micas, com tamanho de cristal variável, desde a faixa de 100 µm até dimensões bem maiores, de alguns milímetros; mais raramente, podem atingir alguns centímetros. São de fácil clivagem, mas de difícil moagem.

O talco pode ocorrer em ambas as simetrias – monoclinica e triclinica, sendo a primeira a mais comum. Para a célula unitária monoclinica, a estrutura cristalina foi determinada com os parâmetros $a = 5,27 \text{ \AA}$, $b = 9,12 \text{ \AA}$, $c = 9,42 \text{ \AA}$, $\beta = 100,01^\circ$ e o grupo espacial C2/c. Já para a célula unitária triclinica², a estrutura foi determinada com os parâmetros $a = 5,293 \text{ \AA}$, $b = 9,179 \text{ \AA}$, $c = 9,496 \text{ \AA}$, $\alpha = 90,57^\circ$, $\beta = 98,91^\circ$, $\gamma = 90,03^\circ$ e o grupo espacial C1⁻.

O talco tem uma estrutura de camada tripla ou tipo “sanduíche”, onde uma folha de hidróxido de magnésio (brucita) está colocada entre duas folhas pseudo-hexagonais de sílica, compostas unitariamente por tetraedros de SiO₄. A estrutura da folha de “brucita”, Mg₃(OH)₆, consiste na coordenação de íons hidroxila por íons magnésio no centro de um octaedro regular. As camadas de talco, que podem se estender indefinidamente em todas as direções do plano basal, paralelo às folhas de sílica, se interligam apenas através de fracas ligações do tipo van der Waals³. A baixa energia das ligações de van der Waals cria planos de clivagem basal perfeitos (001), segundo os quais o mineral talco se fratura preferencialmente sob ação mecânica.

²www.man.ac.uk/Geology/MineralWeb/sheetsilicates/talc.html

³ As ligações de van der Waals são do tipo dipolo induzido-dipolo induzido (forças de London).

Cada camada é eletricamente neutra e altamente estável. A temperatura de decomposição é superior a 900°C, quando ocorre a volatilização das moléculas de água de cristalização e, acima de 1050°C, há a transformação para os polimorfos de enstatita (silicato de magnésio anidro). O seu ponto de fusão é 1.490°C. A Figura 1 ilustra a organização estrutural do talco.

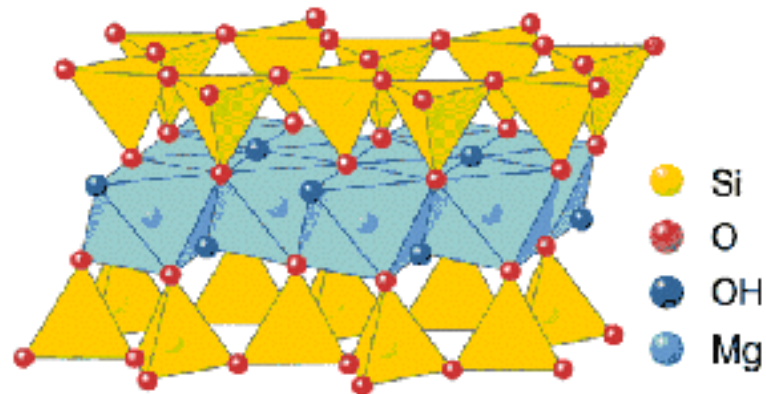
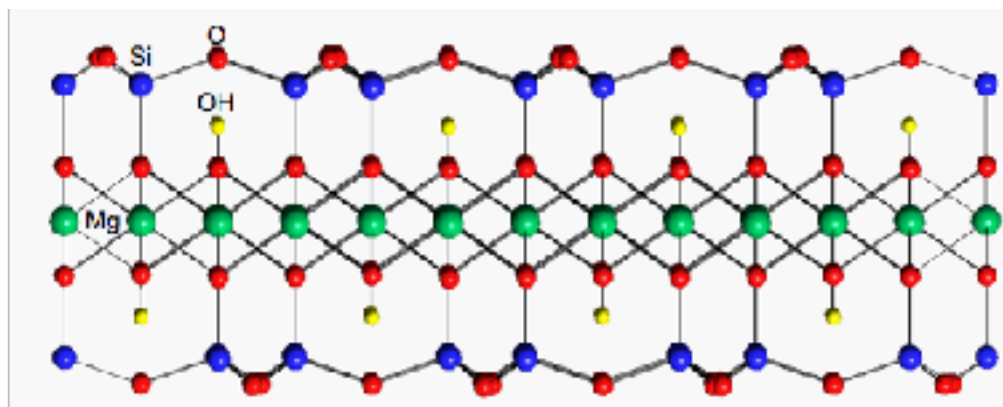


Figura 1 – Estrutura cristalina do talco.



As particularidades da estrutura cristalina do talco explicam as lâminas finas das partículas após moagem, o brilho perolado e a suavidade, dureza Mohs = 1, a mais baixa da escala mineral de Mohs, o excelente poder de lubrificação, a untuosidade ao tato, a baixa abrasividade, o alto poder de absorção de óleo e os baixos coeficientes de expansão térmica e condutividade elétrica. Estas propriedades são responsáveis pelo amplo uso do talco na indústria.

2. MORFOLOGIA

O tamanho de uma lamela individual de talco (alguns milhares de camadas ou folhas elementares) pode variar de 1 a 100 micrometros, dependendo da ocorrência. O

tamanho individual da lamela é que determina o grau de lamelaridade do talco. Um talco altamente lamelar tem grandes lamelas individuais enquanto que num talco com baixo grau de lamelaridade, também chamado compacto ou microcristalino, as lamelas são bem menores. A Figura 2 mostra aspectos morfológicos de diferentes talcos.

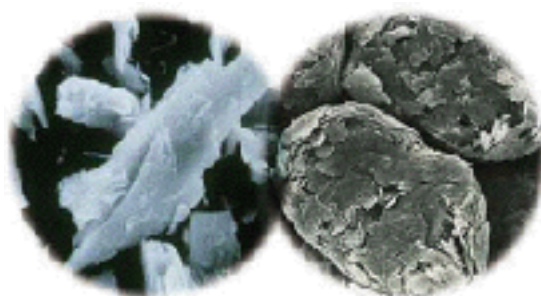


Figura 2 – Talco lamelar macrocristalino e compacto microcristalino
(Foto MEV ilustrativa, sem escala)

O mineral talco ocorre em uma variedade de ambientes geológicos, e comercialmente está sempre associado a uma série de outros minerais, sendo os mais freqüentemente encontrados listados na Tabela 2.

Magnesita – $MgCO_3$	Calcita – $CaCO_3$
Quartzo* – SiO_2	Dolomita – $CaCO_3.MgCO_3$
Diopsídio* – $CaO.MgO.2SiO_2$	Pirofilita – $Al_2O_3.4SiO_2.H_2O$
Hematita – Fe_2O_3	Clorita – $Al_2O_3.5MgO.3SiO_2.4H_2O$
Pirita – FeS_2	Goethita – $FeOOH$

Tabela 2 – Minerais acessórios presentes no talco.

Em alguns casos, conforme a geologia local, também estão presentes na composição os seguintes minerais:

Serpentina* (fibrosa) – $3MgO.2SiO_2.2H_2O$

Antofilita* (fibrosa) – $7MgO.8SiO_2.H_2O$

Tremolita* (fibrosa) – $2CaO.5MgO.8SiO_2.H_2O$

Actinolita (fibrosa) – $Ca_2(Mg,Fe)_5Si_8O_{22}(OH)_2$

* minerais duros, abrasivos

} Grupo dos Anfibólios

As características dos minérios de talco vão variar sempre de depósito para depósito. Geralmente os minérios derivados de rochas básicas e ultrabásicas⁴ são mais impuros, com alto teor de ferro, e uma variada associação de minerais, com destaque para as serpentinhas, tremolita, actinolita e antofilita; além da presença comum, em concentrações variadas, de níquel, cromo, cobalto e escândio. Observa-se, também, uma íntima associação de minerais de zinco e chumbo com estes corpos de talco.

A presença destas inúmeras impurezas minerais altera a reatividade, abrasividade, inocuidade e brancura, além de outras propriedades físicas e químicas do mineral puro, e comprometem a amplitude da aplicação. A situação do talco extraído pela Magnesita S.A. em suas minas localizadas na Serra das Éguas é, neste particular, extremamente favorável.

3. GÊNESE DO TALCO

Os principais depósitos de talco existentes na Serra das Éguas (Brumado - Bahia) ocorrem em forma de veios centimétricos a métricos e/ou pequenos bolsões disseminados nos maciços de magnesita.

O talco ali explorado é um produto de metamorfismo, envolvendo condições favoráveis à síntese de talco de alta pureza. O processo de talcificação ocorreu em rochas magnesíticas muito puras, praticamente monominerais de magnesita, com a percolação de soluções hidrotermais ácidas em fase silícea.

Estas soluções hidrotermais, introduzidas em zonas altamente fraturadas, reagiram com a encaixante formando veios e/ou bolsões.

A reação simplificada de talcificação seria:



(magnesita)

(talco)

Como existiam quantidades suficientes de magnesita para reagir com as soluções silíceas, toda sílica e água existentes foram introduzidas no sistema, resultando numa

⁴ Rocha ígnea subsaturada em sílica, com teor de SiO₂ < 42%.

reação completa e, conseqüentemente, na formação de depósitos de alta pureza e brancura.

4. APLICAÇÕES DO TALCO

O talco apresenta algumas propriedades físicas que fazem dele um excelente mineral para usos diversos. A primeira delas é a baixa dureza na escala Mohs (talco = 1 e diamante = 10).

No caso do talco lamelar, é definida a grandeza “fator de forma” ou “razão de aspecto”, como sendo a relação entre a média do diâmetro de uma lamela e sua espessura. Esta grandeza, que define o grau de lamelaridade do talco, é tida como uma das mais importantes características do talco para plásticos. Finalmente, quanto à propriedade de superfície, o talco é naturalmente hidrofóbico. Geralmente, quando lamelar e pulverizado finamente, apresenta uma alta área superficial específica. Quanto às propriedades elétricas, o talco é um não condutor. Por isso é usado na fabricação de isolantes elétricos. Apresenta baixa condutividade, alta estabilidade e alta resistência ao choque térmico.

Outros usos já consagrados são: reforço mineral na fabricação de tintas, sabões, plásticos em geral, borrachas, ração animal, polimento de cereais, medicamentos, uso para cosméticos, fins farmacêuticos, isolantes elétricos, componentes de massa cerâmica. Cresce a importância do uso de talco na indústria de plástico automotivo e como auxiliar no controle de “pitch” na indústria de papel.

5. USO DO TALCO EM POLÍMEROS

Estudos realizados por Souza (2000), mostram que o rápido crescimento da indústria de plásticos tem levado a um aumento do consumo de talco principalmente quando associado ao polipropileno, polietileno de baixa e alta densidade, PVC e nos plásticos termorrígidos.

Em polipropilenos, o talco é usado para incrementar a resistência mecânica (LEONG et al., 2004) (melhores resultados com talcos com maior razão de forma) e resistência ao risco (melhores resultados com talcos mais finamente moídos ou microcristalinos). O talco é usado, amplamente, na indústria automobilística na fabricação de painéis, acessórios e pára-choques de veículos.

Na fabricação de plásticos para móveis de jardins, o talco é usado pela sua resistência aos raios ultravioleta, característica chave para esta aplicação. É utilizado na fabricação de carcaça de computador e de outros eletrodomésticos pelas suas características estéticas, além das de resistência já mencionadas. O que faz do talco um excepcional mineral industrial para uso em plásticos são suas propriedades naturais, como alta lamelaridade, alta resistência térmica e elétrica.

A indústria de plástico consome atualmente talco com tamanho de partícula compreendido entre 1 e 50 μ m, com tendência a tamanhos de partículas cada vez menores.

O principal uso do talco na indústria de plástico é na produção de compósitos de polipropilenos (PP). Este mercado tem crescido rapidamente nas últimas décadas e é proporcional ao crescimento de consumo da resina.

Para uso em PP, o talco não pode conter clorita (pois reduz a estabilidade térmica e acelera a cura natural), carbonatos (por serem abrasivos, promovem desgaste acentuado dos equipamentos usados no processo) e pontos pretos (oriundos da mina, do processo, do transporte ou dos silos de armazenamento, pois podem causar problemas estéticos no composto). A coloração final do compósito depende basicamente da cor do talco usado como reforço e da sua brancura.

O uso acentuado de talco na produção de compostos de polipropilenos deve-se principalmente à compatibilidade da sua baixa polaridade com a polaridade da resina, o que faz com que seja facilmente disperso no composto. Além disto, a baixa abrasão do talco merece destaque, quando comparados a outros minerais.

Quanto mais lamelar, mais apropriado é o talco para uso como reforço. Isto promove um aumento da rigidez, aumento no HDT (temperatura de deflexão) e alta estabilidade dimensional (baixa contração). O aumento do módulo de elasticidade, com a adição de talco, é confirmado por diversas publicações (SILVA et al., 2002; LEONG et al., 2004). O compósito PP/talco apresenta, de forma mais significativa, incremento no módulo em relação aos outros compósitos. Este comportamento pode ser explicado pelo incremento da cristalinidade das amostras quando talco é adicionado. A tensão na ruptura também pode aumentar com sua adição. Neste caso PP/talco apresenta maior ação que PP/CaCO₃ (SILVA et al., 2002).

A principal desvantagem dos compósitos com talco é a baixa resistência ao impacto. A resistência ao impacto está diretamente correlacionada com a adesão do reforço à matriz polimérica: baixa adesão polímero-reforço fornece melhor resistência ao impacto (LEONG et al., 2004). A baixa resistência ao impacto dos compostos com talco pode ser atribuída a uma imobilização das macromoléculas pelas partículas minerais, que limita a habilidade desta de se adaptar a deformação.

A rigidez de compostos de polipropileno é afetada pelo módulo e razão de forma do mineral. A resistência ao impacto, por outro lado, é afetado pelo tamanho e forma da partícula mineral e também pela micromorfologia. Resistência ao impacto é melhorada por partículas pequenas e baixa razão de forma do mineral. Partículas grandes agem como falhas que podem iniciar trincas enquanto alta razão de aspecto tem maior tensão próxima à borda, facilitando a fratura. Partículas esféricas causam menor efeito de concentração de tensão e partículas lamelares agem como concentradores de tensão e reduzem a resistência ao impacto. Baixa resistência ao impacto é relacionada também à alta capacidade para favorecer a cristalização do PP (ADAMS, 1990; ROTHON, 2002).

Talco age como agente nucleante para a matriz de PP e sua adição induz orientação preferencial nos cristais de polipropileno (SILVA et al., 2002; LEONG et al., 2003; GILBERT, 1996). Estudos confirmam que o tratamento superficial com silano acentua o comportamento nucleante do talco quando este é dosado com apenas 2% em peso em relação à resina (GUTIERREZ et al., 1999; VELASCO, 1996).

2. POLIPROPILENO

2.1. CARACTERÍSTICAS

O polipropileno é um termoplástico semicristalino, produzido através da polimerização do monômero propeno, usando catalisador estereoespecífico, com habilidade para controlar a posição do grupo metila na cadeia polimérica de forma ordenada. Os catalisadores usados para a polimerização do propeno são normalmente mistura de compostos de titânio e alumínio. A maior parte do polipropileno comercial é do tipo "isotático", onde os grupos metila estão orientados no mesmo lado da molécula. Esta estrutura estereorregular favorece o desenvolvimento de regiões cristalinas, que, dependendo das condições de processamento, permite obter uma cristalinidade entre 40 e 70%.

A polimerização estereoespecífica do polipropileno através do uso de catalisadores de coordenação foi realizada em 1954, logo após a síntese do polietileno de alta densidade em 1953 por Natta. A polimerização produz duas diferentes formas de polipropileno: uma essencialmente amorfa, borrachosa e uma altamente cristalina e rígida. A fração amorfa com densidade de 0,86 – 0,89 g/cm³ foi classificada como polipropileno atático (a-PP), a fração cristalina como polipropileno isotático (i-PP) com densidade de aproximadamente 0,90 g/cm³. O polipropileno isotático exibiu excelentes propriedades mecânicas e térmicas e passou a ser produzido industrialmente em 1957 pela Montecatini, na Itália e pela Hércules, nos Estados Unidos, apresentando rápida expansão comercial nas décadas de 60 e 70.

Atualmente todos os processos de polimerização de polipropileno utilizam catalisadores Ziegler-Natta com alta atividade e estereoespecificidade. Podem ser usados catalisadores Ziegler-Natta heterogêneos, que são baseados em compostos organo-metálicos e metais de transição e mais recentemente a nova geração de catalisadores metalocênicos, que são baseados em compostos ciclopentadiênicos de metais de transição.

Um controle flexível da estrutura molecular durante a polimerização, especificamente da isotaticidade, massa molar, distribuição de massa molar e a adição de comonômero durante a copolimerização, permite a uma única unidade de polimerização produzir todos os tipos de polipropileno que englobam homopolímeros, copolímeros randômicos e copolímeros heterofásicos, com índices de fluidez podendo variar entre 0,6 a 100 g/10min.

Os homopolímeros são produzidos pela polimerização única do propeno. Apresentam alta isotaticidade, e, por conseguinte elevada cristalinidade, alta rigidez, dureza e resistência ao calor.

Os copolímeros randômicos são obtidos quando se adiciona ao propeno um segundo monômero (normalmente eteno) no reator. As moléculas de eteno são inseridas aleatoriamente, o que reduz a cristalinidade do material. Por este motivo, os copolímeros randômicos apresentam maior transparência, menor temperatura de fusão e são mais resistentes ao impacto à temperatura ambiente que os homopolímeros.

Os copolímeros heterofásicos (muitas vezes também chamados de copolímeros de impacto ou de bloco) são produzidos em dois reatores em série, onde no primeiro se

polimeriza somente o propeno e no segundo uma fase elastomérica composta de propeno e eteno. Por apresentar estas duas fases os copolímeros heterofásicos perdem transparência, porém apresentam elevada resistência ao impacto tanto à temperatura ambiente como a baixas temperaturas.

A escolha do tipo mais adequado à aplicação final deve ser baseada no desempenho requerido no uso final, mais do que do método de processamento aplicado. Neste trabalho, o polipropileno isotático foi utilizado nos compósitos carregados com talco.

2.2. PROPRIEDADES

O polipropileno isotático é considerado um fluido pseudoplástico no estado fundido, onde a viscosidade diminui com o aumento da taxa de cisalhamento, cujas propriedades físicas (térmicas, mecânicas e reológicas) no estado sólido são essencialmente determinadas pelo seu grau de taticidade, cristalinidade e pelo seu peso molecular.

A estrutura molecular do polipropileno pode se apresentar em três formas quanto a taticidade: isotático, sindiotático e atático. A taticidade é a regularidade com que os grupos laterais metila são localizados, com relação ao plano definido através dos átomos da cadeia principal do polímero. Na estrutura isotática, que é a forma comercial mais comum do PP e também à utilizada neste trabalho, os grupos metila dispõem-se do mesmo lado da cadeia principal estendida. A conformação das cadeias poliméricas do PP, isto é, os arranjos geométricos espaciais que podem ser mudados através de rotação das ligações simples C-C, é do tipo helicoidal, que é a forma que aparece na maioria dos polímeros estereoregulares.

A temperatura na qual o polipropileno isotático é geralmente utilizado está limitada entre a sua temperatura de transição vítrea (T_g) que é de aproximadamente 8°C e sua temperatura de fusão cristalina (T_m) está entre 165 e 175°C para um polímero com peso molecular entre 80.000 e 500.000 e um grau de cristalinidade de 60 a 70% .

O i-PP é altamente resistente a solventes polares e outros produtos químicos, mas não resiste a solventes apolares como o benzeno e o tetracloreto de cloro. Possui baixa permeabilidade a gases e em geral pouquíssima permeabilidade a vapores de água, sendo também um polímero atóxico, antialérgico e resistente biológico a microorganismos, não causando reações fisiológicas, tornando-o extremamente

indicado na área de embalagens de alimentos, brinquedos, produtos médicos, etc (ADAMS, 1990).

As propriedades mecânicas são medidas por parâmetros tais como módulo de elasticidade, tensão no ponto de escoamento, resistência à tração e deformação no ponto de ruptura, sendo estes determinados através de curvas tensão versus deformação. Essas propriedades são principalmente dependentes do seu grau de cristalinidade, peso molecular e distribuição de peso molecular. Porém a adição de cargas inorgânicas a esses polímeros pode melhorar essas propriedades mecânicas de sobremaneira, marcadamente através de um aumento na rigidez e, de forma mais moderada, num aumento da temperatura de distorção térmica.

Entre as inúmeras propriedades deste material, podem ser destacadas as seguintes:

- A densidade do polipropileno é da ordem de $0,905 \text{ g/cm}^3$, uma das mais baixas entre todos os materiais plásticos disponíveis comercialmente. Isto permite obter peças com baixo peso;
- Apresenta elevada rigidez, superior à da maioria dos plásticos comerciais;
- Boa resistência ao impacto à temperatura ambiente para todos os tipos de polipropileno;
- Elevada resistência á fadiga por flexão, tornando-o adequado a aplicações em dobradiças integrais;
- Alta dureza superficial;
- Elevada resistência química, não sendo atacado pela grande maioria de produtos químicos à temperatura ambiente;
- Baixíssima absorção de água;
- Baixa permeabilidade ao vapor de água;
- Baixíssima condutividade elétrica.

Devido às suas características no estado fundido, o polipropileno pode ser moldado pelos mais diferentes processos de transformação, dentre os quais podem ser destacados:

Moldagem por injeção – envolve fundir o material, junto com a adição de corantes ou aditivos, e forçá-lo sob pressão para dentro de um molde. Este molde é refrigerado, o material se solidifica e a peça final é extraída. Este método é usado na fabricação de inúmeras peças, como por exemplo, potes, tampas, móveis plásticos, corpos de eletrodomésticos, utilidades domésticas e peças automobilísticas.

Moldagem por Sopro – usado para a produção de frascos, garrafas, reservatórios para veículos, etc. Um tubo de material fundido é soprado dentro de um molde e toma a forma da cavidade. Quando resfriado, o molde é aberto e o artigo extraído.

Filmes de polipropileno são largamente empregados em embalagem de alimentos e outros artigos. É produzido por extrusão, que força a passagem do material fundido através de uma matriz tubular ou plana. O filme produzido desta forma pode ser orientado posteriormente, obtendo-se um filme mais resistente.

Extrusão – por este processo podem ser obtidos inúmeros artigos contínuos, que incluem tubos, chapas, rafia, etc. As chapas de polipropileno são feitas pela passagem do material fundido através de uma matriz plana, e resfriado em cilindros paralelos. As chapas podem ser usadas para a produção de diversos artigos através de corte e vinco, ou termoformadas para a produção de potes, copos, etc.

Fibras de polipropileno são usadas para a produção de carpetes, tapetes e cordas, entre outros. O material fundido em uma extrusora é forçado através de inúmeros furos minúsculos, formando as fibras. De modo semelhante são produzidos os não tecidos de polipropileno, que são largamente usados em descartáveis higiênicos, roupas protetoras, etc que se beneficiam da tenacidade e flexibilidade dos novos materiais.

A produção nacional de polipropileno está concentrada em três grandes empresas cujas capacidades fabris estão listadas na tabela 3.

