

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

**UTILIZAÇÃO DO XISTO RETORTADO E XISTO
RETORTADO QUEIMADO EM MISTURA COM
POLI(ETILENO-CO-ÁLCOOL VINÍLICO)**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Cláudia Gazzana Schneider

Porto Alegre, 29 Julho de 2004

Orientação:

Prof. Dr. Ronilson Vasconcelos Barbosa
Instituto de Química
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Ricardo Baumhardt Neto
Instituto de Química
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof^a. Dr^a. Sônia Marli Bohrz Nachtigall
Instituto de Química
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof^a. Dr^a. Sônia Faria Zawadzki
Instituto de Química
Universidade Federal do Paraná

INSTITUTO DE QUÍMICA/UFRGS
BIBLIOTECA

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Ronilson Vasconcelos Barbosa, meus sinceros agradecimentos pela orientação, pelo incentivo, pela amizade e pelo interesse demonstrados durante a realização deste trabalho.

Ao meu noivo Carlos José Perez Gorga pelo seu companheirismo e apoio nas horas difíceis.

Aos meus pais pelo incentivo e apoio prestados durante todo o tempo.

Ao meu irmão Ricardo Gazzana Schneider por todos os conselhos.

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

Aos amigos do TECPOL.

PRODUÇÃO CIENTÍFICA

APRESENTAÇÕES DE PARTES DESTE TRABALHO EM CONGRESSOS:

6º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS E
IX INTERNATIONAL MACROMOLECULAR COLLOQUIUM

Local: Gramado – RS

Data: Novembro de 2001

Título: Utilização do Poli(Etileno-co-Álcool Vinílico)
Em Mistura com Xisto Retortado

7º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS

Local: Belo Horizonte – MG

Data: Novembro de 2003

Título : Atuação do Xisto Retortado nas Propriedades
do Poli(Etileno-co-Álcool Vinílico)

ARTIGO PUBLICADO EM PERIÓDICO:

Use of Pyrolysed Oil Shale in Poly(ethylene-co-vinyl alcohol)
Journal Applied Polymer Science, Volume 92 (3), 1658-1665 (2004)

ÍNDICE GERAL

1. INTRODUÇÃO.....	01
2. OBJETIVOS.....	05
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	06
3.1 EVAL - POLI(ETILENO-CO-ÁLCOOL VINÍLICO).....	08
3.2 HIDRÓLISE DE ÉSTERES.....	10
3.3 ADIÇÃO DE CARGA AOS POLÍMEROS.....	11
3.3.1 Propriedades primárias.....	12
3.3.1.1 Partícula.....	12
3.3.1.2 Distribuição de tamanho de partícula.....	13
3.3.1.3 Área superficial.....	13
3.3.1.4 Empacotamento das partículas.....	14
3.3.1.5 Composição química.....	15
3.3.2 Propriedades secundárias.....	15
3.3.2.1 Ótica.....	16
3.3.2.2 Térmica.....	16
3.3.2.3 Física.....	17
3.3.3 Influência das cargas nas propriedades mecânicas.....	18
3.3.3.1 Módulo.....	18
3.3.3.2 Tensão de ruptura.....	19
3.3.3.3 Deformação.....	19
3.3.3.4 Tensão de flexão.....	19
3.3.3.5 Resistência ao impacto.....	20
3.4 CURVA DE TORQUE.....	20
3.4.1 Viscosidade.....	22
3.4.1.1 Efeito da temperatura.....	22
3.4.1.2 Efeito da pressão.....	23
3.4.1.3 Efeito da massa molar.....	23

3.4.1.4	Efeito do grau de ramificação.....	24
3.5	PROPRIEDADES MECÂNICAS.....	25
3.5.1	Alongamento na ruptura.....	25
3.5.2	Módulo de elasticidade.....	26
3.5.3	Deformação mecânica.....	26
3.5.4	Análise termodinâmico – mecânica.....	27
3.6	ADIÇÃO DE XR EM POLIETILENO LINEAR DE ALTA DENSIDADE.....	30
3.7	ADIÇÃO DE XR EM POLI(ETILENO-CO-ACETATO DE VINILA).....	33
4. PARTE EXPERIMENTAL.....		38
4.1	REAGENTES.....	38
4.2	OBTENÇÃO DOS POLÍMEROS MODIFICADOS.....	38
4.3	OBTENÇÃO DO XISTO RETORTADO E XISTO RETORTADO QUEIMADO.....	39
4.4	ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO.....	39
4.5	PREPARAÇÃO DOS COMPÓSITOS.....	40
4.6	PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA PARA OS ENSAIOS.....	40
4.6.1	Tensão <i>versus</i> deformação.....	40
4.6.2	Microscopias eletrônicas.....	41
4.6.3	Análise termodinâmico – mecânica (DMTA).....	41
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....		42
5.1	AVALIAÇÃO DOS ESPECTROS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO.....	42
5.1.1	Identificação do Eval sintetizado.....	43