Empresa	Localização	Capacidade instalada (t/ano)
Braskem	RS	560.000
Ipiranga Petroquímica	RS	150.000
Suzano Petroquímica	BA/RJ/SP	685.000
Total		1.395.000

Tabela 3 – Produção nacional de polipropileno

O consumo per capita de resinas pode ser visualizado na Tabela 4. Estes dados demonstram o potencial de crescimento do mercado de polipropileno quando comparados com outros países. O desenvolvimento de know-how para fabricação de novos materiais é condição básica para o crescimento do consumo e novas aplicações.

Consumo (kg/habitante)			
	América do Norte	Europa	Brasil
PEBD/PEBDL	28,96	21,96	5,24
PEAD	25,04	14,34	4,12
PP	25,25	19,66	4,59
PVC	23,29	17,56	4,29
POLIESTIRENO	10,82	8,91	1,76
PET	11,71	9,06	2,12
ABS/SAN	5,00	2,19	0,05
PMMA	9,75	0,94	NS
ACETAIS	0,93	0,88	0,02
POLICARBONATOS	3,71	1,06	0,06
POLIAMIDAS	2,25	3,63	0,18
ACRÍLICOS	4,18	1,13	NS
OUTROS	3,46	2,69	11,76

Tabela 4 – Consumo per capita de resinas

A capacidade de produção de compostos de PP supera atualmente o volume de 130 mil toneladas considerando as intenções de expansão do parque industriais já divulgadas.

3. APLICAÇÕES

O polipropileno vem substituindo diversos materiais nas mais variadas aplicações, e esta situação deve se estender no futuro pelas seguintes razões:

- Relativo baixo custo do produto, devido ao baixo custo do monômero e eficiente tecnologia de polimerização, quando comparada com outros termoplásticos;
- O polipropileno pode ser modificado para a utilização em uma grande variedade de aplicações através da copolimerização, orientação molecular, tenacificação com elastômeros olefínicos e outras técnicas que melhoram

propriedades físicas dos produtos tais como as realizadas na fabricação de compostos/compósitos;

- A fácil processabilidade do polipropileno permite seu uso na maioria das técnicas de fabricações comerciais onde modificações da reologia do fundido aumentam sua versatilidade
- Facilidade do processo de reciclagem quando comparado as resinas termorrígidas

Embalagens para alimentos, produtos têxteis e cosméticos, tampas de refrigerante, potes para freezer e garrações de água mineral são alguns dos produtos fabricados com polipropileno. Esses plásticos conservam o aroma e são resistentes a mudanças de temperatura, brilhantes, rígidos e inquebráveis. Também são utilizados em produtos hospitalares descartáveis, tubos para água quente, autopeças, fibras para tapetes, fraldas, absorventes higiênicos, entre outros.

3. COMPOSTOS POLIMÉRICOS

A definição de compósitos é muito ampla, mas estes materiais podem ser considerados como um sistema constituído de materiais que têm suas propriedades drasticamente afetadas pela introdução de quantidades significantes de um segundo constituinte. O objetivo principal em se produzirem compósitos é de combinar diferentes materiais para produzir um único composto com propriedades diferentes às dos componentes unitários (ORÉFICE, R.L., 2001).

Os compósitos, em geral, são formados por uma matriz polimérica, agentes de preenchimento (filler) e/ou agentes de reforço (fibras) e aditivos.

3.1. PROPRIEDADES FÍSICAS E MECÂNICAS

As propriedades mecânicas dos materiais são avaliadas pela resposta que estes apresentam quando submetidos a solicitações. No caso dos plásticos, divergindo do comportamento mecânico no regime elástico de outros materiais tradicionais como os metais e as cerâmicas, as tensões e deformações não se relacionam através de constante de proporcionalidade ou constante elástica conhecida como módulo de elasticidade.

O módulo de elasticidade depende da temperatura, do tempo, do nível de solicitação mecânica aplicada (isto é, do nível de tensão ou deformação atuando no material) e

também, indiretamente da estrutura e condições de preparação/fabricação do plástico e alterações desta estrutura em função das interações do plástico com agentes ambientais (exemplo: umidade gases e líquidos agressivos) (MORTON-JONES, 1986).

A avaliação das propriedades mecânicas dos plásticos pode ser efetuada através de solicitação mecânica estática ou dinâmica. Os tradicionais ensaios de tração, flexão e compressão são normalmente executados com cargas estáticas e classificados como de curta duração.

As solicitações podem ser aplicadas continuamente durante o período do ensaio, ou aplicadas intermitentemente, alterando-se com períodos de carregamento e descarregamento.

Os principais fatores relativos ao reforço de termoplásticos, que determinam as suas propriedades mecânicas são:

- Tipo de fibra ou carga mineral de reforço
- Matriz polimérica
- Interface polímero-reforço

Sendo que cada um destes devem apresentar características apropriadas tanto individualmente quanto coletivamente, no sentido de maximizar a eficiência do reforço das propriedades desejadas.

Em termos comparativos a matriz polimérica é componente de relativa baixa rigidez e resistência, porém possui razoável tenacidade, baixa densidade e coeficiente de expansão térmica superior ao do componente de reforço que possui alto módulo e resistência, porém é normalmente frágil. Portanto é o reforço mineral que deve idealmente suportar a maior parte da carga mecânica e é função da matriz polimérica transmitir e distribuir as tensões para o reforço.

Sendo assim podemos inferir que as propriedades finais do compósito polimérico dependerão das propriedades individuais características dos seus componentes, concentração relativa dos componentes, natureza da interface e da região de interface polímero/reforço e da eficiência do processo de composição. A tabela 5 apresenta as diferenças de propriedades entre os compostos termoplásticos e os termorrígidos.

Termoplásticos	Termorrígidos
Alta Tenacidade à Fratura	Baixa Tenacidade à Fratura
Reciclável	Não Reciclável
Tempo ilimitado de armazenamento	Curto Tempo de armazenamento
Alta Viscosidade	Baixa Viscosidade
Baixa resistência à solventes e à temperatura	Alta resistência à solventes e à temperatura
Baixa resistência à Fluência	Alta resistência à Fluência

Tabela 5 – Propriedades dos compostos termoplásticos e termorrígidos.

3.2. COMPORTAMENTO SOB TRAÇÃO

Um importante atributo dos polímeros é a habilidade em modificar suas propriedades físicas inerentes pela adição de certas cargas, enquanto mantém suas características de facilidade de processamento. Cargas normalmente aumentam o módulo de elasticidade para medidas no início da curva de tensão-deformação. Mas elas causam uma diminuição drástica no alongamento de ruptura e, salvo exceções, diminuem também a resistência à tração do compósito. Moldados reforçados com talcos de partículas menores apresentaram maiores valores de resistência à tração.

A diminuição no alongamento do compósito vem do fato da matriz polimérica sofrer uma deformação muito maior para a tensão aplicada em relação ao reforço mineral, ou seja, a deformação final do compósito vai diminuir com o aumento do percentual de reforço presente, já que este restringe a deformação total final.

O tamanho das partículas também influencia na deformação dos compósitos. Para baixas concentrações de carga, mantendo constante a adesão interfacial, é observada que partículas menores contribuem para uma maior deformação na ruptura, já que possuindo uma inércia menor que partículas maiores, podem se deslocar junto com a matriz polimérica à medida que esta se deforma plasticamente.

A adição de cargas ou reforços a matrizes poliméricas apresenta comumente um comportamento típico na curva tensão-deformação, que é o ponto de escoamento. Este fenômeno se deve a formação de fissuras ou ao efeito de desacoplamento,

fazendo com que a adesão entre a carga e a matriz seja destruída. O desacoplamento é mais evidente para elevadas concentrações de reforço, mas também ocorre a baixas concentrações.

O tamanho da partícula influencia também na resistência à tração do compósito. Quando aumentamos o tamanho médio de partículas não fibrosas a resistência diminui. Esse fato pode ser explicado por alguns fatores:

- Com uma mesma fração de partículas, diminuindo o tamanho das mesmas, a área superficial aumenta e a distância entre as partículas diminui. Desta forma, existirá uma menor quantidade de regiões poliméricas entre as partículas para resistir à tensão aplicada, havendo ainda uma distribuição mais uniforme de tensão, e conseqüentemente, de deformação, levando a um aumento na resistência à tração.
- Durante a tração de um compósito ocorre o desacoplamento (“debonding”). Com partículas menores, os vazios (defeitos) deixados por esse desacoplamento são menores, sendo menos prejudicial à resistência da peça moldada.
- Partículas com menores tamanhos concentram mais baixas tensões, e o seu desacoplamento é reduzido pelo arraste viscoso, evitando que se atinjam altos níveis de tensão.

Durante o processo de composição (compostagem) é necessária uma boa dispersão para se evitar a formação de aglomerados, pois estes irão funcionar como partículas grandes que quebram facilmente quando tensionados; além de reterem ar e vazios nos seus interiores. Vale aqui a diferenciação entre agregados e aglomerados quando é relacionado com reforços minerais: agregado é a junção entre partículas formada por ligações fortes, que sendo rompidas irão formar partículas menores da mesma espécie. No caso da carga mineral de talco, a quebra de agregados é a delaminação das lamelas maiores em lamelas menores, enquanto que aglomerados são formados por ligações fracas possuindo vazios entre os constituintes.

Tem sido demonstrado também que para ocorrer um reforço mecânico eficiente dos materiais poliméricos, os agentes de reforço têm que possuir uma maior razão de aspecto para que possa existir uma transferência efetiva da carga aplicada sob a forma de deformações em cisalhamento na matriz, junto à interface matriz-reforço.

A transferência da tensão aplicada da matriz para o reforço se dá através de deformações em cisalhamento na matriz, ao longo da interface. A tensão cisalhante interfacial é um fator determinante na resistência final do compósito. Quando seu valor é superior a resistência de um dos componentes ou da interface, ocorre a falha mecânica do sistema.

4.3. MÓDULO DE ELASTICIDADE

Uma das propriedades mais importantes no conhecimento do comportamento mecânico de um material é o seu módulo de elasticidade. Este é caracterizado pela intensidade da resistência que o material oferece ao se deformar elasticamente a alguma solicitação mecânica que pode vir a ser de tração, compressão ou cisalhamento, considerando que deformação elástica é uma deformação totalmente recuperável.

Polímeros de uso comum normalmente possuem baixos valores de módulo de elasticidade devido a sua estrutura macromolecular, o que em diversas ocasiões o torna inviável para aplicações estruturais. Mas devido as suas características de baixa densidade, baixo custo e facilidade de processamento, ou outras propriedades como resistência química, busca-se a incorporação de reforços para aumentar a sua rigidez, com o intuito de se manter as suas boas e desejadas características no compósito final. A incorporação de partículas sólidas de alto módulo e resistência em matrizes poliméricas, em geral restringe a mobilidade das cadeias poliméricas e a deformação sob carga, o que eleva o módulo de elasticidade. Esse grau de restrição aumenta em função do aumento da fração volumétrica da carga ou reforço, considerando as outras variáveis constantes. É possível explicar esse fenômeno pelo fato de que, a presença de uma menor quantidade de matriz polimérica livre para deformar, gera a necessidade de maior esforço para causar uma deformação e conseqüentemente é obtido um maior módulo de elasticidade.

Uma outra relação com o módulo de elasticidade a se comentar seria com a fração volumétrica máxima de empacotamento (ϕ_{max}) das partículas da carga ou reforço. O conceito de empacotamento de partículas trata da disposição ou arranjo espacial mais eficiente destas partículas, de forma a ocuparem o menor volume possível. Muitos arranjos de partículas são estudados para que se possa obter uma disposição de maior quantidade de material dentro de um mesmo volume, reduzindo os vazios criados entre as partículas. É possível, por exemplo, utilizar uma menor quantidade de

matriz polimérica para uma mesma quantidade de reforço, o que reduziria o custo do compósito. Outra forma é diminuir a viscosidade durante o processamento da peça moldada, já que a quantidade de polímero para conseguir molhar satisfatoriamente a superfície da carga e preencher os interstícios entre as partículas do reforço seria menor. Distribuições granulométricas largas resultam em altos valores de fração volumétrica máxima de empacotamento (ϕ_{fmax}) das partículas da carga, o que conseqüentemente reduz a viscosidade do plástico carregado ou reforçado.

Tendo um compósito onde a fração em volume de reforço permaneça constante (ϕ_f) e a fração máxima aumente (ϕ_{fmax}), variando-se as características das partículas, o módulo diminuirá, pois uma menor restrição elástica ao deslocamento sob carregamento é obtida. Conseqüentemente a deformação vai aumentar.

A forma da partícula também influencia no módulo final. Reforços com razão de aspecto maior que 1 tendem a se orientar na direção do fluxo, dando maior valor de módulo de elasticidade paralelo a sua orientação.

A adesão interfacial implicará em quanto da tensão aplicada é transferida da matriz ao reforço. Geralmente, existindo uma melhor adesão e uma maior restrição à deformação da matriz, pode-se aumentar o módulo de elasticidade do compósito. Essa adesão pode vir do diferencial nos coeficientes de expansão térmica, sendo este maior para a matriz em relação à carga ou reforço. Após a produção do compósito, durante resfriamento a matriz contrairá mais, comprimindo as partículas. Outra forma de adesão é a química que ocorre entre grupos funcionais da carga ou reforço com a matriz, ou através de agentes de acoplamento, adicionado ao compósito para essa finalidade.

3.3. COMPORTAMENTO REOLÓGICO

Como a maioria dos processos de transformação de polímeros ocorre com a matriz polimérica no estado fundido, torna-se importante o conhecimento do comportamento reológico de suspensões de partículas rígidas. Vale ainda lembrar que a teoria de módulo de compósitos tem muito do seu embasamento na teoria de viscosidade de suspensões.

O primeiro a tentar descrever o comportamento da viscosidade de partículas em suspensão foi Einstein; porém, esta somente era válida para pequenas concentrações de esferas rígidas. Posteriormente, Mooney desenvolveu uma equação para a

viscosidade relativa (η_r), que apesar de ser sugerida para suspensões newtonianas, tem mostrado uma correlação razoavelmente boa com os resultados experimentais de propriedades reológicas de termoplásticos carregados/reforçados (Oliveira, 2005).

$$\ln \eta_r = \frac{K_E \phi_f}{\left(1 - \frac{\phi_f}{\phi_{f,\max}}\right)}$$

Equação 1 – Viscosidade relativa de Einstein.

Onde: η_r = viscosidade relativa ($\eta_r = \eta_{\text{compósito}} / \eta_{\text{matriz}}$);

ϕ_f = fração volumétrica das partículas da carga;

$\phi_{f,\max}$ = fração volumétrica máxima de empacotamento das partículas;

K_E = constante de Einstein. Esta diretamente relacionado com a resistência que as partículas oferecem ao fluxo e depende do tamanho, forma e orientação das partículas.

Deve-se lembrar que apesar dos parâmetros materiais influenciarem na viscosidade, a pseudoplasticidade da maioria dos polímeros torna esta viscosidade fortemente dependente da taxa de cisalhamento a que este está sujeito.

O talco modifica a reologia do polímero puro na região de baixa velocidade de cisalhamento, incorporando uma intensa pseudoplasticidade e tixotropia ao composto carregado. Nessa região, a viscosidade começa a aumentar à medida que se reduz a velocidade de cisalhamento. Este efeito, que se torna mais pronunciado à medida que se aumenta a fração volumétrica de talco, está fundamentado na aglomeração das partículas de talco em um arranjo tridimensional. Durante o repouso da suspensão as lamelas tendem a se orientarem como em um castelo de cartas de baralho.

Geralmente, a viscosidade aumenta com o aumento do percentual de reforço adicionada e com o decréscimo do tamanho das partículas (SILVA et al., 2002; CHANG, 1996).

Acima de uma tensão mínima de escoamento, a viscosidade passa a diminuir com o aumento da taxa de cisalhamento à medida que o arranjo tridimensional se desmorona e as lamelas se orientam na direção de mínima resistência ao escoamento, paralelas a direção de fluxo.

A viscosidade geralmente aumenta com a concentração de carga usada e diminui com o aumento do tamanho da lamela de talco utilizado, sendo possível afirmar que quanto menor a partícula de talco, mais pseudoplástico é o comportamento reológico do compósito reforçado (índices de potência).

4.4 TRATAMENTO SUPERFICIAL COM SILANOS

Tratamento superficial de partículas é basicamente adequar, modificar uma superfície para uso final diferenciado. Diferentes técnicas têm sido desenvolvidas utilizando-se partículas finas até nanométricas sob condições homogêneas controladas. Estas técnicas foram tradicionalmente desenvolvidas nas indústrias de pigmentos e tintas onde carbonato de cálcio, caulim, negro de fumo e talco tem ampla utilização.

Tratamento superficial permite adição de elevado nível de reforços, melhora a processabilidade, implementa dispersão, melhora a molhabilidade entre resina e reforço e melhora a reologia (fluxo) do sistema durante mistura e moldagem. Propriedades elétricas como isolamento e dielétrica são melhoradas e aspectos ambientais, como durabilidade são reforçados quando a carga está quimicamente ligada à resina (MEALEY et al., 2005). Por outro lado, estudos mostram que o tratamento superficial com silano não interfere na orientação dos cristais de talco (GUTIERREZ et al., 1999).

Agentes de acoplamento são moléculas bifuncionais com habilidade para formar ligações químicas com a superfície do reforço e a matriz polimérica. A figura 3 ilustra a função dos silanos quando incorporados no sistema matriz/carga funcional.

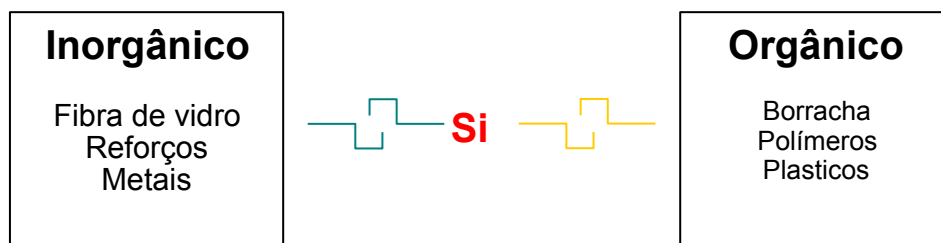


Figura 3 – Função dos silanos em sistemas polímero-reforços.

Organosilanos usados como agentes modificadores de interface podem minimizar a incompatibilidade e promover interação entre o polímero e o mineral. O sucesso do uso de silanos como modificadores de superfície se deve a sua habilidade de reagir

com a maioria das cargas e resinas, o fato de poder ser produzido diretamente na forma dispersável e sua estabilidade ao ataque de orgânicos funcionalizados. Os organosilanos mostram afinidade tanto pelas superfícies inorgânicas como pelas orgânicas. Esta bifuncionalidade, também chamada, se deve a dupla reatividade da molécula de silano. Sua função básica é construir uma ponte entre os materiais orgânicos e inorgânicos (MEALEY et al., 2005). A figura 4 esquematiza a estrutura típica de um agente de tratamento superficial (silanos) e a figura 5 ilustra sua bifuncionalidade.

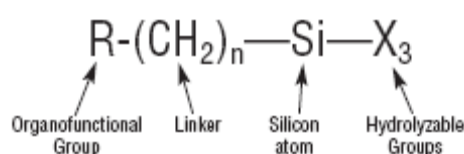


Figura 4 – Estrutura dos agentes compatibilizantes (Silanos)

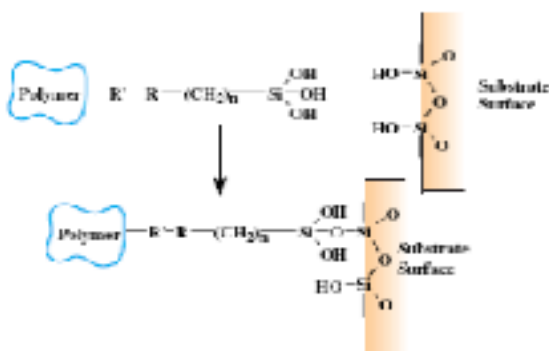


Figura 5 – Interação polímero-silano-substrato

Dos termoplásticos, o PVC absorve 70% da demanda de reforços funcionais, com PP, Nylon e poliéster juntos respondendo por outros 20%. Estima-se que mais de 2 milhões de toneladas de reforços são consumidas anualmente na produção de termoplásticos e que mais de 10 mil toneladas de agentes compatibilizantes são usados anualmente.

Tratamento superficial foi primeiramente utilizado para melhorar a dispersão, tornando mais compatível o mineral com a resina. Assim sendo, é possível a combinação das vantagens da fase inorgânica, como altas estabilidades térmica e mecânica, resistência a solventes e ácidos, com aquelas do grupo orgânico. Conforme a funcionalidade do grupo ancorado, pode-se alterar uma superfície hidrofílica em hidrofóbica ou lipofílica, direcionando a utilização dessas fases para fins específicos.

Os silanos geram uma rede tridimensional (Teoria da Interpenetração) dentro da qual o polímero pode se difundir para dar a ambos um incremento na área superficial de contato e maior nível de envolvimento das moléculas. Para formar esta rede tridimensional, o silano deve primeiro reagir com a superfície do mineral e após com outras moléculas de silano formando uma rede de silanos. Estudos experimentais forneceram uma estimativa da extensão desta rede de silanos. Na superfície do mineral, há ligações covalentes em uma camada de moléculas disponíveis para ancorar o resto da rede. “Adsorção” é o termo utilizado para descrever a seção de 10 a 20 camadas moleculares. Para uma camada estável e durável deve haver ligação química entre elas. Acima de 200 camadas a interação é praticamente física sobre a superfície e não relacionada com reações químicas. Neste caso, temos uma adsorção física. O ideal é uma rede de silanos mais aberta que permita uma interpenetração pelo polímero orgânico (MEALEY et al., 2005).

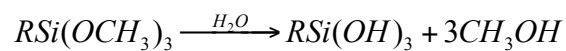
Os métodos de tratamento superficial dividem-se em físicos e químicos. Tratamentos físicos se dividem em mecânicos, irradiação ou outras técnicas combinadas com tecnologia de vácuo. Tratamentos químicos são aqueles resultantes da adsorção ou deposição com ou sem reação com sítios ativos da superfície. Formar camadas e/ou filmes sobre a superfície das partículas é o campo do tratamento superficial. A afinidade química entre as espécies da interface é um dos pré-requisitos fundamentais da rota química de modificação superficial. Sítios ativos da superfície são utilizados na interação e sua densidade e uniformidade é decisiva para uma nucleação uniforme e crescimento das espécies que cobrirão a superfície hospedeira. Quando a superfície dos materiais é modificada com outra espécie, interação química e/ou reações pode ocorrer na interface.

Quando incorporados aos polímeros, quatro ações principais podem resultar da modificação química da superfície (GUILLET, 2003):

- A interação física entre a carga funcional e o polímero pode ser afetada – isto tem grande impacto sobre a reologia e pode ser usada para melhorar a processabilidade dos compostos. O primeiro benefício que pode ser observado quando reforços são tratados com organosilanos é usualmente a melhoria da molhabilidade. O reforço interage com o polímero mais completamente e mais rapidamente porque o silano reduz a tensão interfacial com líquidos orgânicos, reduzindo a viscosidade do sistema polímero/reforço. Em água, ao contrário, reforços minerais são mais bem dispersas se não tratadas. Tratamento com silanos torna tipicamente a superfície mais hidrofóbica e a tensão interfacial

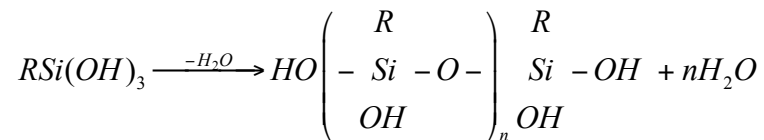
maior. Como resultado deste incremento na tensão interfacial, a penetração de água é dificultada e uma melhor resistência contra umidade é alcançada. O fator que melhor governa este efeito de hidrofobicidade é o grupo orgânico ligado ao silano. Daí a importância do conhecimento da química das reações do silano com reforços minerais e polímeros.

- A interação química entre o mineral e o polímero pode ser afetada – isto resulta em uma interface estável, exibindo propriedades de barreira ou tendo propriedades mecânicas específicas que podem transferir tensões do polímero para o mineral. Organosilanos são propensos a criar ligações covalentes entre o reforço e o polímero. As reações entre o silano, o mineral e o polímero se dão na presença de água na superfície. A primeira reação é a hidrólise do silano:



Equação 2 – Reação de hidrólise

Após esta reação o trisilanol reage com o grupo hidroxila da superfície do mineral (reação de condensação):



Equação 3 – Reação de condensação

A quantidade de grupos OH na superfície do reforço é parâmetro da maior importância para governar a quantidade de ligações covalentes silano - reforço. Reações de hidrólises e de condensação são dependentes em relação ao pH e são catalisadas por condições ácidas e básicas. Combinando aminosilanos com outros silanos compatíveis podemos ter rápida reação química sobre substratos difíceis. Uma vez completadas as reações químicas, ligações fortes e estáveis são consolidadas.

- A interação reforço-reforço pode ser afetada – A redução da tensão interfacial em escala macroscópica pode ser verificada pela melhoria da dispersão e da menor viscosidade do sistema. Por outro lado, a modificação da superfície de

reforços minerais pode também ter significativa influência sobre a atração e aglomeração das partículas individuais do mineral. Este efeito pode ser visto em reforços com tamanho de partículas muito pequenas e elevado carregamento. O módulo de elasticidade e a histerese estão diretamente relacionados com as interações partícula-partícula. Como a interação partícula-partícula é de natureza essencialmente física e a interação reforço-polímero pode ser relacionada à natureza química é possível combinar ambos os efeitos pelo uso de silanos ou pela correta seleção da molécula de silano.

- A estrutura do polímero próximo da interface pode ser alterada através do controle com agentes de cura. A interface é a fase do polímero próximo à superfície do mineral. Esta é a camada limite onde toda a tensão e gradientes de propriedade estão concentrados. Muitos esforços são realizados para reduzir a concentração de tensão na interface. Os melhores resultados foram conseguidos com o aumento da densidade de ligações nesta camada. Isto pode ser feito pelo uso de silanos multifuncionais (múltiplos grupos funcionais reativos) que agem como cadeias estendidas ou agentes de cruzamento de ligações que minimizam o impacto da grande diferença de propriedades entre o polímero e reforço.

Para o tratamento de cargas funcionais, os seguintes aspectos devem ser levados em consideração (GUILLET, 2003):

- Pré-tratamento do reforço ou adição direta no composto – pré-tratamento em solução é a prática mais consistente e ótimo resultado pode ser conseguido mais facilmente. Recobrimentos realizados por Gutierrez (1999) utilizaram as quantidades por quilograma de talco: 240cm³ de metanol, 60cm³ de água, e 20cm³ da mistura de silanos. Secagem após mistura por 24 horas a 60°C. Polipropileno foi misturado ao talco (40% em massa) e diluído em PP até 20% de reforço.
- Pré-condicionamento do reforço e condição ótima de umidade – 50 a 100 ppm de água com base na massa mineral é suficiente para reação completa de hidrólise e condensação para a maioria dos silanos dosados até 1%. Em geral, os reforços já contêm até 10 vezes mais umidade na condição seca do que o necessário às reações. As cargas podem ser tratadas antes da adição ao polímero com um spray de silano sobre esta ainda seca, com grande agitação ou pela adição do agente em solução (EDSER, 1996).

- Nível de adição do silano (dosagem) – A dosagem de silano depende da área superficial das partículas do mineral e da cobertura do agente especificamente, mas usualmente não ultrapassa a 1%, baseado na carga, para reforços com área superficial menor que 20 m²/g (EDSER, 1996). Porém, a dosagem ótima é muitas vezes bem maior que o calculado (monocamada) e não diretamente relatada para uma área específica.

$$Silano_{(g)} = \frac{Carga_{(g)} \times Area_{(m^2/g)}}{Area \text{ de cobertura do agente silano}}$$

Equação 4 – Cálculo de adição de silanos

- Uso de solventes – normalmente utilizados quando o tratamento é processado em solução. Álcool, ésteres ou cetonas são os mais usuais.
- Temperatura de adição – em muitos casos em temperatura ambiente. Alguns minerais inertes, como talco e quartzo, requerem moderadas temperaturas.
- Condições de cura do silano e temperaturas de cura – devem-se deixar no mínimo 5 minutos para permitir completo recobrimento e rearranjo da superfície do reforço.
- Tempo de vida do tratamento do reforço – o sistema torna-se estável depois de consolidadas as reações.

Existem cinco tendências e necessidades dos consumidores envolvidas no tratamento de superfície de minerais que devem ser priorizadas (MEALEY et al., 2005):

- Eliminação do etanol e metanol das emissões dos processos, bem como outros subprodutos como ácido clorídrico, etc.
- Retardante de chama – hidróxido de magnésio e alumínio tri-hidratado, usados como retardante de chama, precisam ser compatibilizados com a matriz polimérica para permitir que eles sejam utilizados em larga escala, especialmente quando aplicados em plásticos;

- Usuários de reforços minerais estão à procura de novos tratamentos de superfície para desenvolvimento de novos materiais com elevada performance: mais fácil dispersão (baixa viscosidade, elevado percentual de reforço), melhor compatibilidade com a matriz, redução do teor de reforço com ganho de propriedade;
- Fabricantes de reforços estão desenvolvendo novas soluções tecnológicas e eles consideram o tratamento de superfície como direcionador destes desenvolvimentos;
- Aspectos ambientais – produtos naturais ou resíduos serão usados como alternativas aos reforços;
- Nanotecnologia.

Trabalhos recentes utilizando métodos reológicos comprovaram grande diferença de performance entre os diversos agentes de tratamento disponíveis no mercado. O método baseia-se no fato da reologia ser uma medida precisa da dispersão. As propriedades reológicas possibilitam identificar em um único ensaio qual o melhor aditivo para um determinado mineral (maior redução na viscosidade da dispersão), a quantidade de agente absorvido e qual a viscosidade da dispersão (DEARMITT, 1998). Em dispersões minerais, temos um comportamento típico não-Newtoniano, onde a viscosidade decresce quando a taxa de cisalhamento é aumentada.

Para o talco, os ensaios mostraram que os silanos são efetivos promovendo redução da viscosidade em até 100 vezes. De todos os agentes testados, o triclorosilano apresentou maior queda da viscosidade. Na superfície do talco existem dois tipos de grupo silanol. Existe o grupo silanol isolado sobre a superfície do mineral que reage facilmente com os silanos e outros agentes químicos e os grupos silanois adjacentes localizados ao lado do primeiro, unidos por ponte de hidrogênio a estes. Estes sítios adjacentes são reportados como inertes, porém, estudos indicam que os clorosilanos (especialmente triclorosilanos) reagem com ambos os grupos ativos da superfície do talco. O uso deste agente possibilitou incrementar em 1,4 vezes o MFI (Index Melt Flow) de compostos de PP/talco. Com 20% de carregamento o composto apresentou elevação do módulo, mostrando que o talco não apresenta estrutura inerte como se pensava (DEARMITT, 1998).

Atenção especial deve ser alocada aos subprodutos das reações no processo de recobrimento (álcool, ácidos), sua facilidade de manuseio, estocagem e disposição final. O custo-benefício entre o ganho de propriedades do composto e os gastos com os produtos secundários gerados deve ser equacionado para a correta decisão de uso. Os aspectos ambientais devem ser levados em consideração quando da escolha do melhor agente a ser empregado.

PROCESSO DE DISPERSÃO

Um parâmetro de grande impacto sobre as propriedades mecânicas, elétricas e óticas é a dispersão do reforço (CEROVECKI, 1996). É sabido que grandes aglomerados tendem a formar defeitos que levam a falha mecânica (STELANDRE, 2006).

O primeiro desafio do processamento de compósitos é, assim, a dispersão do reforço. Os aglomerados devem ser quebrados em pequenas partes chamadas agregados, mas ainda não no nível das partículas primárias. Durante a mistura dos compostos, tensão cisalhante dispersa e distribui a carga na matriz. Na mistura dispersiva, o objetivo é a quebra dos aglomerados, possivelmente dos agregados em fragmentos de tamanho uniforme. Estes fragmentos devem ser distribuídos pela matriz para melhor desempenho do composto. Contudo, chegar à partícula primária é o maior desafio da dispersão.

Mistura dispersiva é governada pela competição entre forças hidrodinâmicas agindo sobre os aglomerados e as forças coesivas que mantêm os aglomerados unidos. As forças hidrodinâmicas são determinadas pela resistência e geometria do fluxo produzido pela tensão cisalhante, enquanto a força de interação partícula-partícula e o arranjo ou empacotamento das partículas individuais dentro do aglomerado determinam a coesão do aglomerado.

Há dois mecanismos de dispersão: a ruptura do aglomerado em múltiplos fragmentos e a erosão, ou seja, a remoção seqüencial de pequenos fragmentos da periferia do aglomerado. A ruptura é favorecida por altas tensões hidrodinâmicas (alto cisalhamento) e conduz a rápida redução do tamanho do aglomerado. O mecanismo de erosão é mais lento, mas conduz a um tamanho final do agregado menor. O aumento das forças hidrodinâmicas desloca a dispersão por erosão para dispersão via ruptura.

Fatores físicos e químicos afetam a dispersão das partículas: estrutura e coesão dos aglomerados, atividade da superfície do reforço, interações químicas entre polímero e reforço e infiltração de polímero no aglomerado.

Estrutura e coesão – depende da resistência das ligações individuais entre partículas vizinhas e do número de ligações que devem ser quebradas para liberar os

fragmentos. A resistência das ligações individuais é determinada pela composição da partícula e características de superfície (eletroestaticidade, ligações de van der Waals e ligações de hidrogênio) tanto quanto das interações entre as espécies secundárias, como silanos e partículas adsorvidas. Silanos podem reduzir a coesão dos aglomerados através da proteção da interação do agregado, deste modo decrescendo a tensão hidrodinâmica necessária à quebra do aglomerado.

Infiltração – a infiltração da matriz ocorre tão rápido quanto for a mistura polímero-reforço. A infiltração do aglomerado pelo polímero é o primeiro fator de dispersão de reforços e pode ter um impacto positivo ou negativo sobre a dispersão. Se ele cria ligações/pontes entre os agregados, a coesão do aglomerado é aumentada.

O tratamento com silanos modifica a interface do sistema polímero/carga funcional com efeitos sobre:

Atividade da superfície – é definida através da energia livre de superfície e é composta de componentes dispersivos e específicos. O componente dispersivo é baseado nas forças de London e representam a interação polímero-reforço. O componente específico caracteriza a interação entre as partículas do reforço.

Infiltração – este efeito não é muito descrito na literatura científica. Estudo da cinética da dispersão por erosão mostrou que depois do tratamento, os agregados tinham tamanho menor e a taxa de infiltração da carga funcional tratada era mais lenta do que com reforço não tratada. Este resultado pode ser interpretado como sendo devido à variação na interação polímero-reforço e nas propriedades de empacotamento. Este trabalho mostrou dramático efeito do silano sobre a cinética por erosão (STELANDRE, 2006).

Efeito sobre a energia superficial – o tratamento com silano claramente reduz o componente específico e dispersivo da energia superficial.

Efeito do silano sobre a contribuição da interface – reforços de tamanho de partículas sub micron são chamadas de cargas de reforço porque elas podem desenvolver se bem dispersas uma larga interface com o polímero.

O papel do silano é maior que um simples modificador de energia superficial. Fenômenos de interdifusão e interpenetração na região da interface ocorrem e influenciam para o desempenho final.

PROCESSO DE DELAMINAÇÃO

Moinhos de pérolas para micronização, dispersão ou desintegração de partículas sólidas em fase líquida têm sido intensamente utilizados na indústria de tintas, coating, farmacêutica, cerâmica, agroquímica, etc. Sua importância cresce à medida que a demanda por partículas ultrafinas, menores que 1 micron, se intensifica.

O moinho consiste de uma câmara de moagem, rotor central com velocidade variável, carga de corpos moedores e sistemas de alimentação e descarga da suspensão. O mecanismo principal de cominuição é o atrito entre os corpos moedores e as partículas do material. Este mecanismo permite delaminar a estrutura do talco, preservando o tamanho das partículas em maior escala que outros métodos de moagem (FOURTY et al., 2002).

Após a moagem as amostras deverão ser secas para posterior recobrimento e/ou incorporação à resina.

O consumo energético de um moinho de pérolas (via úmida) situa-se entre 200 e 400kwh/t, sendo, portanto inferior a consumo típico de uma moagem a seco (Spiral Jet Mill – 1500kwh/t) tradicionalmente utilizada na micronização de talco. Cabe lembrar, porém, que no processo em questão torna-se necessário uma etapa de secagem posterior.

4.3 MÉTODOS DE ENSAIOS

DETERMINAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA

Vários tipos de análises granulométricas para caracterização da distribuição de tamanho das partículas de talco são usadas. O uso conjunto das técnicas baseadas em velocidade de sedimentação das partículas e espalhamento de luz possibilita ainda determinar o índice de lamelaridade e a razão de forma das amostras de talco, através das relações:

$$I.L = (d50_{(s)} - d50_{(m)})/d50_{(s)}$$

Equação 5 – Índice de lamelaridade

Onde $d50_{(s)}$ refere-se ao diâmetro obtido por sedigrafia em que 50% das partículas estão acima ou abaixo da curva de distribuição e $d50_{(m)}$ refere-se a mesma medida obtida por espalhamento de luz (Malvern).

$$\frac{D50(s)}{D50(m)} = \sqrt{\frac{2R \arctan \sqrt{R^2 - 1}}{R\sqrt{R^2 - 1} + \ln(R + \sqrt{R^2 - 1})}}$$

Equação 6 – Cálculo da razão de forma

Onde R é a razão de forma

O método granulométrico por espalhamento de luz, que mais corretamente se designa por LALLS – Low Angle Laser Light Scattering, baseia-se no princípio de que o ângulo de difração é inversamente proporcional à dimensão da partícula. O equipamento deste tipo mais divulgado é o Malvern, figura 6.

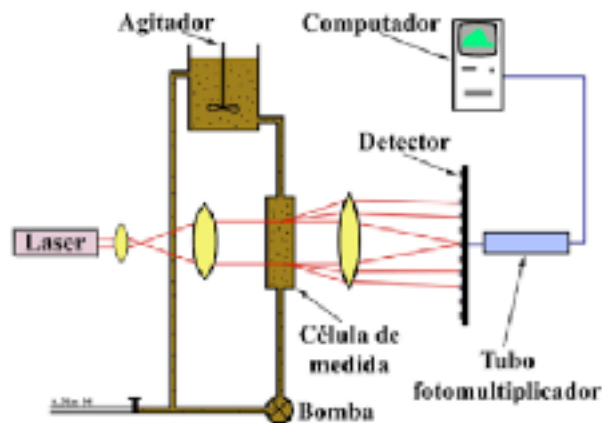


Figura 6 – Equipamento de análise granulométrica Malvern

Em funcionamento, um laser de He-Ne produz um feixe de luz monocromática com comprimento de onda $\lambda = 0,63\mu\text{m}$, que ilumina uma célula de medida onde se encontra o fluido com as partículas. A luz incidente é difratada pelas partículas, gerando-se um padrão de difração estável, independente do movimento das partículas. Este padrão de difração é focado, por uma lente focalizadora, para um detector fotoelétrico constituído por um conjunto (16 ou 32) de detectores individuais de silício foto-sensitivo. Produz-se, deste modo, um sinal proporcional à intensidade da luz incidente, o qual, após ser amplificado por um tubo fotomultiplicador, é transmitido a um computador que registra o padrão de difração e realiza as integrações necessárias. Teoricamente, este tipo de aparelhagem determina o volume das partículas, daí se deduzindo o seu raio. Como, normalmente, as partículas não são esféricas e têm densidades diferentes, este diâmetro não pode ser diretamente correlacionado com o diâmetro de sedimentação.

Por não efetuar medidas relacionadas a velocidades de sedimentação a análise por espalhamento de luz não sofre os mesmos erros de medida que a sedigrafia quando as partículas se afastam do formato de esferas.

A Sedigrafia, por sua vez, consiste na determinação do tamanho e distribuição de frequência das partículas através da sua velocidade de sedimentação determinada pela equação de Stokes e medida de concentração obtida por atenuação de feixe de raios-x (a atenuação do feixe causado pelas partículas é proporcional à concentração de sólidos). A amostra é dispersa em 50ml de qualquer líquido que não absorva intensivamente os raios-x (água destilada, glicóis, óleos minerais, álcoois, etc.).

Para uso da equação de Stokes abaixo se faz necessário que o sistema opere dentro do limite de regime laminar e considerando-se que a sedimentação seja desimpedida. O nível de turbulência, ou mais propriamente o regime fluidodinâmico, é descrito através de um parâmetro adimensional que expressa a razão entre as forças inerciais e as viscosas, o número de Reynolds, Re. Esse número é dado, pela equação:

$$Re = \frac{\rho_f \cdot d \cdot v}{\eta}$$

Equação 7 – Número de Reynolds

Onde: ρ_f - massa específica do fluido [kg/m^3]; d - dimensão linear típica ou diâmetro da partícula [m]; v - velocidade relativa entre partícula e fluido [m/s]; η - viscosidade dinâmica [$\text{Pa}\cdot\text{s} = \text{kg}/\text{m}\cdot\text{s}^2$].

A lei de Stokes aplica-se somente para a região de fluxo laminar. É comum admitir-se como limite do fluxo puramente laminar o valor $Re = 0,2$. Substituindo esse valor na expressão do número de Reynolds e aplicando a velocidade obtida na equação de Stokes, chega-se ao diâmetro máximo de partícula:

$$v = \frac{1}{18 \times \eta} \cdot d^2 \times g \times (\rho_s - \rho_f)$$

Equação 8 – Equação de Stokes

$$d = \left[\frac{3,6 \times \eta^2}{(\rho_s - \rho_f) \times \rho_f \times g} \right]^{1/3}$$

Equação 9 – Diâmetro máximo de medição

O talco possui forma lamelar o que acarreta desvios de resultados quando da utilização de métodos baseados em sedimentação. As lamelas se sedimentam como se fossem folhas de papel. A velocidade de sedimentação neste caso é menor e por conseqüência o diâmetro calculado também.

ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA BET

A técnica consiste na adsorção de nitrogênio para determinação da área superficial específica das lamelas de talco através da teoria de BET (Brunauer, Emmett e Teller). Neste método mede-se não somente a área superficial das partículas, mas também toda a área dos poros ou micro-fraturas presentes na estrutura.

O método consiste em passar um fluxo de uma mistura gasosa de nitrogênio (10%) e hélio (90%) através de um tubo contendo a amostra seca imersa em nitrogênio líquido. Como o hélio não é adsorvido para a temperatura e pressão utilizadas, é observada a quantidade de nitrogênio que é adsorvido pela amostra através da pressão parcial. Quanto maior a área superficial das partículas, maior é a adsorção de nitrogênio pela amostra, e menor a pressão parcial desse gás.

DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE REFORÇO NO COMPÓSITO

Para determinação da concentração de reforço adicionado a resina pode-se utilizar a análise termogravimétrica (TGA). A análise consiste em determinar a perda de massa de uma amostra em função do aumento da temperatura, a uma taxa constante. Alternativamente, a perda de massa pode ser medida como uma função do tempo a uma temperatura constante.

O principal uso do TGA na aplicação de polímeros está no estudo da estabilidade e decomposição térmica, composição de compostos, presença de resíduos, extensão de cura em polímeros de condensação, composição e informações sobre a distribuição das seqüências de monômeros nos copolímeros e outras aplicações.

Em TGA, um grande número de fatores afeta a natureza e a precisão dos resultados experimentais. Estes fatores são de natureza instrumental (taxa de aquecimento do forno, geometria do porta-amostra, atmosfera do forno, entre outros) e dependentes das características da amostra (quantidade, capilaridade, solubilidade dos gases envolvidos na amostra, tamanho da partícula, calor de reação, empacotamento da amostra, condutividade térmica, etc.).

Segundo a teoria de Young-Laplace dentro do capilar a pressão de vapor é menor no líquido que na fase gasosa e necessita-se então de uma temperatura superior à necessária para evaporar a água nas CNTP.

ANÁLISE QUÍMICA E MINERALÓGICA

Espectroscopia de fluorescência de raios-x e difração de raios-x são técnicas instrumentais úteis na análise quantitativa dos elementos e determinação dos minerais presentes, respectivamente.

A Espectrometria por fluorescência de raios-X é um método não destrutivo para análise da constituição química de sólidos e líquidos (Figura 7). A amostra é irradiada por um feixe intenso de raios-x que causa a emissão de fluorescência. O espectro da fluorescência emitido é detectado utilizando um detector que faz a separação por energia ou por comprimento de onda. Os elementos na amostra são identificados pelo comprimento de onda da fluorescência emitida e as concentrações pela intensidade desta radiação. Os elementos comumente detectados são aqueles com número atômico acima do sódio, elementos mais leves também podem ser detectados utilizando-se instrumentação especial.

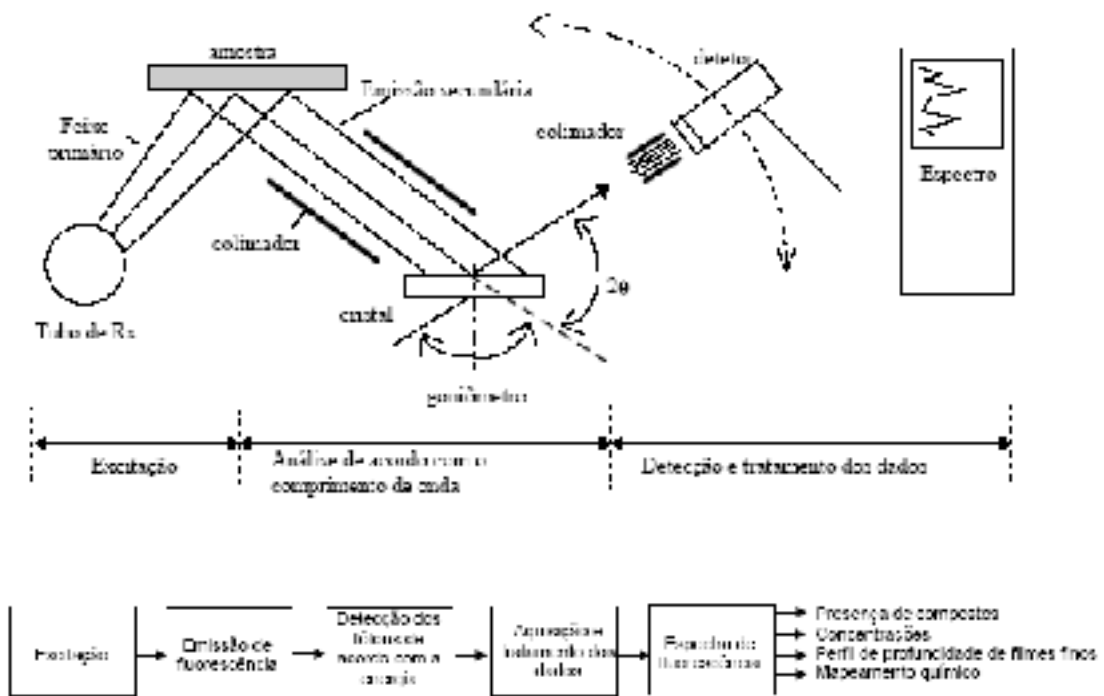


Figura 7 – Florescência de raios-x. Sistema de medição.

Os raios-x podem ser definidos como uma radiação eletromagnética de comprimento de onda entre 10 e 100 Å. Esta radiação pode ser produzida basicamente por: desaceleração de elétrons de alta energia, transições eletrônicas entre níveis atômicos internos de átomos, decaimento radiativo e/ou através da aceleração de elétrons em órbitas circulares com velocidades próximas à da luz (radiação síncrotron). Quando

um feixe de raios-x incide em um determinado material, várias formas de interação acontecem fazendo com que o feixe emergente tenha uma intensidade menor que a do feixe incidente, figura 8.

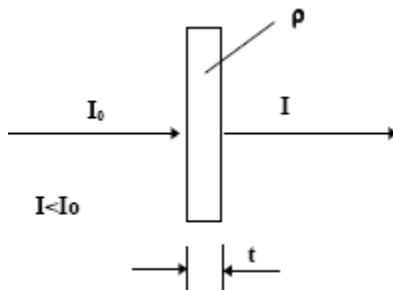


Figura 8 – Absorção de raios-x pela matéria

A absorção da radiação pela matéria ocorre devido a interações entre a radiação incidente e os átomos do material. Os fenômenos físicos relacionados com a absorção pelo material são: efeito fotoelétrico, espalhamento Compton e Rayleigh e efeito de produção de pares. No intervalo de energia dos raios-x, a absorção fotoelétrica é 2 a 3 ordens de grandeza mais intensa que o espalhamento e a produção de pares.

Na análise por fluorescência amostra é excitada por um feixe primário de raios-x, elementos presentes na amostra absorvem os fótons de raios-x, decaem e emitem fluorescência característica, como ilustra a figura 9. A fluorescência emitida pela amostra (feixe secundário) é detectada e “classificada” de acordo com sua energia, o sistema de aquisição de dados transforma os pulsos elétricos provenientes da etapa de detecção em um espectro de fluorescência (comprimento de onda vs. Intensidade). A partir do espectro de fluorescência são obtidas informações sobre concentrações de elementos na amostra, presença ou não de determinado elemento, perfis de profundidade de filmes finos, mapeamento químico (análise localizada da concentração de elementos na amostra), etc.

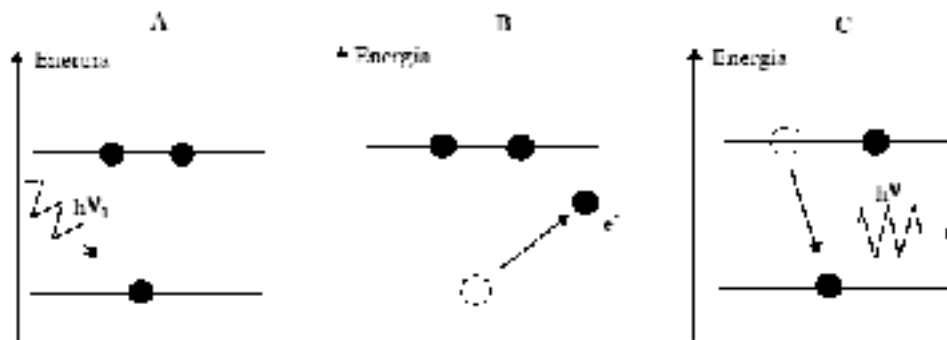


Figura 9 – Processo de emissão de fluorescência.

A difração de raios-x envolve o espalhamento de radiação por estruturas organizadas regularmente. Como o comprimento de onda da radiação eletromagnética na região dos raios-x é da mesma ordem que as distancias interplanares dos cristais, vários planos cristalográficos que apresentam átomos dispostos de forma regular são identificados pela técnica.

O método consiste em fazer incidir sobre a superfície de um cristal um feixe de raios-x com ângulo θ . Parte do feixe é retroespalhado pelos átomos da superfície, outra porção penetra até a segunda camada de átomos onde uma parte será retroespalhada e assim sucessivamente. O efeito cumulativo deste retroespalhamento a partir de centros regularmente espaçados constitui a difração de raios-x.

Requisitos necessários: espaçamento das camadas de átomos deve ser igual ao comprimento de onda da radiação e os centros de retroespalhamento devem estar distribuídos de forma regular.

O espalhamento da radiação incidente é regido pela Lei de Bragg que mostra que apenas ondas que apresentam caminhos dentro do cristal múltiplos inteiros do comprimento de onda sobreviverão (interferência construtiva):

$$n \cdot \lambda = d \cdot \sin \theta$$

Equação 10 – Lei de Bragg

Onde d = distancia interplanar, θ = ângulo de incidência, λ = comprimento de onda e n = número inteiro.

O resultado da difração é expresso em difratogramas os quais exibem os ângulos dos planos cristalográficos detectados. A combinação dos diferentes ângulos estabelecidos

pelos diferentes planos cristalinos permite definir as fases presentes. A avaliação dos ângulos para cada plano permite identificar as dimensões da célula unitária e tipo de célula quando se usa um material monocristalino. O método tradicional de difração de raios-x usa amostra policristalina, onde os diferentes planos são expostos sob diferentes ângulos à incidência dos raios-x.

MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA - MEV

Microscopia eletrônica de varredura é usada na avaliação da microestrutura (morfologia) das amostras, possibilitando verificar a eficiência do processo de moagem na delaminação do talco, orientação das partículas após compostagem, nível de dispersão das partículas, etc.

Análise através de elétrons secundários, de baixa energia, possibilita avaliar a topografia e com elétrons retroespalhados, de alta energia, determinam-se variações de composição. As condições de dispersão e orientação das partículas de talco também podem ser avaliadas.

Na microscopia eletrônica, a área ou o micro volume a ser analisado é irradiado por um fino feixe de elétrons. Como resultado da interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra, uma série de radiações são emitidas tais como: elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios-x característicos, elétrons Auger, fótons, etc. Estas radiações quando captadas corretamente irão fornecer informações características sobre a amostra (topografia da superfície, composição, cristalografia, etc).

Na microscopia eletrônica de varredura, os sinais de maior interesse para a formação da imagem são os elétrons secundários e os retroespalhados. À medida que o feixe de elétrons primários vai varrendo a amostra estes sinais vão sofrendo modificações de acordo com as variações da superfície. Os elétrons secundários (baixa energia) têm profundidade de até 10 nm fornecendo imagem de topografia da superfície da amostra e são os responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução, já os retroespalhados são oriundos das colisões elásticas dos elétrons primários com alta energia e fornecem imagem característica de variação de composição. A profundidade de penetração dos elétrons depende da composição do material a qual influencia tanto o espalhamento elástico quanto o inelástico. Em particular o espalhamento inelástico, que causa a redução da velocidade, é mais intenso para materiais com elevado Z (número atômico) do que para materiais com baixo Z. Isso significa que apesar do

espalhamento elástico aumentar para materiais com elevado Z, a profundidade de penetração é menor do que para baixo número atômico (Figura 10).

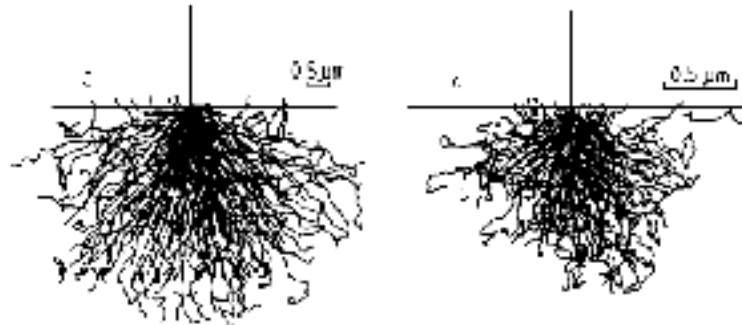


Figura 10 – Feixe de elétrons da difração de raios-x

Átomos de número atômico elevado retroespalham mais elétrons e criam áreas claras na imagem. A elevada profundidade de foco (imagem com aparência tridimensional) e a possibilidade de combinar a análise microestrutural com a microanálise química são fatores que em muito contribuem para o amplo uso desta técnica. A profundidade de foco do MEV é 100x superior a microscopia ótica, para aumentos similares. Os materiais passíveis de investigação são os metais, vidros, cerâmicas, etc. Em função do alto vácuo necessário ao sistema amostras de produtos voláteis ou líquidos não podem ser analisados por MEV. Equipamentos que trabalham em baixo vácuo estão disponíveis no mercado para análise de produtos voláteis. Neste caso há uma introdução de gás para aumentar a pressão, em torno de 10% da pressão atmosférica.

A técnica se aplica à identificação de fases, constituintes e segregações, análise de fratura e caracterização micro estrutural. Principais características: imagens de superfície com resolução da ordem de 0,5nm, imagem com diferenciação de fases, precipitados e regiões de segregação, topografia de picos e vales.

Um esquema simplificado do equipamento de MEV é apresentado na figura 11.

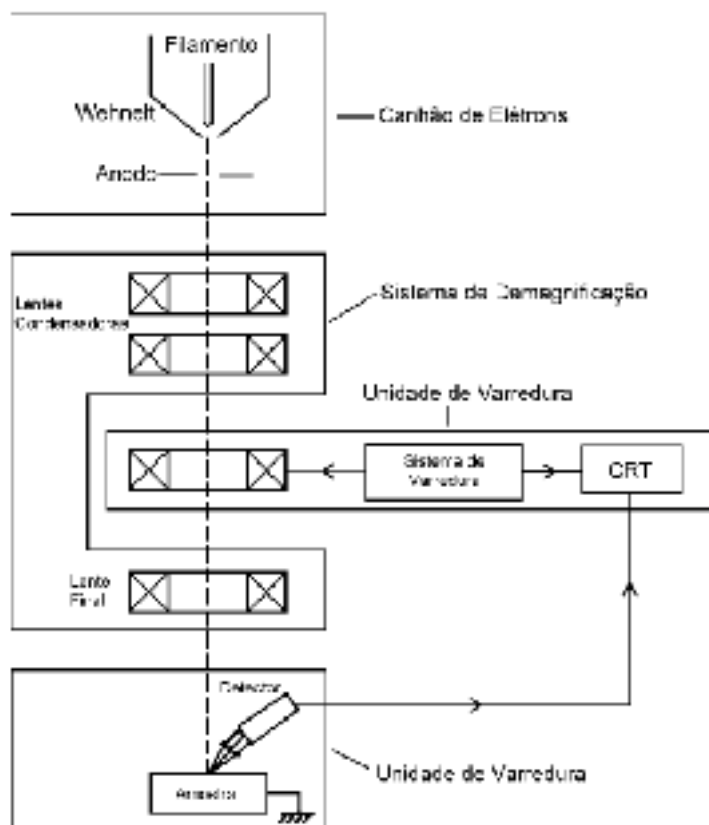


Figura 11 – Equipamento de análise MEV

ANÁLISE REOLÓGICA DOS COMPOSTOS

A relação entre o torque e a viscosidade permitiu avaliar o comportamento reológico do sistema durante a incorporação do reforço. Os compostos podem ser misturados em misturador tipo Haake e a evolução do torque no tempo é verificada, mantendo-se a temperatura e rotação do sistema constante.

ENSAIOS DE TRAÇÃO

O ensaio de tração é um dos testes de curta duração mais utilizados para avaliar as propriedades mecânicas de polímeros não reforçados e reforçados. O ensaio basicamente consiste em tracionar ou puxar a uma velocidade constante um corpo de prova em forma de gravata. Isso é conseguido aprisionando-se a gravata em duas garras, sendo que uma é fixa e a outra, presa a um travessão móvel, move-se a uma velocidade constante alongando o corpo de prova. O ensaio transcorre normalmente até a ruptura do corpo de prova, fornecendo como resultado uma curva de tensão x deformação de onde são extraídas diversas informações a respeito da resistência mecânica do material.

5. METODOLOGIA

Compostos de polipropileno reforçados com talco, com e sem tratamento superficial, foram avaliados em relação às propriedades mecânicas e ao comportamento reológico. As amostras de talco e compostos de PP carregados com talco foram caracterizadas por difração de raios-x, fluorescência de raios-x, área superficial BET, análise termogravimétrica e por microscopia eletrônica de varredura. Ensaios de tração caracterizaram a performance dos compostos em termos de propriedades mecânicas.

PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Amostras de talco de fornecimento da Magnesita S/A foram utilizadas neste trabalho. Pelo sistema tradicional de processamento foram produzidos o talco B-AR (baixa razão de aspecto) em moinho de jatos em espiral, e o talco A-AR (alta razão de aspecto) processado por via úmida em moinho de pérolas, visando distribuição granulométrica semelhante ao primeiro.

A figura 12 apresenta as diferentes rotas de processamento utilizadas para preparação das amostras de talco.

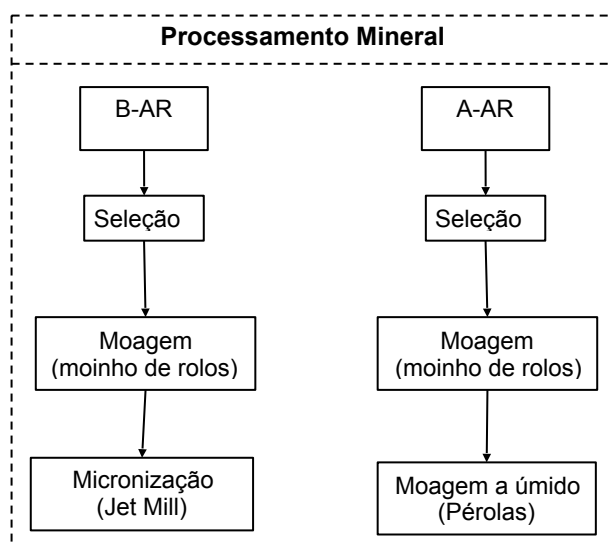


Figura 12 – Fluxo do processamento mineral do talco

Para análise da distribuição de tamanho pelo método de espalhamento de luz foi utilizado o equipamento da Malvern Instruments Ltda, modelo Mastersizer-S Ver.2.15, com método de análise polidisperso, com 4 gotas de Triton X-100 e desagregação por

2 minutos em ultra-som. A análise granulométrica pelo método de sedigrafia foi realizada em equipamento modelo Sedigraph 5100 de fabricação da Micrometrics.

A moagem a úmido em moinho de pérolas foi realizada em equipamento da Hosokawa Mícron ilustrado na figura 13.



Figura 13 – Alpine Horizontal Mill 132 AHM (ilustrativo)

Ambas as amostras de talco (B-AR e A-AR) sofreram tratamento superficial com silanos (Z6173 e Z6341, Dow Corning, específicos para resinas termoplásticas) em misturador de alta intensidade visando adição de 1-2% dos mesmos.

O tratamento superficial foi realizado em misturador de alta intensidade através de aspersão direta na superfície do talco. O tempo de mistura foi de 20 minutos. Seguiu-se ao recobrimento, uma etapa de cura na temperatura de 80°C por período de tempo de 2 horas. A eficácia do processo de recobrimento foi avaliada por alteração da área superficial BET e por análise termogravimétrica (TGA).

Amostras de talco com e sem tratamento superficial foram posteriormente, incorporados à resina (polipropileno homopolímero isotático). Compostos com concentração em peso de talco de 50% foram inicialmente preparadas em misturador Thermo Haake Polydrive, com 40 rotações por minuto e perfil de temperatura de 180°C em todas as regiões. Posteriormente foram diluídos a 20% em peso de talco em

extrusora de rosca simples e injetados fornecendo corpos de prova para os ensaios mecânicos e análise microestrutural (Figura 14).

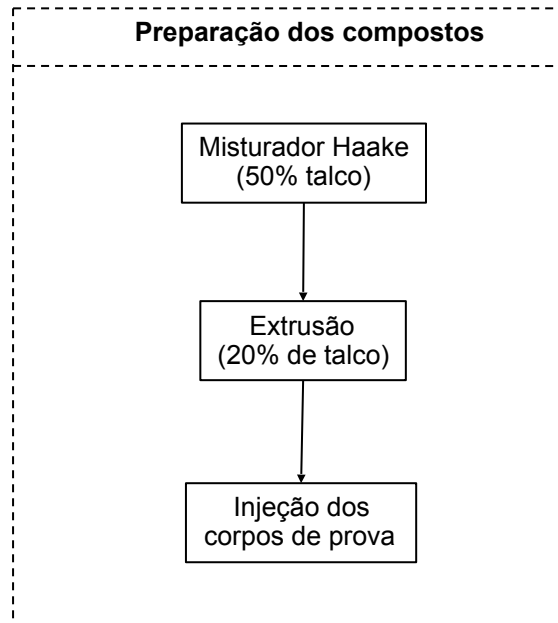


Figura 14 – Fluxo de preparação dos corpos de prova

A extrusão dos compostos foi realizada em equipamento modelo LAB 25-30 de fabricação da AX Plásticos, com rosca de diâmetro igual a 25mm e relação L/D (comprimento/diâmetro) igual a 30. A velocidade da rosca foi mantida em 30 rpm e o perfil de temperatura de 180°C na zona 1 (região de alimentação), 190°C na zona 2, 190°C na zona 3 e 210°C na zona 4.

Ao polipropileno foi adicionado 0,17% em peso de Irganox 1010 (antioxidante primário) e 0,33% em peso de Irgafos 168 (antioxidante secundário) para minimizar a degradação termo-oxidativa do polímero. Os compostos preparados foram em seguida injetados em equipamento JETMASTER, modelo JN35-E com os seguintes parâmetros de processamento listados na tabela 6.

Parâmetro de Processo	Unidade	PP com carga
L/D da Rosca	-	20
Rotação da Rosca	rpm	40%
Pressão		30%
Zona Traseira	°C	200
Zona Intermediária	°C	230
Zona Frontal	°C	240
Bico	°C	230

Tabela 6 – Parâmetros de controle da injetora

Nesta fase foram obtidos corpos de prova para ensaios mecânicos com 165 mm de comprimento, 32 mm de largura e 2,5 mm de espessura, conforme norma específica. Estas medidas foram realizadas com um paquímetro digital marca Mitutoyo de precisão de 0,01 mm.

Foram realizados testes mecânicos de tração seguindo a norma ASTM para testes de tração em polímeros e polímeros reforçados - ASTM D-638, em máquina de ensaios Universal EMIC com célula de carga de 2kN.

Os ensaios foram monitorados e visualizados através de um microcomputador acoplado à máquina de ensaios, dotado de software de aquisição e manipulação de dados.

As seguintes condições operacionais foram usadas:

- Velocidade de deformação = 50 mm/min
- Número mínimo de amostras = 5

Em função do baixo desvio padrão dos resultados, o ensaio mecânico de tração foi realizado com o número mínimo de corpos de prova definido em norma.

Numa última etapa os corpos de prova foram resfriados em nitrogênio e posteriormente fraturados para avaliação da seção transversal por microscopia eletrônica de varredura.

Os ensaios de TGA foram realizados no equipamento LECO TGA 601 Thermo Gravimetric Analysis, da LECO Corporation. As condições de análise foram: taxa de aquecimento (10°C/min); atmosfera oxidante (ar) e amostra de aproximadamente 2 gramas.

Para estudo do comportamento reológico os compostos foram misturados em misturador tipo Haake e a evolução do torque no tempo foi verificada, mantendo-se a temperatura do sistema fixa em 180°C e rotação em 40rpm.

MATERIAIS UTILIZADOS

A resina utilizada neste trabalho foi o polipropileno homopolímero isotático, fornecido pela Borealis s/a, com as características mostradas na tabela 7:

Propriedades	Unidade	Valor Típico
Índice de fluidez (230°C c/ 2,16kg)	g/10 min	22
Densidade (23°C)	g/cm ³	0,905
Resistência a tração no escoamento	Mpa	36
Alongamento no escoamento	%	10
Dureza Rockwell	Escala R	96
Resistência ao impacto IZOD a 23°C	J/m	24
Temperatura de deflexão térmica a 1820KPa	°C	56
Temperatura de amolecimento Vicat - 1kg	°C	155

Tabela 7 – Propriedades da resina (PP homopolímero)

A carga mineral utilizada para reforço do PP foi o talco proveniente da jazida de Cabeceiras, localizada em Brumado - Ba, com diferentes distribuições granulométricas, fornecidos pela Magnesita s/a. Abaixo seguem as características físico-químicas das amostras:

PR-2 (identificado como A-AR após moagem a úmido)

D98 = 50µm; D50 = 17µm; densidade aparente solta = 0,35 a 0,48g/cm³; área BET mínima de 1,5m²/g; umidade máxima = 0,5%; brancura mínima = 90%

GM-10 (identificado como B-AR)

D98 = 10µm; D50 = 3,0µm; densidade aparente solta = 0,12 a 0,15g/cm³; área BET mínima de 6,9m²/g; umidade máxima = 0,5%; brancura mínima = 94%

Para o tratamento superficial das amostras foram utilizados os agentes de tratamento superficial listados na tabela 8:

	Tipo A (N-octiltrietoxi-silano) (Z-6341)	Tipo B (Z-6173)
Forma física	Líquido	Líquido
Gravidade específica @ 25°C	0.87	0,97
Viscosidade	1 cSt	9 cSt
Ponto de ebulição	> 65°C	193°C
Densidade	0.875 g/cm ³	-
Peso Molecular	276 g/mol	-

T

Tabela 8 – Agentes silanos utilizados no tratamento superficial

O agente silano tipo A reage basicamente com o mineral, aumentando sua hidrofobicidade, aumentando sua dispersão no sistema. O silano tipo B possui grupos funcionais que interagem tanto com o mineral (grupo funcional alcoxi) quanto com a matriz polimérica (grupamento alquil), aumentando a adesão interfacial.

6 RESULTADOS

ANÁLISE QUÍMICA E MINERALÓGICA

As análises químicas das amostras de talco, obtidas por fluorescência de raios-x estão apresentadas na tabela 9. (Equipamento Philips – modelo Magix PRO)

	P.F	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	CaO	MgO
B-AR	4,79	66,51	0,01	0,50	0,00	0,27	0,01	0,01	32,69

A-AR	5,06	66,59	0,02	0,51	0,00	0,31	0,01	0,03	32,53
------	------	-------	------	------	------	------	------	------	-------

Tabela 9 – Composição química das amostras de talco

Nenhuma diferença significativa é observada entre as amostras de talco. Ambas as amostras foram obtidas da jazida de cabeceiras, de propriedade da Magnesita s/a (Brumado – Ba).

Análise qualitativa dos minerais presentes nas amostras foi realizada pela técnica de difração de raios-x. Com mineralogia semelhante, ambas apresentaram os seguintes minerais constituintes:

Talco - $Mg_3(Si_2O_5)_2(OH)_2$

Quartzo - SiO_2

Magnesita - $MgCO_3$

Clorita - $(Mg,Al,Fe)_{12}(Si,Al)_8O_{20}(OH)_{16}$

ANÁLISES GRANULOMÉTRICAS

Testes de moagem a úmido em moinho de pérolas foram inicialmente realizados em escala piloto no centro de pesquisas da Magnesita s/a utilizando-se de um moinho Mini MotorMill com corpos moedores de 1 mm de diâmetro (esferas de vidro), grau de enchimento de 60 a 90% do volume da câmara de moagem, alimentação de 25kg de talco em suspensão 40% e vazão em torno de 25 kg/h.

Os resultados dos testes estão sintetizados na tabela 10.

Alimentação	Malvern	Sedigrap	Índice de Lamelaridade
	n	h	
D10	6,86	3,51	0,79
D25	13,46	7,73	
D50	25,37	14,15	
D75	39,95	21,32	
D98	71,97	36,53	
4 horas de moagem			2,90
D10	5,61	0,74	
D25	8,93	1,71	
D50	14,17	3,63	
D75	21,29	6,95	
D98	39,66	21,55	
8 horas de moagem			3,04
D10	4,31	0,51	
D25	6,70	1,06	
D50	10,31	2,55	
D75	15,29	5,30	
D98	28,79	22,59	

Tabela 10 – Distribuição granulométrica após moagem a úmido

Como demonstraram os resultados, a moagem a úmido promove melhor separação das lamelas de talco, expondo as superfícies hidrofóbicas e aumentando o índice de lamelaridade.

Após 4 horas de moagem o índice de lamelaridade incrementou 3,67 vezes em relação à alimentação e 3,84 vezes após 8 horas de moagem. Apesar de o processo ter demonstrado eficiência na delaminação do talco o produto final não pode ser utilizado neste trabalho em função da contaminação que sofreu pelo desgaste das partes metálicas internas do moinho.

Para uso neste projeto, utilizamos o talco PR-2, $d_{98} = 50\mu\text{m}$ (Magnesita S/A) moído em moinho de pérola da Hosokawa Mícron (Alemanha) que após moagem manteve suas características de brancura e composição química.

O talco (PR-2) foi processado por moagem a úmido e fornecido em suspensão. A análise granulométrica foi realizada na polpa (estado original) e após secagem (pó) para se verificar o estado de agregação das partículas. Conforme os resultados apresentados na tabela 11 e figura 15 não houve diferença significativa entre as distribuições granulométricas.

	Alto AR			Baixo AR	
	Sedigrafia		Espalhamento de Luz	Sedigrafia	Espalhamento de Luz
	Pó	Polpa			
d10	0,33	0,30	4,00	0,68	3,53
d25	0,74	0,53	6,93	1,62	5,99
d50	2,21	2,04	12,46	3,01	9,84
d75	4,76	4,77	21,73	4,70	15,22
d98	17,15	18,21	52,54	11,39	33,82

Tabela 11 – Distribuição granulométrica das amostras de talco

Análise Comparativa – Espalhamento de Luz

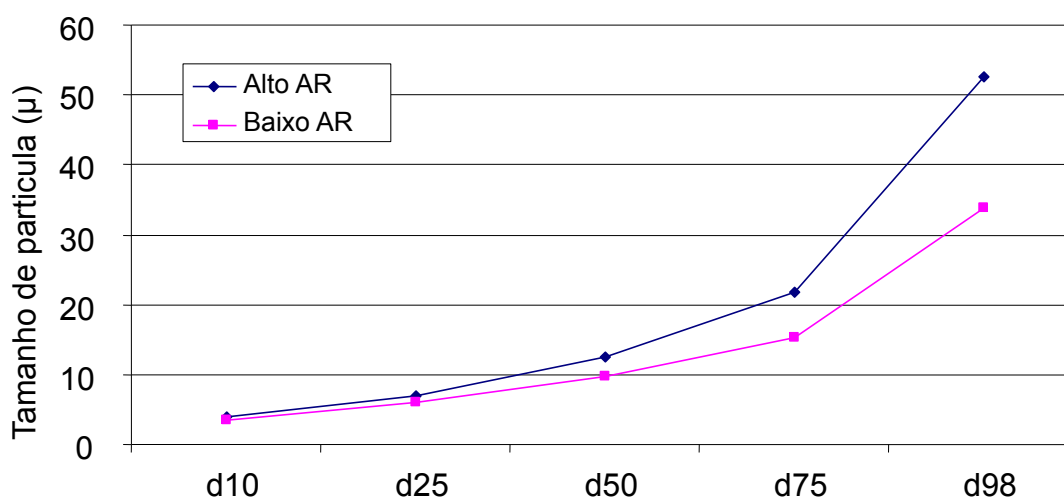


Figura 15 – Curva Granulométrica – Método de espalhamento de luz

Em função do formato lamelar do talco, para vias de comparação, usou-se preferencialmente a técnica de difração por laser. O método baseado na velocidade de sedimentação (Sedigrafia) é mais susceptível a desvios em função do formato da partícula e foi utilizado principalmente para caracterização e cálculo dos índices de lamelaridade e razão de forma.

Para uso neste trabalho, o objetivo inicial consistiu em produzirmos um talco que após moagem a úmido, apresentasse não só maior razão de forma, mas também distribuição granulométrica semelhante (difração por laser) a da amostra obtida por moagem e micronização tradicional (GM-10). Na faixa dos valores de d10, d25 e d50 as amostras apresentaram diferenças pouco significativa com valores mais distantes nas frações mais grossas, na faixa de tamanhos de partículas que compreendem 75 e 98% da distribuição (Figura 15).

A distribuição granulométrica obtida por sedigrafia apresenta maior similaridade entre as amostras com diferença mais significativa na fração grossa (d98) da distribuição (Figura 16).

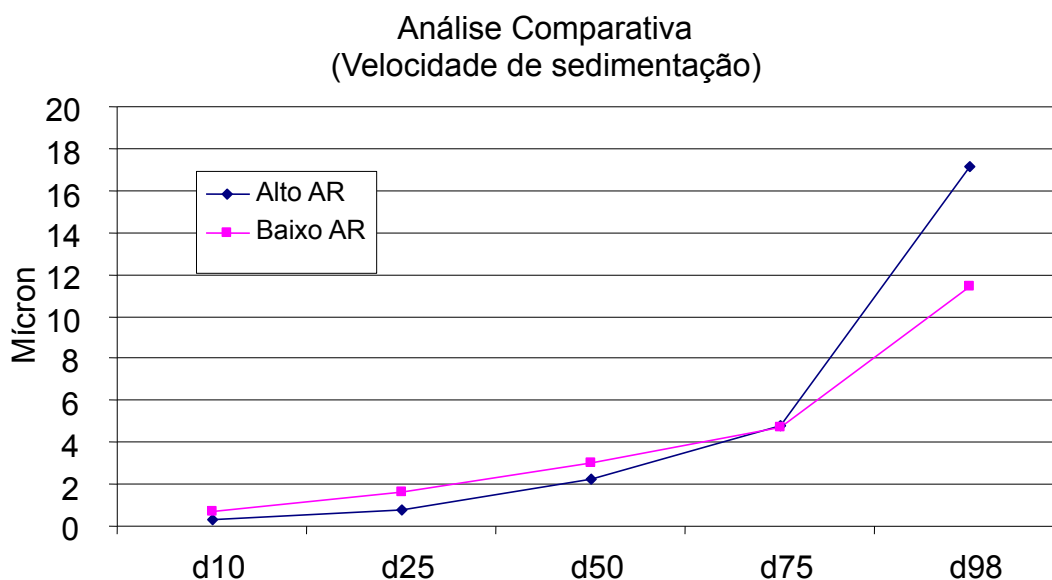


Figura 16 – Curva Granulométrica (Vel. Sedimentação)

Ao final do processo de cominuição, o talco obtido por moagem tradicional, baixa razão de forma, apresentou distribuição granulométrica mais estreita, com tamanho máximo de partícula menor que o talco A-AR.

ÍNDICE DE LAMELARIDADE

O índice de lamelaridade foi calculado, equação (5), com base nas análises granulométricas realizadas no material seco (pó). As amostras apresentaram os seguintes resultados:

Alto AR = 4,64

Baixo AR = 2,27

O talco de alta razão de forma apresentou índice de lamelaridade 1,96 vezes maior que o talco de baixa razão de forma, mantendo-se a distribuição de tamanhos aproximadamente igual.

RAZÃO DE FORMA

A razão de forma das amostras foi calculada utilizando-se a equação (6):

Alto AR = 98,71

Baixo AR = 32,79

O índice de lamelaridade e a razão de forma comprovam a delaminação obtida no processo de moagem do talco PR2 (original), obtendo-se o talco A-AR, de alta razão de forma. O talco A-AR apresentou razão de forma 3 vezes superior ao talco B-AR.

ÁREA SUPERFICIAL BET

O analisador de área superficial BET modelo Monosorb de fabricação da Quantachrome foi utilizado para realização do ensaio. A tabela 12 e figura 17 apresentam os resultados de área superficial BET das amostras de talco sem tratamento superficial (B-AR e A-AR) e com tratamento utilizando-se os agentes silano tipo A e tipo B (designação adotada a partir da tabela 8).

B-AR			A-AR		
Puro	c/ tipo B	c/ tipo A	Puro	c/ tipo B	c/ tipo A
5,26	2,41	1,42	34,66	17,93	3,34

Tabela 12 – Área BET dos compostos de PP/Talco.

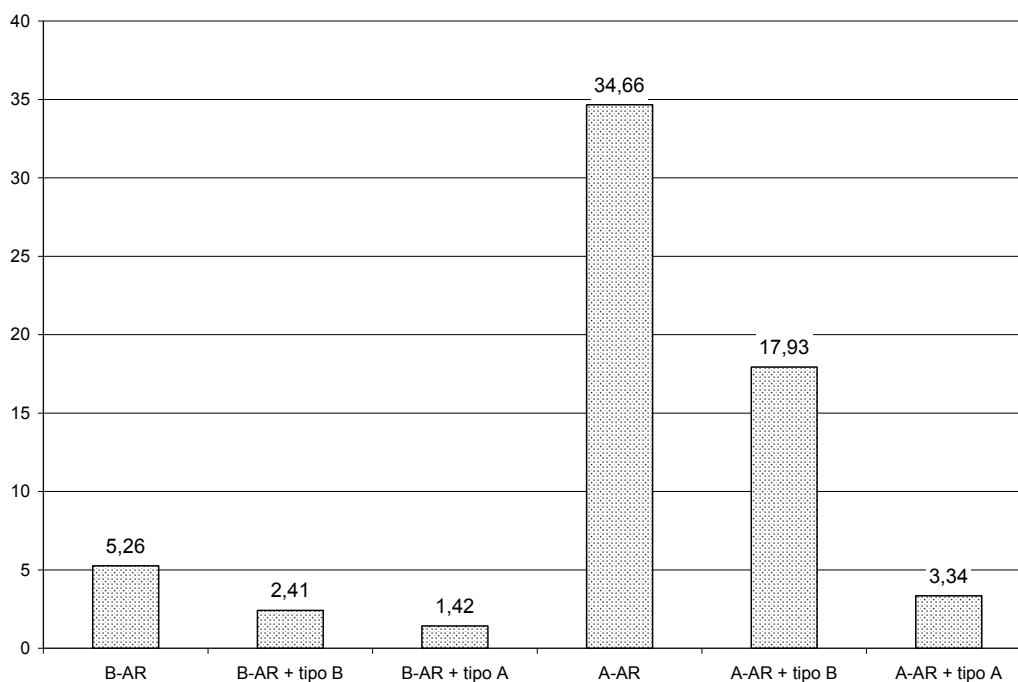


Figura 17 – Área BET dos compostos de PP/Talco

A redução da área superficial pode significar melhor incorporação do agente silano na superfície do mineral. O agente de tratamento tipo A, em ambas as amostras de talco apresentou menor área, podendo significar melhor incorporação à superfície do mineral.

O talco A-AR obtido por moagem a úmido (moinho de pérolas) apresenta área 4,3 vezes superior ao talco tradicional. Isto se deve a separação das lamelas da estrutura do mineral.

A redução da área BET após tratamento superficial com agentes silano deve-se ao fechamento dos poros ou pode estar relacionado ao processo de aglomeração das partículas de talco. O fator de redução de área, em relação ao talco sem tratamento superficial, resultante do tratamento superficial é mostrado na tabela 13:

B-AR tipo B	B-AR tipo A	A-AR tipo B	A-AR Tipo A
0,458	0,270	0,517	0,096

Tabela 13 – Fator de redução da área BET após tratamento superficial

PERDA AO FOGO

A perda de massa após aquecimento a 1000°C é apresentada na tabela 14. A perda ao fogo foi utilizada para cálculo do percentual de massa adicionado pelo tratamento superficial (descontando-se a perda ao fogo do próprio talco), permitindo verificar a fração de silano incorporada ao talco.

Os resultados acompanham a tendência observada nos resultados de área BET, ou seja, maior eficiência do silano tipo A.

B-AR			A-AR		
Puro	Tipo B	Tipo A	Puro	Tipo B	Tipo A
4,79	6,03	9,24	5,06	5,56	7,99

Tabela 14 – P.F das amostras de talco com e sem tratamento superficial

ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA - TGA

Os resultados de TGA para as várias amostras de talco são apresentadas nas figuras 18 a 23 e sumarizadas na tabela 15.

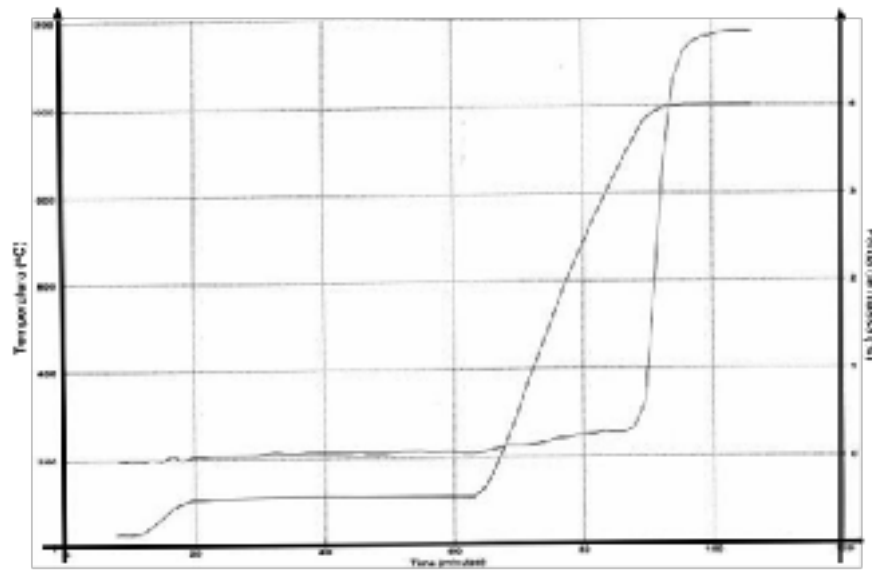


Figura 18 – TGA: B-AR puro sem tratamento superficial

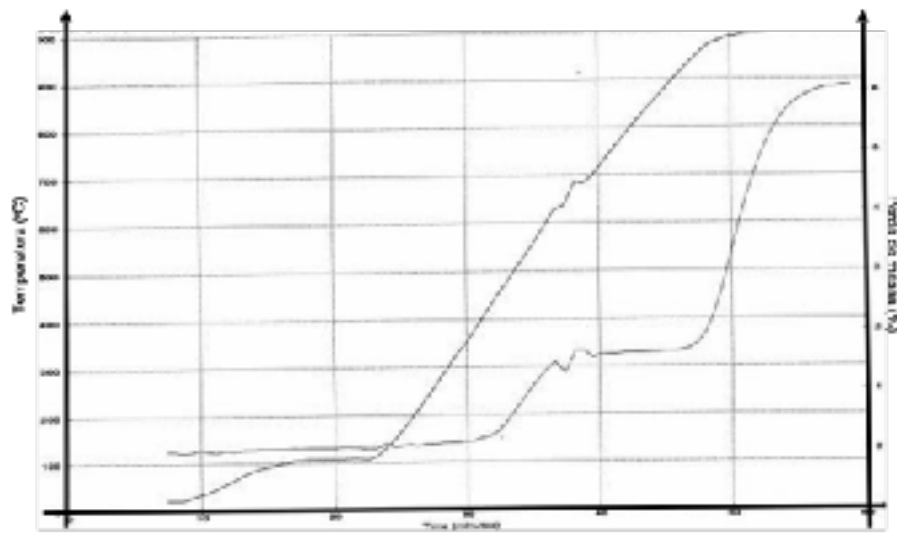


Figura 19 – TGA: B-AR tratado com tipo B

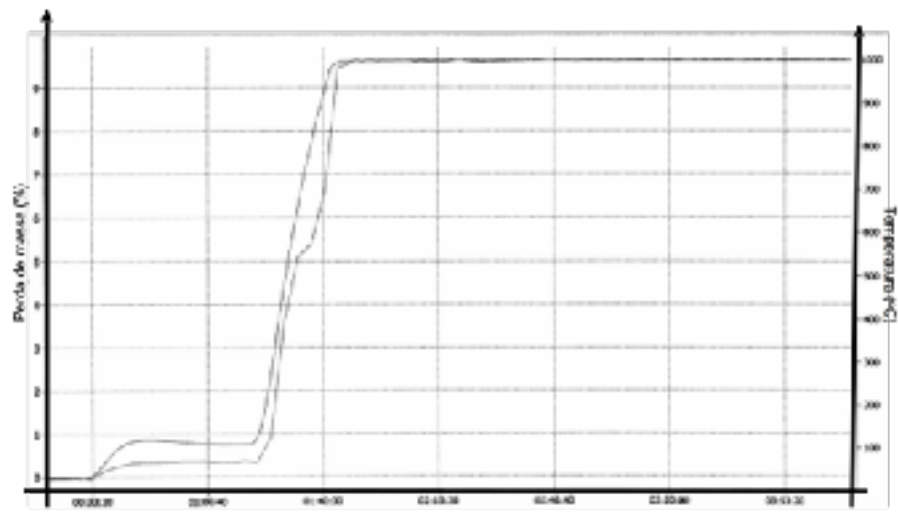


Figura 20 – TGA: B-AR tratado com tipo A

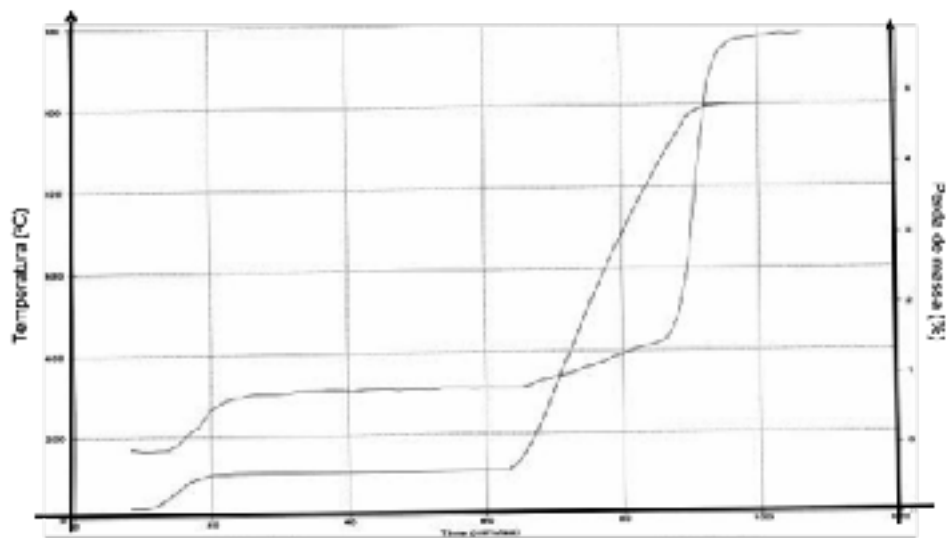


Figura 21 – TGA: A-AR sem tratamento superficial

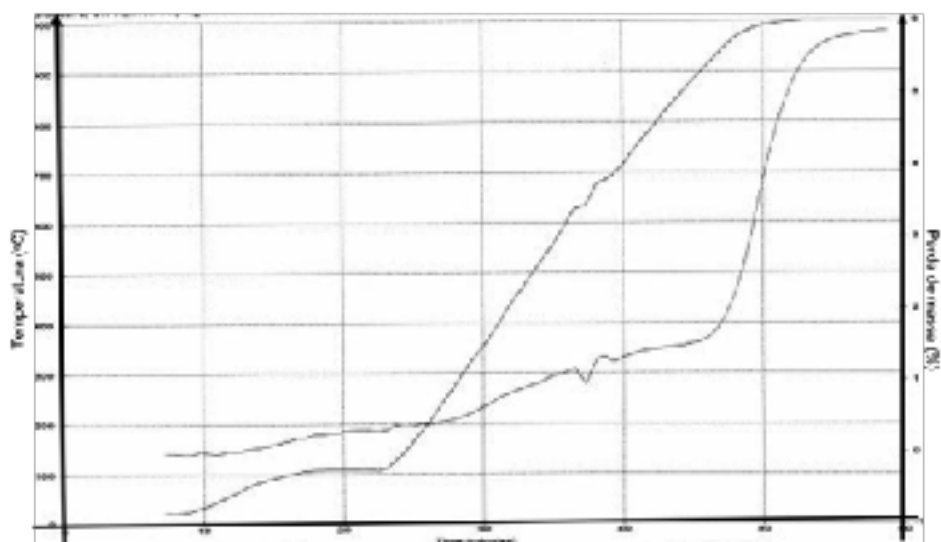


Figura 22 – TGA: A-AR tratado com tipo B

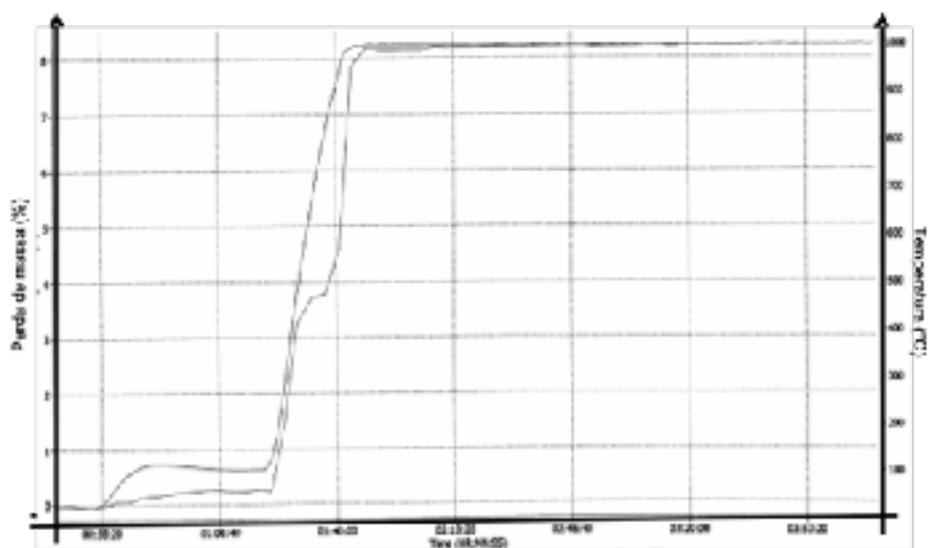


Figura 23 – TGA: A-AR tratado com tipo A

O percentual de agente silano adicionado calculado pelos dados de perda ao fogo (P.F) e pela análise termogravimétrica são mostrados na tabela 15. O agente tipo B em ambas as amostras apresentou valor de adição menor que o silano tipo A.

% Silano	A-AR tipo A	A-AR tipo B	B-AR tipo A	B-AR tipo B
P.F	2,93	0,51	4,44	1,24
TGA	3,5	1,0	4,7	1,5

Tabela 15 – Teor de silano adicionado

Resultados de perda ao fogo dos compostos foram usados para calcular os percentuais de carregamento mineral no PP (Tabela 16) e mostraram valores similares de carregamento.

	PF	% Carga
PP + A-AR c/ tipo B	83,62	21,44
PP + A-AR s/ TS	83,98	21,08
PP + B-AR c/ tipo B	84,76	20,04
PP + B-AR s/TS	85,03	19,77
PP + A-AR c/ tipo A	86,14	18,92
PP + B-AR c/ tipo A	84,63	20,17

Tabela 16 – P.F e percentual de carga dos compostos de PP/Talco

Baixo nível de incorporação pode significar menor interação interfacial entre o polímero e a carga mineral, com menor transferência de tensões, enquanto elevado nível de incorporação pode resultar em maior grau de aglomeração das partículas e redução de desempenho do sistema matriz/carga de reforço.

ENSAIO MECÂNICO DE TRAÇÃO

Os resultados de cada grupo de amostra são mostrados nas figuras 24 a 30.

1. PP puro com aditivos

Grupo de Prova	Tensão @Frag-Max (MPa)	Tensão @Ruptura (MPa)	Mod Elástico (MPa)	Deformação @Frag-Max (%)	Deformação @Ruptura (%)
CP 1	33,93	28,32	451	19,36	30,7
CP 2	32,16	26,09	429	19,27	27,3
CP 3	32,69	31,00	430	19,11	25,5
CP 4	32,56	29,18	447	18,41	26,0
CP 5	32,36	31,22	438	18,64	24,3
CP 6	32,55	24,53	426	18,99	29,6
CP 7	32,44	27,00	438	18,48	26,9
CP 8	32,75	26,46	446	18,44	28,4
CP 9	34,50	30,90	479	18,53	25,3
Número CPs	9	9	9	9	9
Média	32,89	28,30	442,7	18,79	27,10
Mediana	32,56	28,32	438,4	18,64	26,86
Desv.Padrão	0,7574	2,436	16,10	0,3926	2,122
Coef.Var (%)	2,394	8,606	3,636	2,089	7,831

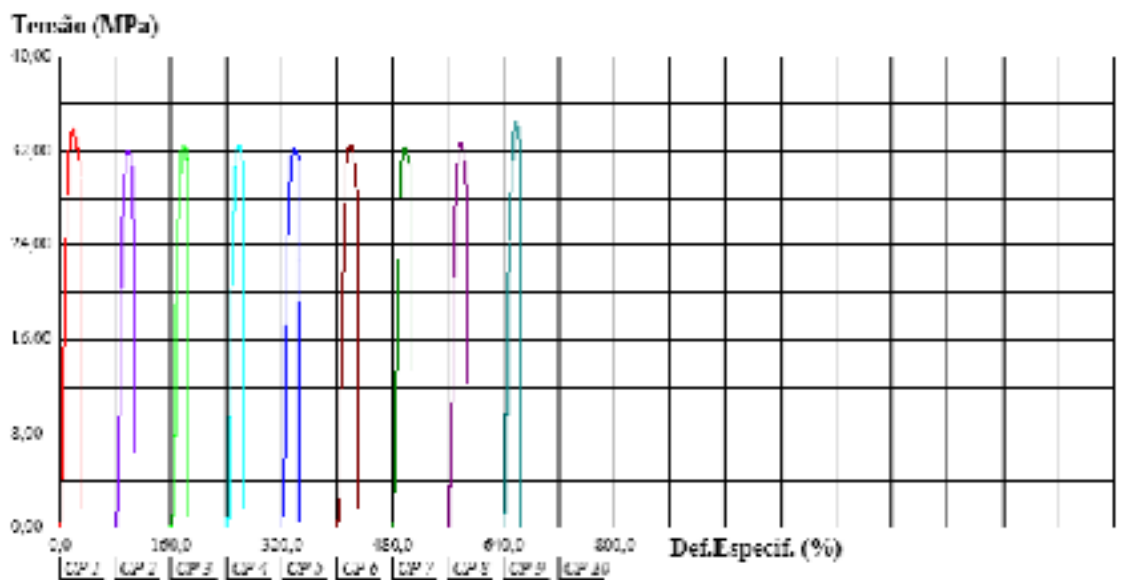


Figura 24 – Curva tensão x deformação: PP puro.

2. PP + B-AR sem tratamento superficial

Grupo de Prova	Tensão @Frag-Max (MPa)	Tensão @Ruptura (MPa)	Mod Elástico (MPa)	Deformação @Frag-Max (%)	Deformação @Ruptura (%)
CP 1	32,92	30,27	568	12,58	15,7
CP 2	32,72	29,60	584	12,64	17,0
CP 3	32,82	32,20	587	12,30	13,8
CP 4	32,45	27,93	553	12,97	18,5
CP 5	33,04	31,97	560	13,30	14,9
Número CPs	5	5	5	5	5
Média	32,77	30,39	572,6	12,76	15,97
Mediana	32,82	30,27	568,4	12,64	15,67
Desv.Padrão	0,2614	1,767	12,37	0,3851	1,530
Coef.Var (%)	0,7978	5,814	2,160	3,018	11,46

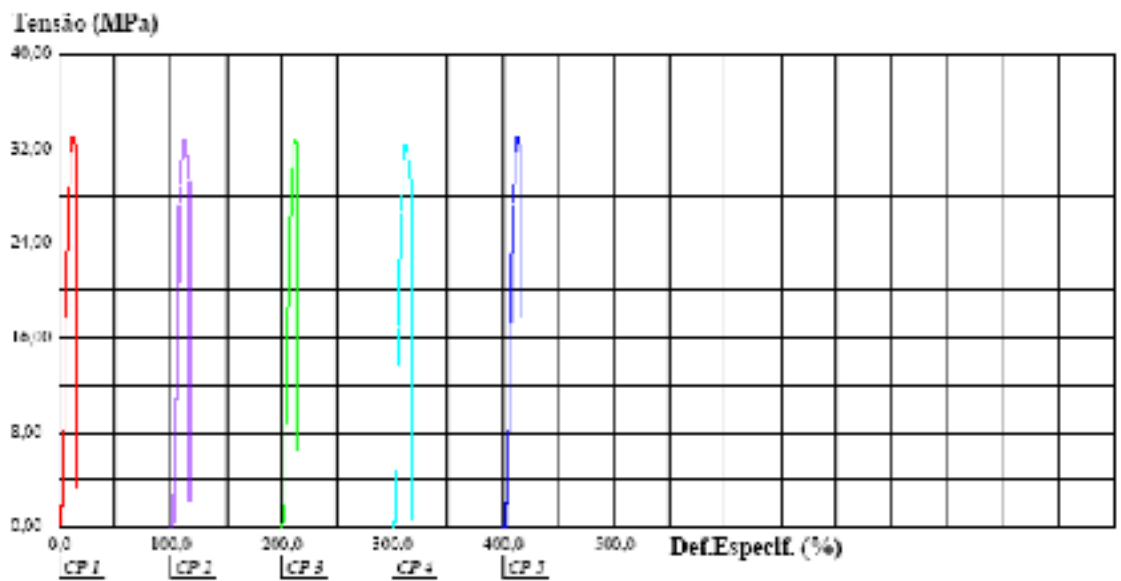


Figura 25 – Curva tensão x deformação: PP/B-AR s/ tratamento superficial

3. PP + B-AR com tipo B

Corpo de Prova	Tensão @Força Max. (MPa)	Tensão @Ruptura (MPa)	Mod. Elástico (MPa)	Deformação @Força Max. (%)	Deformação @Ruptura (%)
CP 1	32,54	28,88	546	12,98	17,4
CP 2	32,01	27,81	555	12,00	18,8
CP 3	31,47	28,44	539	13,22	18,3
CP 4	32,01	28,82	556	12,68	18,6
CP 5	31,82	29,31	559	12,84	16,9
Número CPs	5	5	5	5	5
Média	31,93	28,65	549,0	12,74	17,99
Mediana	32,01	28,82	554,6	12,84	18,32
Desv. Padrão	0,2168	0,5544	10,45	0,4611	0,8277
Coef. Var. (%)	0,9922	1,970	1,904	3,619	4,602

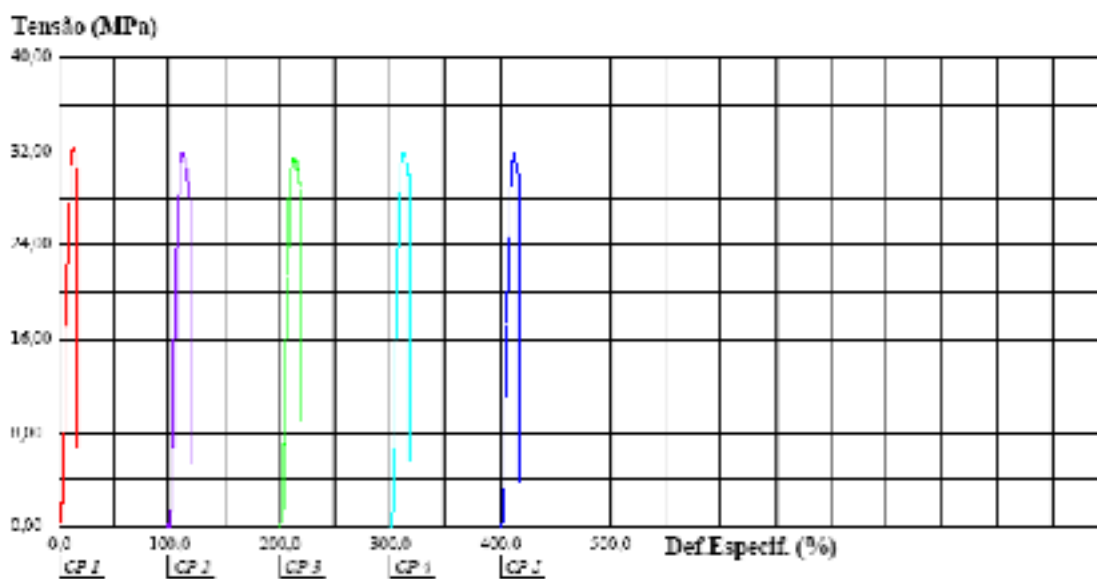


Figura 26 – Curva tensão x deformação: PP/B-AR com tipo B

4. PP + B-AR com tipo A

Corpo de Prova	Tensão @Força Max. (MPa)	Tensão @Ruptura (MPa)	Mod. Elástico (MPa)	Deformação @Força Max. (%)	Deformação @Ruptura (%)
CP 1	31,37	27,96	560	13,04	18,5
CP 2	31,58	27,97	562	12,85	20,1
CP 3	31,37	29,74	534	12,85	15,7
CP 4	31,31	28,09	547	12,13	17,4
CP 5	31,36	27,76	543	12,85	17,8
Número CPs	5	5	5	5	5
Média	31,42	28,30	549,3	12,74	17,91
Mediana	31,37	27,97	547,4	12,85	17,80
Desv. Padrão	0,1499	0,8121	11,75	0,3544	1,575
Coef. Var. (%)	0,4772	2,870	2,138	2,781	8,792

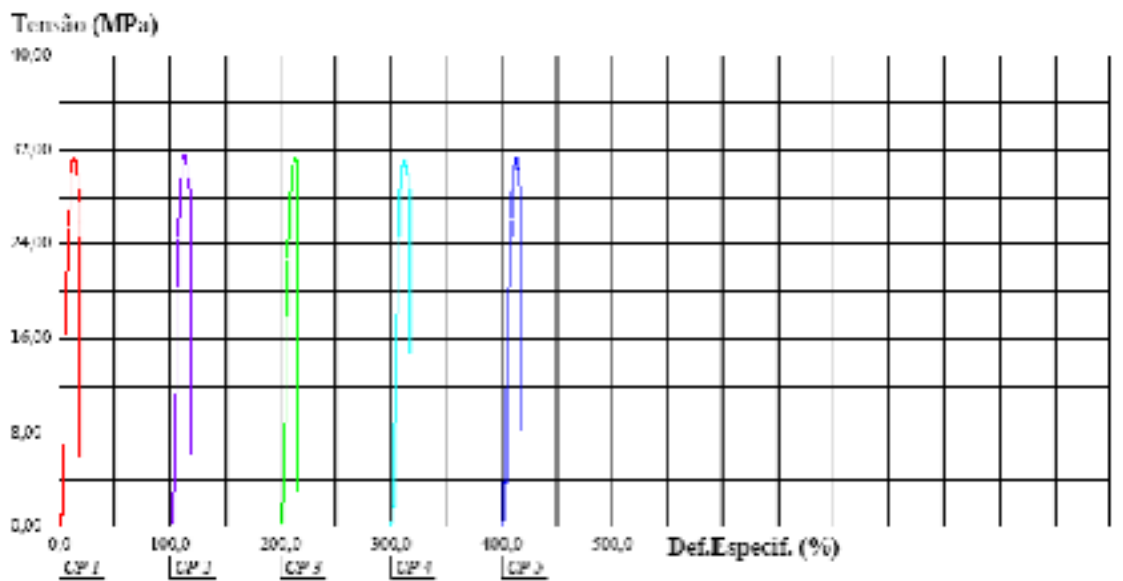


Figura 27 – Curva tensão x deformação: PP/B-AR com tipo A

5. PP + A-AR sem tratamento superficial

Corpo de Prova	Tensão @Força Max. (MPa)	Tensão @Ruptura (MPa)	Mod. Elástico (MPa)	Deformação @Força Max. (%)	Deformação @Ruptura (%)
CP 1	33,83	32,41	595	11,78	13,7
CP 2	33,98	0,00	593	12,83	0,7
CP 3	33,85	42,54	590	11,53	13,8
CP 4	33,58	29,39	595	12,51	20,2
CP 5	34,00	40,81	612	11,45	16,3
CP 6	31,07	30,62	565	12,85	17,8
Número CPs	6	6	6	6	6
Média	33,88	25,93	591,5	12,16	13,75
Mediana	33,91	30,71	593,8	12,15	15,03
Desv. Padrão	0,1742	12,75	15,05	0,6480	6,846
Coef. Var. (%)	0,5142	49,19	2,544	5,329	49,79

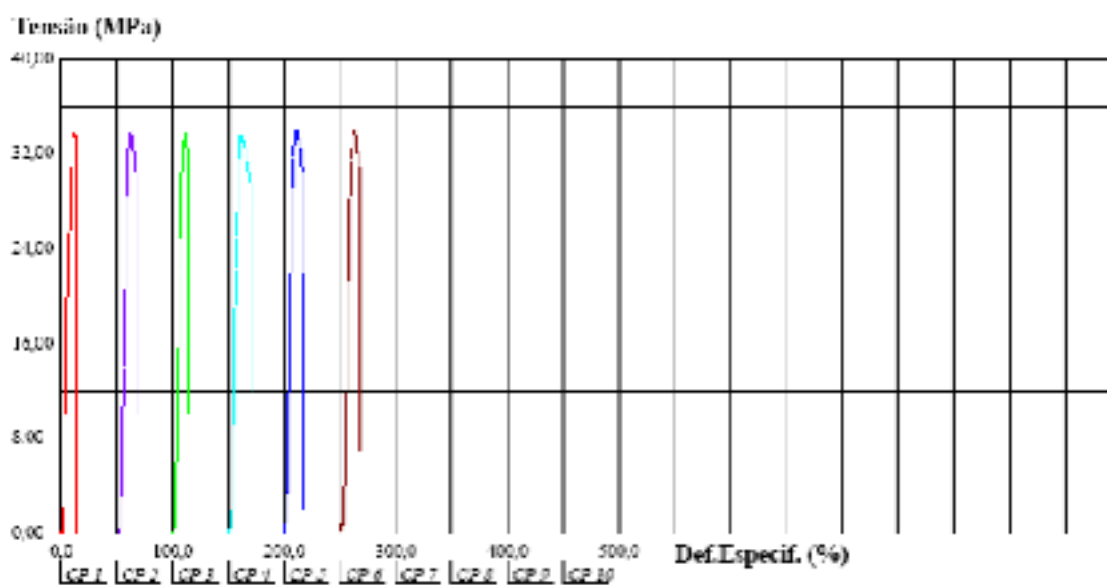


Figura 28 – Curva tensão x deformação: PP/A-AR s/ tratamento superficial

6. PP + A-AR com tipo B

Corpo de Prova	Tensão (2ª Força Max.) (MPa)	Tensão (2ª Flutuação) (MPa)	Med. Elástica (MPa)	Deformação (2ª Força Max.) (%)	Deformação (2ª Flutuação) (%)
CP 1	33,93	32,16	626	12,39	14,8
CP 2	33,02	31,17	579	12,05	14,7
CP 3	33,01	31,52	600	12,29	14,1
CP 4	33,57	31,85	603	12,29	13,9
CP 5	33,50	31,93	609	12,09	13,6
Número CPs	5	5	5	5	5
Média	33,41	31,73	603,1	12,22	14,21
Mediana	33,50	31,85	602,5	12,29	14,14
Desv. Padrão	0,3900	0,3566	16,91	0,1454	0,5386
Coeff. Var. (%)	1,167	1,219	2,803	1,190	3,790

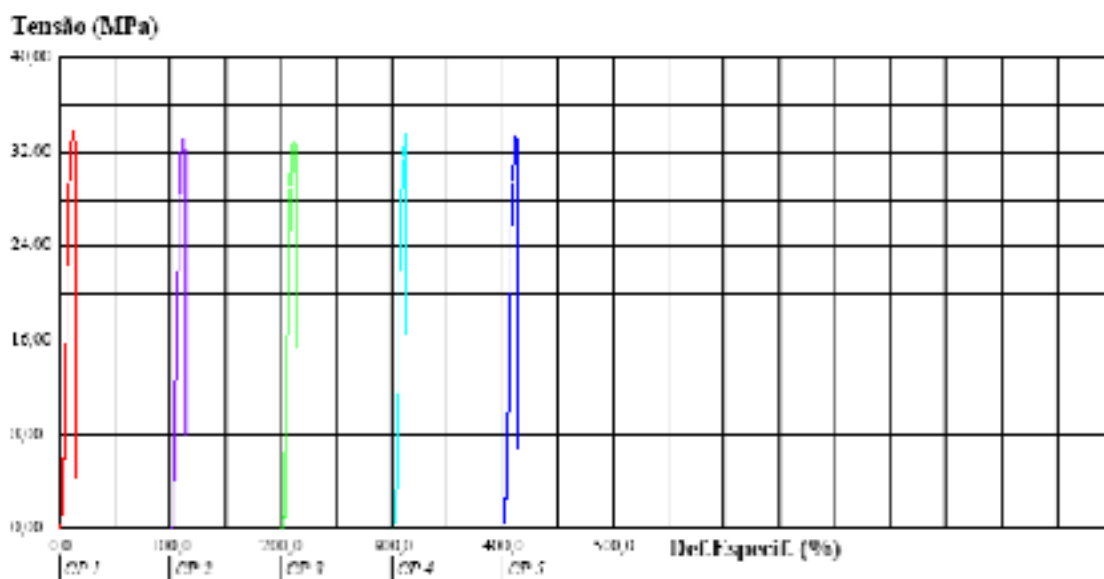


Figura 29 – Curva tensão x deformação: PP/A-AR com tipo B

7. PP + A-AR com tipo A

Grupo de Provas	Tensão ① Força Máx. (MPa)	Tensão ② Ruptura (MPa)	Mod. Elástico (MPa)	Deformação ① Força Máx. (%)	Deformação ② Ruptura (%)
CP 1	32,54	26,89	539	13,05	24,3
CP 2	33,39	30,26	550	13,02	17,6
CP 3	33,77	30,36	586	12,53	16,5
CP 4	33,54	28,76	568	12,86	21,6
CP 5	33,21	30,71	574	12,91	16,5
Número CPs	5	5	5	5	5
Média	33,50	29,40	563,6	12,87	19,31
Mediana	33,39	30,26	568,3	12,91	17,57
Desv. Padrão	0,4631	1,587	19,01	0,2066	3,513
Coef. Var. (%)	1,391	5,399	3,373	1,605	18,20

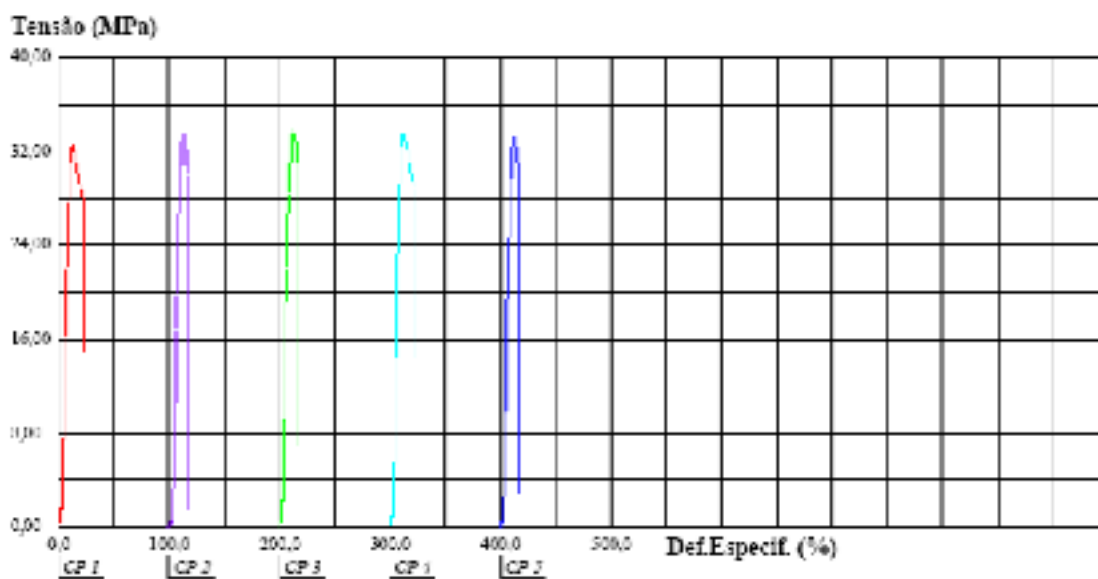


Figura 30 – Curva tensão x deformação: PP/A-AR com tipo A

Podemos resumir os dados dos ensaios mecânicos de tração nas figuras 31 a 35.

- módulo de elasticidade

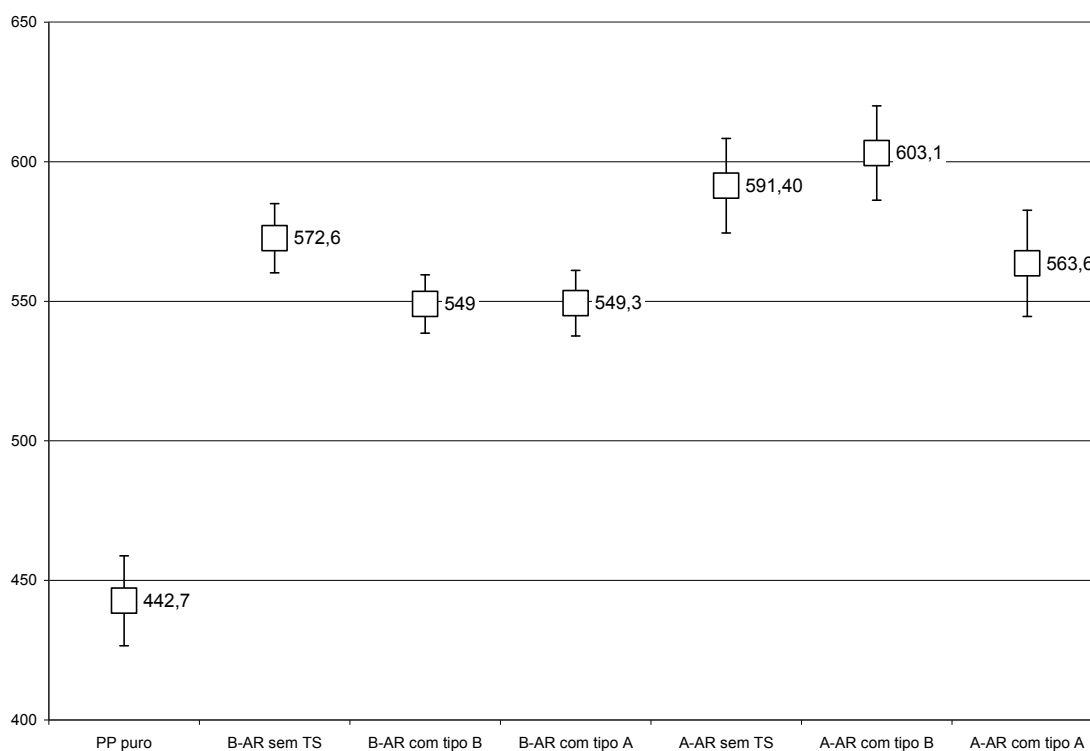


Figura 31 – Módulo de elasticidade (MPa)

O módulo de elasticidade foi medido durante o processo de deformação elástica dos sistemas, apresentando comportamento típico. Em polímeros carregados com cargas

minerais, o polímero contribui quase que exclusivamente para a flexibilidade do composto. A adição de partículas de talco reduz a mobilidade das cadeias poliméricas, reduzindo a deformação sob carga com conseqüente aumento do módulo de elasticidade. Dos compostos com tratamento superficial, os que utilizaram o talco B-AR apresentaram menor módulo quando comparados à amostra sem tratamento superficial, confirmando dados de estudos realizados por Leong et al. Para os compostos com o talco A-AR, o silano B foi mais efetivo em promover adesão e quanto maior a adesão interfacial, maior a transferência de tensão da matriz para o mineral e maior módulo de elasticidade.

Para um mesmo grau de carregamento o talco de alta razão de forma apresenta maior número de partículas presentes, ampliando o efeito de imobilização das cadeias poliméricas e aumentando o módulo de elasticidade do sistema.

- Resistência a tração no escoamento

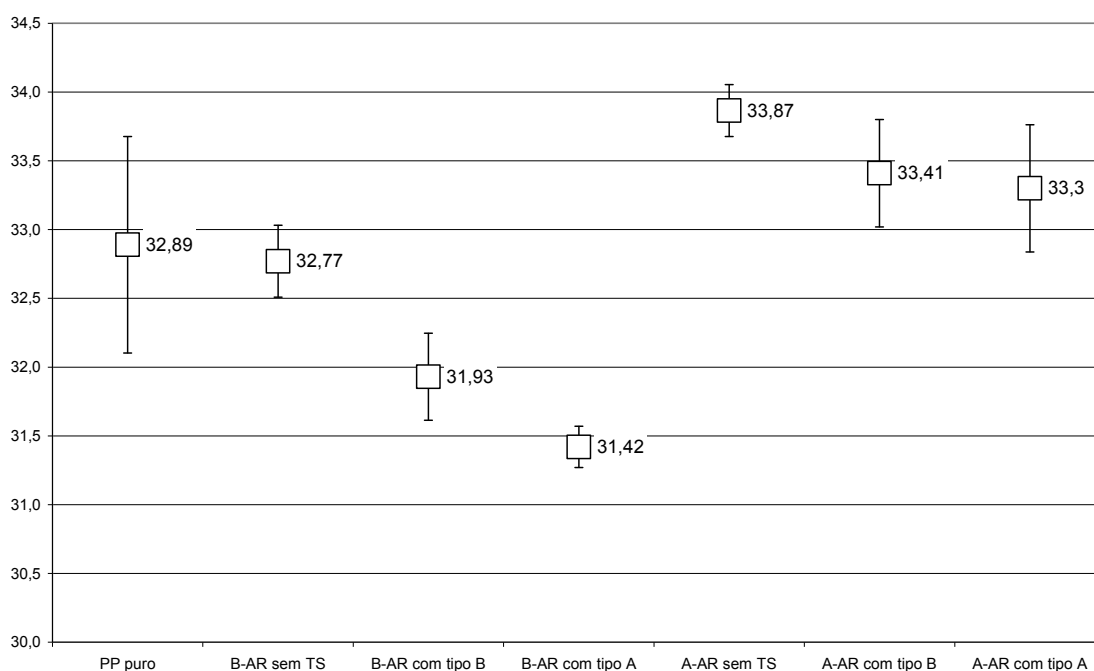


Figura 32 – Tensão máxima (MPa)

Os valores de resistência mecânica avaliados para a resina pura, sem carga (32,89 MPa) ficaram inferiores àqueles divulgados pelo fornecedor (36 MPa), indicando a necessidade de uma maior otimização das condições de injeção (tempo, temperatura e pressão) para permitir a obtenção de melhores resultados.

Variação pouco significativa foi observada na tensão máxima entre o sistema PP puro e B-AR sem tratamento superficial. Observou-se, porém, que o aumento do fator de forma do talco tem efeito sobre a tensão máxima sustentada pelo material, ampliando-a. Um maior número de partículas com superfície hidrofóbica exposta, talco A-AR, pode ter contribuído para a maior resistência do sistema PP/A-AR. Este efeito se sobrepôs ao maior tamanho de partículas do talco A-AR quando comparado ao B-AR.

Em ambas as situações o tratamento superficial reduziu a tensão máxima dos compostos. O agente tipo A apresentou menor tensão em todas as amostras estudadas.

- Tensão na ruptura

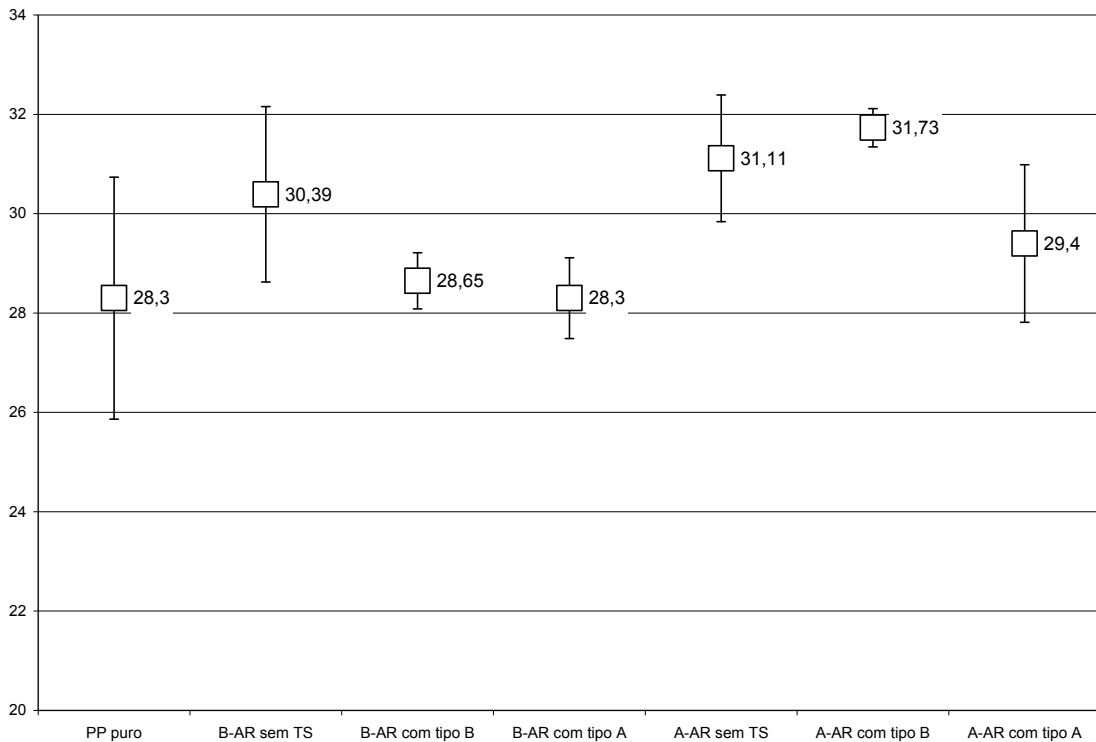


Figura 33 – Tensão na ruptura (MPa)

Diversas publicações comprovam que a adição de talco aumenta a tensão na ruptura. Os resultados apresentados estão alinhados com estes estudos. O tratamento superficial do talco com silanos tende a reduzir este efeito, exceção dada ao composto PP/A-AR tratado com o silano tipo B que obteve maior tensão na ruptura.

- Deformação na tensão máxima

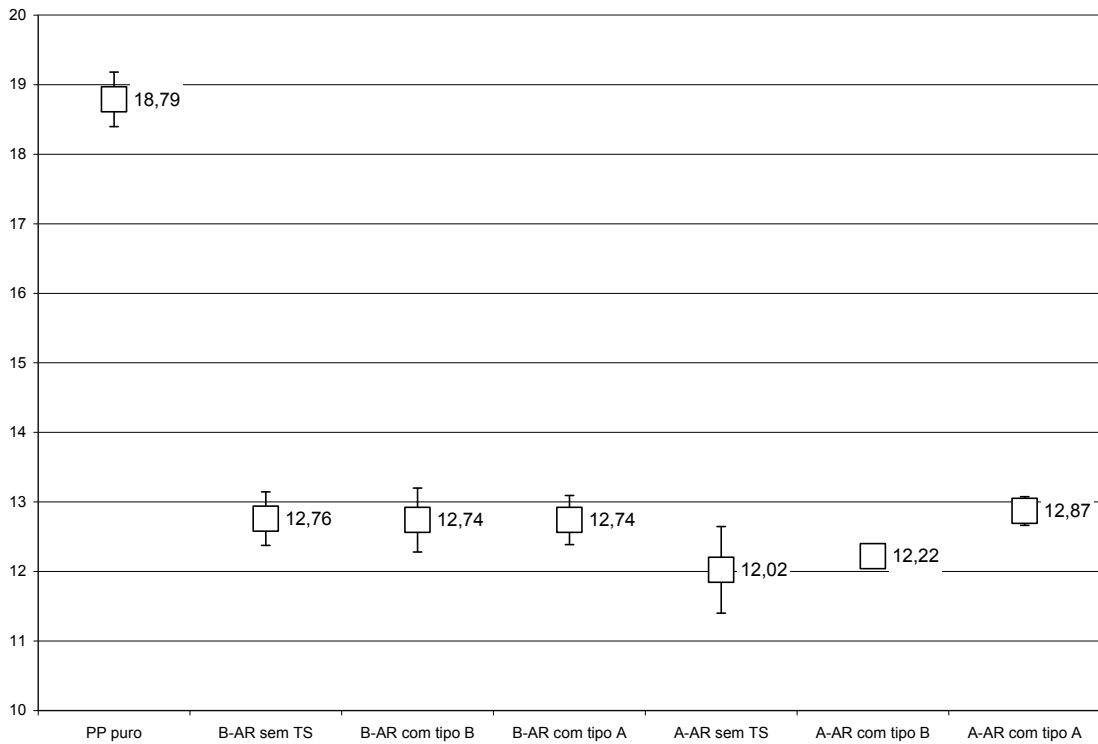


Figura 34 – Deformação na tensão máxima (%)

Em comparação ao PP puro sem carga, a deformação na tensão máxima é drasticamente reduzida com a adição de partículas de talco. A presença de partícula mineral limita o movimento das cadeias poliméricas, restringindo sua acomodação a tensão aplicada. O tratamento superficial do talco não alterou significativamente a deformação na tensão máxima.

- Deformação na ruptura

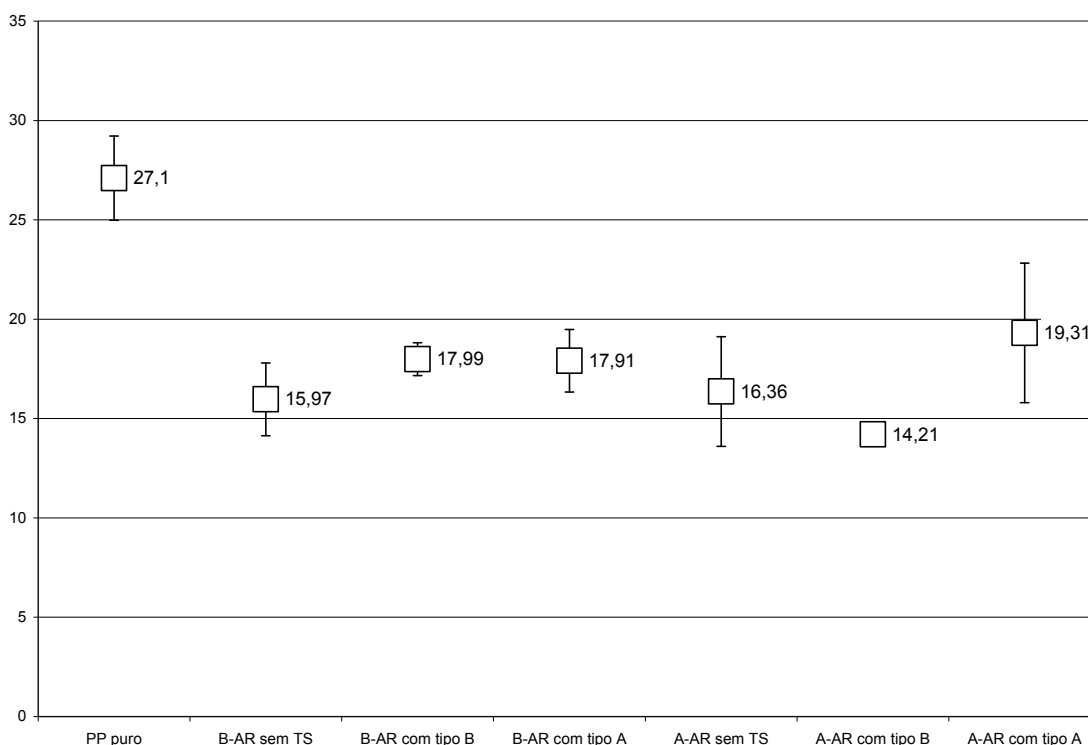


Figura 35 – Deformação na ruptura (%)

A deformação na ruptura tende a reduzir com a adição de talco e partículas menores contribuem para uma maior deformação. O tratamento superficial aumentou a deformação na ruptura, com exceção do composto PP/A-AR c/ o silano tipo B, que como já citado pode caracterizar condição de incorporação do agente silano em maior grau. Quanto mais efetivo o silano em termos de adesão, menor é a deformação na ruptura.

COMPORTAMENTO REOLÓGICO (REOMETRIA DE TORQUE)

O comportamento reológico foi estudado a partir de testes de mistura (Misturador Thermo Haake Polidrive). O misturador foi regulado para operar com 40rpm e perfil de temperatura de 180°C em todas as regiões. A cada novo ciclo de ensaio (descarga, limpeza e carga), a temperatura do sistema apresentava queda de aproximadamente 30°C, restabelecendo o set-point após 40s de operação. Os resultados obtidos são mostrados na tabela 17 e figuras 36 a 38.

Tempo (s)	PP puro	B-AR s/ TS	B-AR c/ tipo A	B-AR c/ tipo B	A-AR s/ TS	A-AR c/ tipo A	A-AR c/ tipo B
0	14,0	10,5	10,4	16,0	9,6	21,3	11,3
10	10,1	9,6	8,7	11,3	10,1	16,2	10,9
20	9,0	9,9	9,5	10,2	6,8	12,4	9,4
30	7,7	7,7	8,7	9,8	5,8	10,1	7,8
40	6,0	5,8	7,6	7,8	3,7	7,2	6,8
50	5,6	4,5	5,4	6,4	3,1	5,9	4,8
60	4,7	3,5	4,4	5,1	2,9	4,8	4,0
70	4,4	3,0	3,6	3,7	2,9	4,0	2,9
80	4,0	2,6	2,9	3,0	2,0	3,6	2,8
90	4,2	2,6	3,0	2,8	2,0	3,1	2,8
100	3,6	2,0	2,1	2,8	2,0	3,0	2,4
110	3,6	2,0	2,4	2,6	2,3	2,7	2,3
120	3,3	2,0	2,3	2,4	2,2	2,8	2,6
130	3,6	2,3	2,0	2,4	1,8	2,7	2,2
140	3,3	2,1	2,5	2,0	2,0	2,4	2,0
150	3,4	2,1	1,9	1,9	1,9	2,4	2,1
160	3,2	2,0	2,1	2,3	2,1	2,2	2,0
170	2,8	1,8	2,1	2,0	1,6	2,3	2,0
180	2,9	2,1	2,1	2,2	1,9	2,1	2,0
195	3,1	2,0	2,2	1,7	1,7	2,1	2,0
210	3,0	2,0	2,1	2,0	1,8	2,2	1,9
225	3,0	2,0	2,1	2,0	1,9	2,4	2,0
240	3,0	2,1	1,8	1,7	1,8	2,0	1,9
255	2,8	2,0	2,1	2,0	1,7	2,0	
270	3,0		2,0	1,8	1,7	1,9	
285			2,1	1,6		2,0	
300			2,0	1,9			

Tabela 17 – Resultados de reometria de torque dos compostos

Comportamento reológico

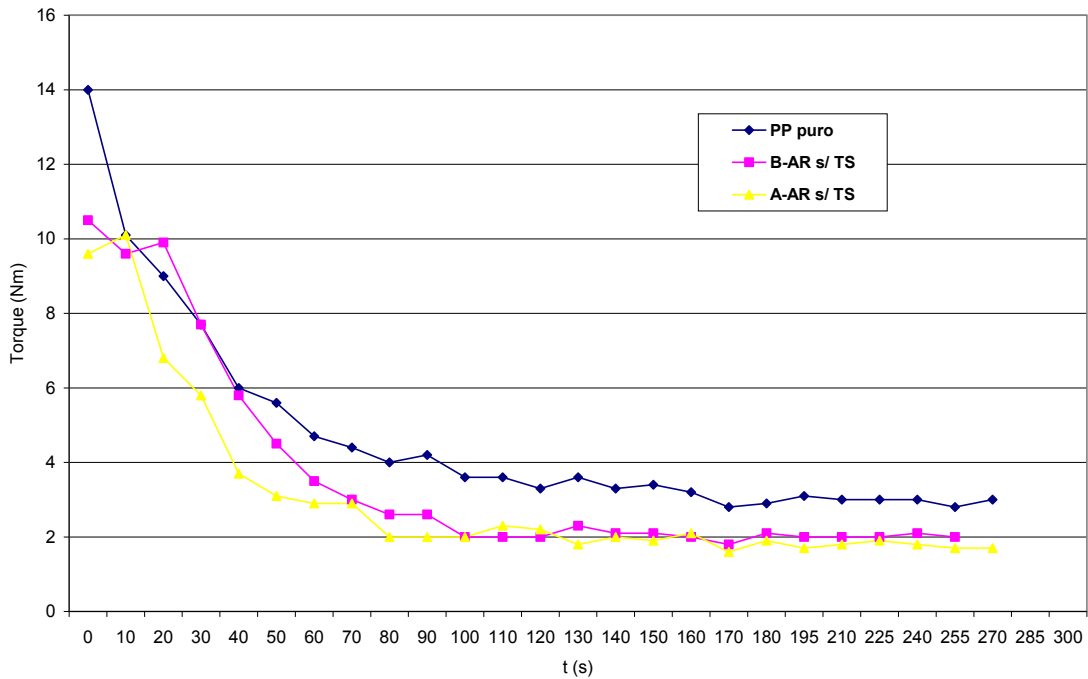


Figura 36 – Reologia: PP puro, B-AR e A-AR sem tratamento superficial.

O talco age como lubrificante reduzindo a viscosidade do sistema e por conseqüência seu torque. Em comparação ao PP puro a queda no torque é sensível. Quanto maior as lamelas das partículas de talco menor a viscosidade. O composto com talco A-AR, com distribuição de tamanho de partículas mais ampla apresentou menor viscosidade quando comparado aos compostos com talco B-AR até o tempo de ensaio de 100s. A partir deste ponto não temos diferenças significativas entre os compostos.

Comportamento Reológico
Talco A-AR

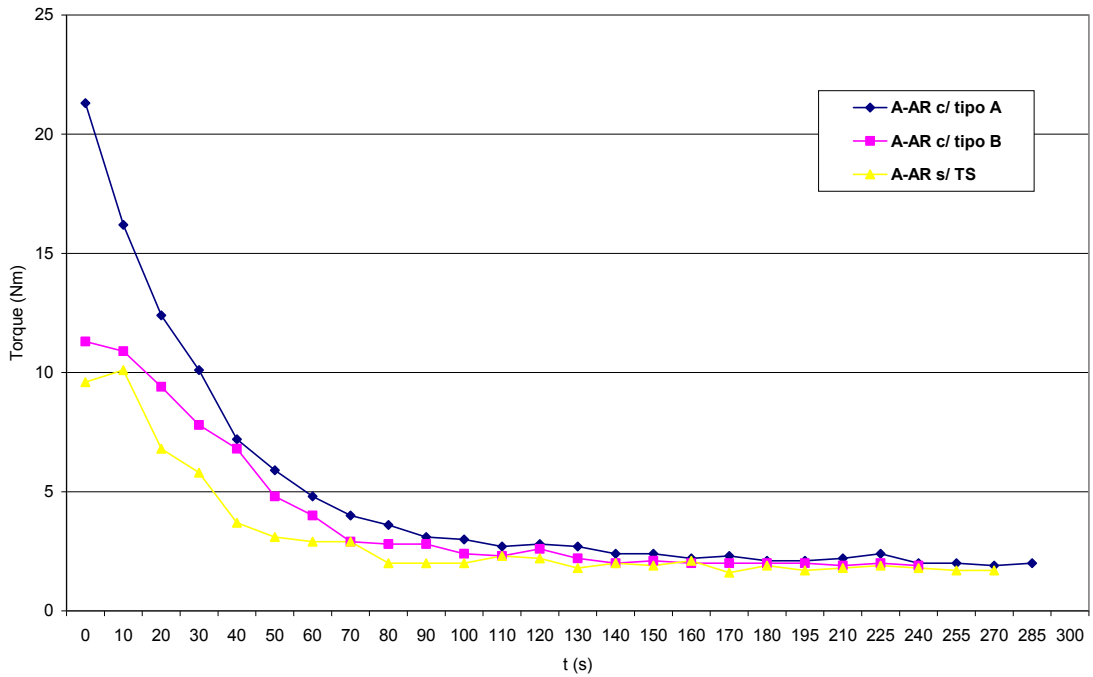


Figura 37 – Reologia: A-AR com e sem tratamento superficial.

Comportamento reológico
Talco B-AR

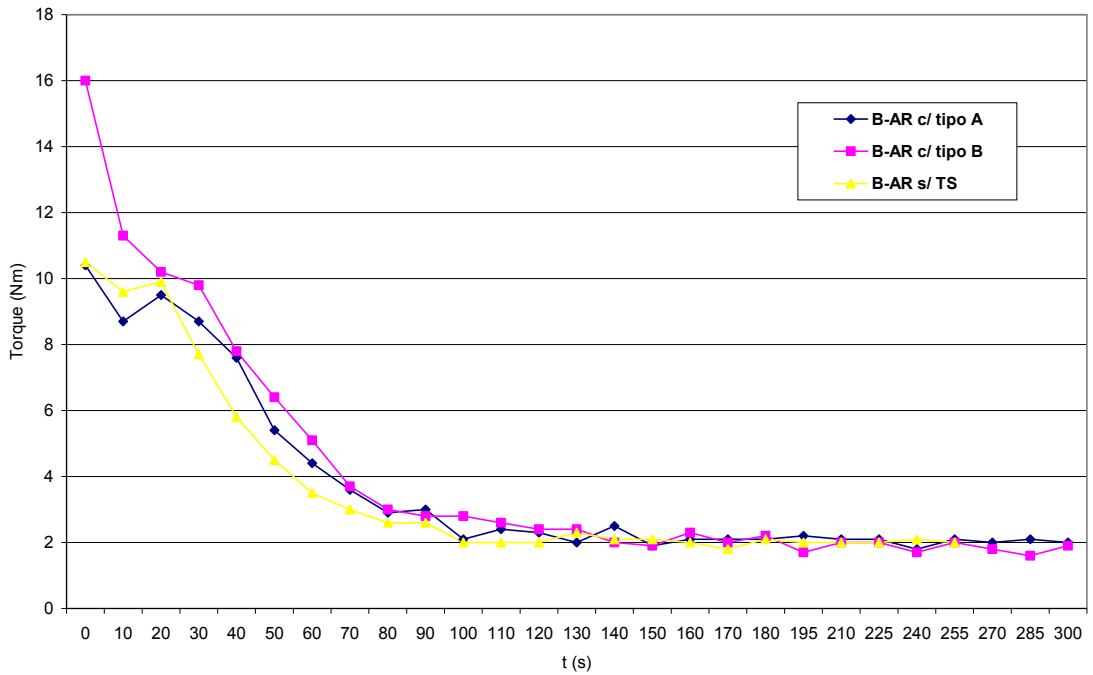


Figura 38 – Reologia: B-AR com e sem tratamento superficial.

Observou-se, nas condições de realização dos ensaios, que o tratamento superficial promoveu pequena elevação do torque do sistema em comparação ao composto com mesmo tipo de carga, porém sem tratamento superficial.

MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Em cada composição (PP/Talco/Tratamento superficial) foram observadas, ao microscópio eletrônico as micrografias obtidas com aumento de 50, 1000, 3000 e 5000 vezes das superfícies de fratura dos corpos de prova injetados, obtidas por elétrons secundários. Apenas as principais imagens são apresentadas nas figuras 39 a 44. (a seta na figura indica a direção do fluxo durante o processo de injeção)

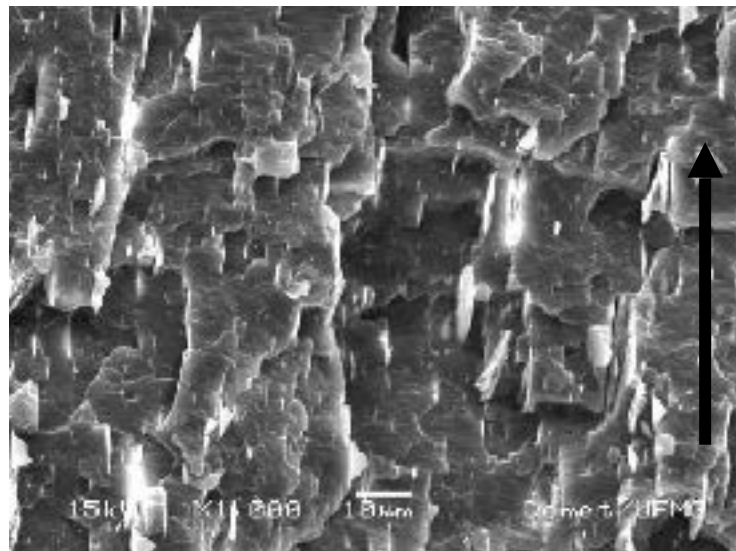


Figura 39 – PP/B-AR sem tratamento superficial (1000x). Área lateral.

De uma forma geral as partículas de talco se alinham ao fluxo durante o processo de injeção como pode ser observado na figura 39, obtida na área próxima a parede lateral do corpo de prova.

Não foram observadas em nenhum dos compostos analisados a formação de aglomerados ou problemas de má dispersão das partículas na matriz polimérica.

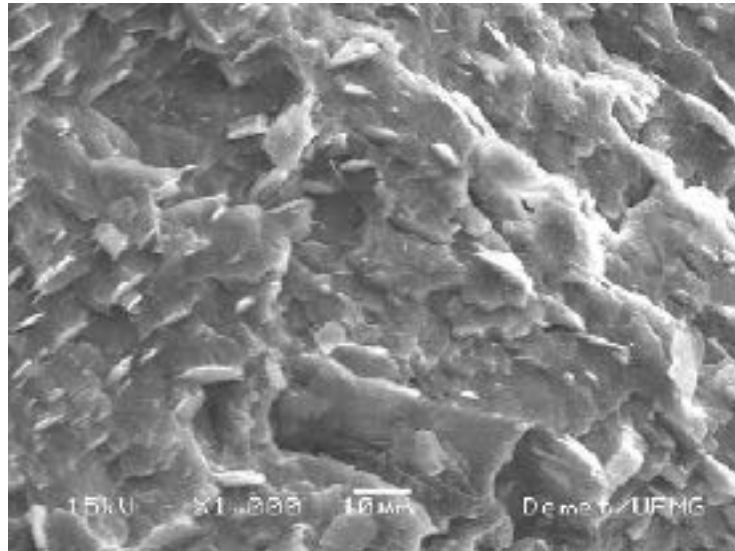


Figura 40 – PP/B-AR tratado com tipo B (1000x). Região central.

Na região central das superfícies fraturadas dos corpos de prova, sob ação de menor tensão cisalhante, as partículas se mostram menos orientadas na direção do fluxo, como pode ser visualizado na figura 40.

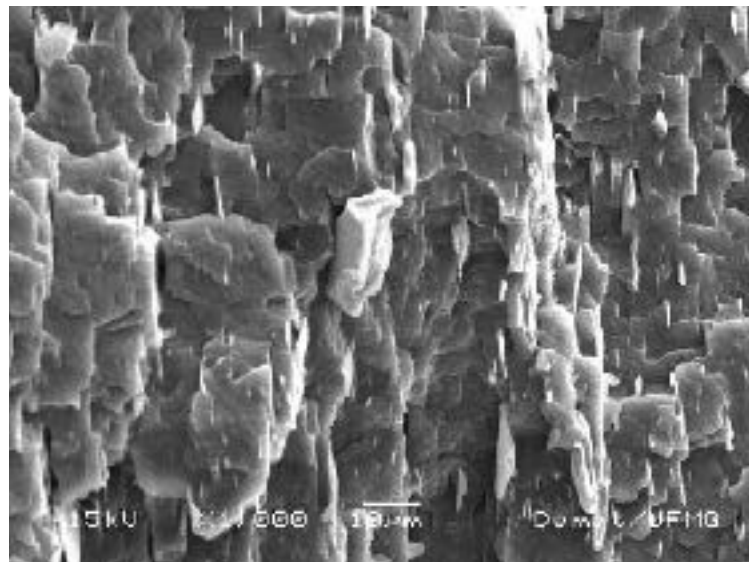


Figura 41 – PP/B-AR tratado com tipo B (1000x). Região lateral.

Na figura 41, na região lateral temos novamente a orientação preferencial das partículas de talco no sentido do fluxo.

A figura 42 apresenta o composto PP/B-AR com silano tipo B onde se pode observar o arrancamento das partículas de talco durante o processo de fratura. De modo geral o arrancamento observado apresentou comportamento típico do sistema PP/talco.

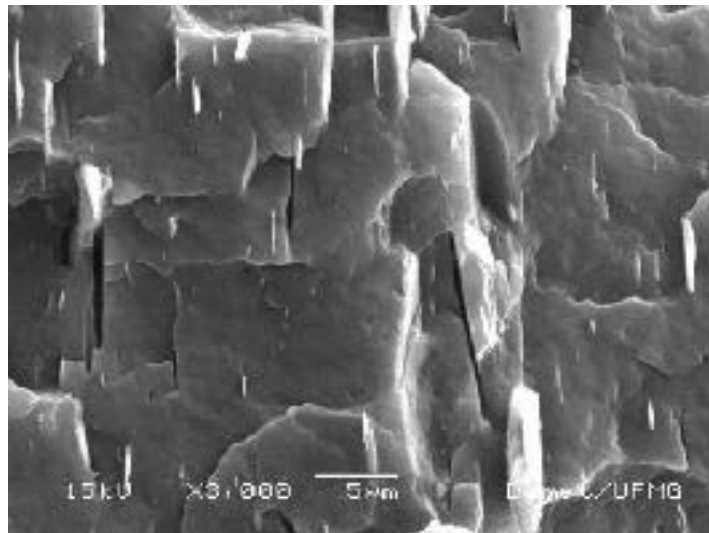


Figura 42 – PP/B-AR tratado com tipo B (3000x). Região lateral.

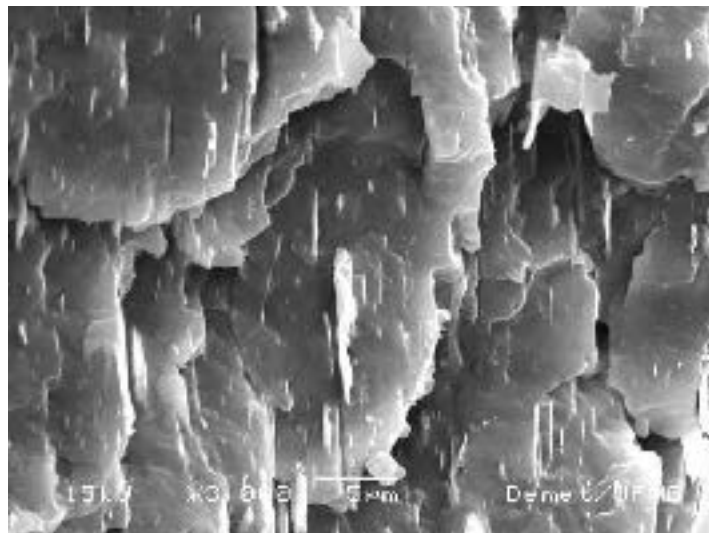


Figura 43 – PP/A-AR tratado com tipo B (3000x).

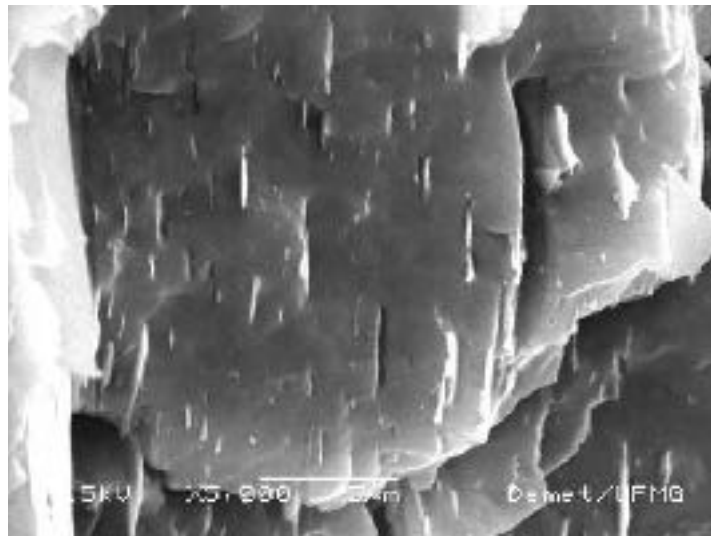


Figura 44 – PP/A-AR tratado com tipo B (5000x)

As figuras 45 e 46 mostram a diferença entre os talcos com alto e baixo fator de forma. Aparentemente, no caso do composto com talco de alto fator de forma, para um mesmo aumento (1000x), o número de partículas é superior, devido ao processo de delaminação, e a espessura menor.

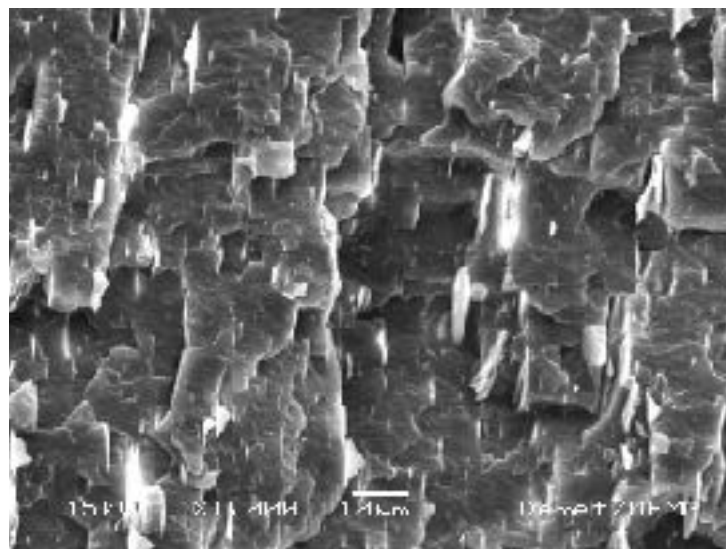


Figura 45 – PP com talco B-AR sem TS

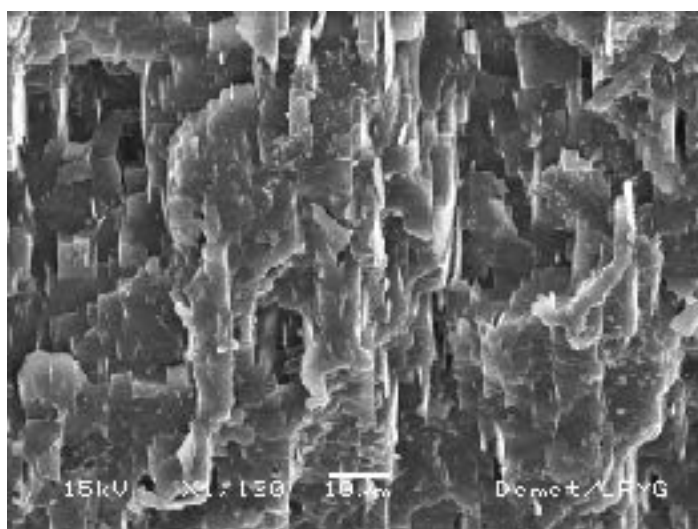


Figura 46 – PP com talco A-AR sem TS

CONCLUSÕES

Foram produzidos e analisados compostos de polipropileno carregados com talco com e sem tratamento superficial com silanos e obtidos por duas rotas de processamento: micronização em moinho de jatos em espiral e moagem a úmido em moinho de pérolas.

A moagem a úmido em moinho de pérolas mostrou potencial para separar as lamelas do talco, aumentando a razão de forma do mineral, expondo as superfícies hidrofóbicas, elevando a área superficial. Houve aumento tanto do fator de forma quanto do índice de lamelaridade das amostras de talco em estudo.

As curvas de perda de massa com a temperatura (TGA) mostraram que a incorporação da carga ocorreu na proporção inicialmente projetada de 20% em massa e apresentou desvio padrão de 0,9.

O talco com alta razão de forma apresentou melhores propriedades mecânicas e reológicas em relação ao talco de baixa razão de forma. Propriedades como módulo de elasticidade, tensão máxima e tensão na ruptura foram incrementadas com o uso do talco de alta razão de forma. O aumento do fator de forma das partículas mostrou-se mais efetivo para incremento nas propriedades mecânicas do que o efeito do tratamento superficial.

O tratamento superficial do talco de baixo fator de forma, com ambos os agentes silanos testados, não possibilitou a este alcançar as propriedades obtidas pelo composto carregado com talco de elevado fator de forma. Assim sendo, o efeito nas propriedades devido à elevação do fator de forma se sobrepôs ao tratamento superficial com os agentes silanos utilizados.

O silano tipo B foi mais efetivo em promover adesão entre a matriz polimérica e a carga mineral e seu efeito combinado com um alto fator de forma das partículas de talco propiciou os melhores resultados entre os compostos.

O tratamento superficial pôde ser confirmado pelas alterações na área BET e perda ao fogo dos compostos, bem como pelas alterações nas propriedades mecânicas, embora não tenhamos analisado a extensão das reações na interface (grau de incorporação).

As investigações por microscopia eletrônica de varredura das superfícies de fratura permitiram constatar que em todos os compostos estudados houve boa dispersão das partículas minerais, sem presença de aglomerados. O arrancamento das partículas observadas nas micrografias está dentro da normalidade para o sistema PP/talco.

RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS

O estudo do comportamento mecânico e reológico de compostos de PP carregados com partículas de talco e a influencia do tratamento superficial do mineral sobre estas propriedades está alinhado com a necessidade de desenvolvimento de novos materiais compósitos com propriedades diferenciadas.

A necessidade de redução do peso das peças fabricadas e/ou ganho de propriedades mecânicas frente a novas condições de esforço demandam dos fornecedores de cargas funcionais agregar valor aos seus produtos, seja pela alteração morfológica da carga mineral (novas distribuições granulométricas, menor tamanho médio de partículas, maior fator de forma, etc) seja pela mudança nas características de superfície que eleve o nível de interação com as resinas.

Tratar a superfície do mineral ou promover sua delaminação envolve custos de processamento que devem ser contrabalanceados pelos ganhos de performance. Assim sendo, quantificar as alterações nas propriedades, que cada sistema promove, permitirá definir a melhor rota de processamento para cada caso específico.

SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

A pesquisa desenvolvida neste projeto proporcionou desdobramentos para trabalhos futuros que permitirão ampliar o conhecimento a cerca dos compósitos de polipropileno carregados com talco:

- expandir a análise das propriedades mecânicas incluindo ensaios de resistência ao impacto, flexão e outros de forma a caracterizar o desempenho dos compostos de forma ampla.
- investigar o grau de interação promovido pelo tratamento superficial, ou seja, analisar a escala em que as reações ocorrem na superfície do mineral e da matriz polimérica.
- otimizar as condições de injeção para o sistema PP / Talco com e sem tratamento superficial
- realizar ensaio mecânicos em compostos de PP com talco com apenas 2% de carregamento para quantificar o efeito nucleante do talco no aumento do módulo de elasticidade
- estudar o comportamento dos compostos de PP com talco, com e sem tratamento superficial, em relação ao módulo de elasticidade na flexão.

REFERÊNCIA BIBLIOGRAFICA

A.L.N. DA SILVA, M.C.G.R., M.A.R. MORAES, C.A.R. VALENTE, e F.M.B. COUTINHO. Mechanical and rheological properties of composites based on polyolefin and mineral additives. *Polymer Testing*. 21: p. 57-60. 2002

ADAMS, A.M.R.C.D.P.J.M. Factors affecting the impact properties of mineral filled polypropylene. 1990

ASTM, United States. D638-01; Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics. 2001. 13p.

BROWNING, R., GOY T. L., ALLAN M., LUYI S., and HUNG-JUE S. Effects of slip agent and talc surface-treatment on the scratch behavior of thermoplastic olefins. *Polymer Engineering and Science* 46.5 (May 2006): 601(8).

CAMARA, A.L. *Uso de talco nacional como aditivo adsorvente de piches e materiais pegajosos no processo de fabricação do papel*; Belo Horizonte: UFMG, 2003. 162p (Mestrado)

OLIVEIRA, C.A. *Anisotropia mecânica em moldados por injeção de compósitos de polipropileno om reforço híbrido de fibra de vidro e talco*. São Carlos: UFSCar, 2005. 147p (Mestrado)

CEROVECKI, V.K.S.L.Z. Influence of filler surfacepre-treatment on the mechanical properties of composites. 1996

CHANG HO SUH, J.L.W. Talc - Thermoplastics compounds: particle orientation in flow and rheological properties. *J. Nom. Newtonian Fluid Mech.* 62: p. 175-206. 1996

CHRIS DEARMITT, K.B., *Improved thermoplastic composites by optimized surface treatment of the mineral fillers*. 1998: Stockholm.

EDSER, C., *Brindging the gap with coupling agents*. 1996, plastics Additives & Compounding.

FERNANDES, M.R.F. *Avaliação do processamento e propriedades de compósitos de poliuretano termoplástico reforçados com fibras silexil, em comparação com outras fibras/cargas comercialmente utilizadas*. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 2004. 157p (Mestrado)

FOURTY, G.J., FREDERIC; MONNOT, PATRICE;. Lamellar filler process for the treatment of polymers. 6348536, Talc de Luzenac (Luzenac, FR). 2002. 402319. United States.

GILBERT, Z.L.M. Structure and Properties of Talc-Filled Polypropylene: Effect of Phosphate Coating. *John Wiley & Sons, Inc.*, 1996

GUILLET, A. Treatment of fillers with organofunctional silanes, technology and applications. in *Macromolecular Symposium*. 2003.

LOBATO, E.M.C., *Talco: mineralogia e principais usos. Relatório interno - Magnesita s/a*, 2001.

LOBATO, E.M.C. *Determination of surface free energies and aspect ratio of talc*; Blacksburg, Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University, 2004. 215 (Mestrado)

MATJAZ DENAC, V.M., IVAN S. Structure and Mechanical Properties of Talc-Filled Blends of Polypropylene and Styrenic Block Copolymers. *J Polym Sci Part B: Polym Phys.* 42: p. 1255-1264.2004

MEALEY, S.K. AND B. THOMAS, Past, present and future of organosilano treatments for fillers. 2005, Dow Corning.

MORTON-JONES, D.H & ELLIS, J.W. - Polymer Products: Design, Materials and Processing. Chapman and Hall LTD., London - 1986.

OREFICE, R. L.; HENCH, L.; BRENNAN, A. B. - Effect of Particle Morphology on the Mechanical and Thermo-Mechanical Behavior of Polymer Composites. *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences*, v. XXIII, n. 1, p. 1-8, 2001.

OREFICE, R. L. - Notas de aula das disciplinas Física de Polímeros e Processamento de Polímeros, UFMG, 2001.

ROTHON, C.D.R. Fillers and Surface treatment. *Plastics Aditives & Compounding*, 2002

S. DIEZ-GUTIERREZ, M.A.R.-P., J.A. DE SAJA, J.I. VELASCO. Dynamic mechanical analysis of injection-moulded discs of polypropylene and untreated and silane-treated talc-filled polypropylene composites. *Polimer.* 40: p. 5345-5353.1999

SOUZA, J.A., *Desenvolvimento de compostos de polipropilenos com talcos para aplicações técnicas*, Convênio FAI/UFSCar- Magnesita S/A. 2000.

STELANDRE, P.C.A.L. Impact of silane-treated fillers on the performance of filled polyolefins. *ANTEC*: p. 90-193.2006

VELASCO, J.A.D.S.a.A.B.M. Crystallization Behavior of Polypropylene Filled with Surface-Modified Talc. *Journal of Applied Polymer Science.* 61: p. 125-132.1996

Y. W. LEONG, M.B.A.B., Z. A. Mohd. Ishak, A. Ariffin, B. Pukanszky. *Comparison of the Mechanical Properties and Interfacial Interactions between Talc, Kaolin, and Calcium Carbonate Filled Polypropylene Composites.* 2003

Y. W. LEONG, Z.A.M.I., A. ARIFFIN. Mechanical and Thermal Properties of Talc and Calcium Carbonate Filled Polypropylene Hybrid Composites. *J Appl Polym Sci.* 91: p. 3327-3336.2004

Y. W. LEONG, M. B. ABU BAKAR, Z. A. MOHD, A. ARIFFIN. *Effects of Filler Treatments on the Mechanical, Flow, Thermal, and Morphological Properties of Talc and Calcium Carbonate Filled Polypropylene Hybrid Composites.* 2004