5.2	COMPÓSITOS UTILIZANDO XISTO RETORTADO.....	45
5.2.1	Avaliação das curvas de torque.....	45
5.2.2	Avaliação das propriedades mecânicas dos compósitos obtidos.....	48
5.2.3	Avaliação das propriedades termodinâmico – mecânicas.....	55
5.2.4	Avaliação das microscopias eletrônicas.....	56
5.2.5	Compósitos com 0,5 % de XR (44,5 μ m).....	59
5.3	COMPÓSITOS UTILIZANDO XISTO RETORTADO QUEIMADO.....	62
5.3.1	Avaliação das curvas de torque.....	62
5.3.2	Avaliação das propriedades mecânicas.....	64
5.3.3	Avaliação das microscopias eletrônicas.....	70
5.3.4	Compósitos com 0,5 % de XRQ (44,5 μ m).....	74
6.	CONCLUSÕES.....	77
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	80

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 01	Esquema de Reação para a Hidrólise Básica de um Éster.....	11
Figura 02	Torque <i>versus</i> Tempo da Mistura EVA-8/XR.....	34
Figura 03	Torque <i>versus</i> Tempo da Mistura EVA-18/XR	34
Figura 04	Curva de Tensão e Deformação no Ponto de Ruptura em Função do XR e do Conteúdo de Acetato de Vinila no EVA.....	36
Figura 05	Reação de Hidrólise do Poli(etileno-co-acetato de vinila) para Obtenção do Poli(etileno-co-álcool vinílico).....	38
Figura 06	Espectros de Infravermelho do EVA-8 e EVAL-8.....	44
Figura 07	Espectros de Infravermelho do EVA-18 e EVAL-18.....	44
Figura 08	Curvas de Torque para os Compósitos EVAL-18/XR (95/05).....	46
Figura 09	Curvas de Torque para os Compósitos EVAL-18/XR (99/01).....	46
Figura 10	Curvas de Torque para os Compósitos EVAL-8/XR (95/05).....	47
Figura 11	Curvas de Torque para os Compósitos EVAL-8/XR (99/01).....	47
Figura 12	Gráfico de tensão de ruptura <i>versus</i> tamanho de partícula para os compósitos EVAL-8/XR e EVAL-18/XR (99/01).....	52
Figura 13	Gráfico de tensão de ruptura <i>versus</i> tamanho de partícula para os compósitos EVAL-8/XR e EVAL-18/XR (95/05).....	52
Figura 14	Gráfico de alongamento na ruptura <i>versus</i> tamanho de partícula para os compósitos EVAL-8/XR e EVAL-18/XR (99/01).....	53
Figura 15	Gráfico de alongamento na ruptura <i>versus</i> tamanho de partícula para os compósitos EVAL-8/XR e EVAL-18/XR (95/05).....	53
Figura 16	Gráfico de módulo de young <i>versus</i> tamanho de partícula para os compósitos EVAL-8/XR e EVAL-18/XR (99/01).....	54

Figura 17	Gráfico de módulo de young <i>versus</i> tamanho de partícula para os compósitos EVAL-8/XR e EVAL-18/XR (95/05).....	54
Figura 18	Curvas de Tan δ <i>versus</i> Temperatura para o EVAL-8 e Compósito EVAL-8/XR (95/05).....	55
Figura 19	Curvas de Tan δ <i>versus</i> Temperatura para o EVAL-18 e Compósito EVAL-18/XR (95/05)	55
Figura 20	Micrografia de EVAL-8/XR 125 μm (95/05).....	57
Figura 21	Micrografia de EVAL-8/XR 44,5 μm (95/05).....	57
Figura 22	Micrografia do EVAL-18/XR 125 μm (95/05).....	58
Figura 23	Micrografia do EVAL-18/XR 44,5 μm (95/05).....	58
Figura 24	Micrografia do XR 44,5 μm (puro).....	59
Figura 25	Curvas de Torque <i>versus</i> Tempo para os Compósitos EVAL-8/XR (99,5/0,5) e EVAL-18/XR (99,5/0,5).....	60
Figura 26	Curvas de Tensão <i>versus</i> Deformação para os Compósitos EVAL-8/XR (99,5/0,5) e EVAL-8/XR (99,5/0,5).....	61
Figura 27	Curvas de Torque <i>versus</i> Tempo para os Compósitos EVAL-8/XRQ (99/01).....	62
Figura 28	Curvas de Torque <i>versus</i> Tempo para os Compósitos EVAL-8/XRQ (95/05).....	63
Figura 29	Curvas de Torque <i>versus</i> Tempo para os Compósitos EVAL-18/XRQ (99/01).....	63
Figura 30	Curvas de Torque <i>versus</i> Tempo para os Compósitos EVAL-18/XRQ (95/05).....	64
Figura 31	Gráfico de tensão de ruptura <i>versus</i> tamanho de partícula para os compósitos EVAL-8/XRQ e EVAL-18/XRQ (99/01).....	67
Figura 32	Gráfico de tensão de ruptura <i>versus</i> tamanho de partícula para os compósitos EVAL-8/XRQ e EVAL-18/XRQ (95/05).....	68
Figura 33	Gráfico de alongamento na ruptura <i>versus</i> tamanho de partícula para os compósitos EVAL-8/XRQ e EVAL-18/XRQ (99/01).....	68

Figura 34	Gráfico de alongamento na ruptura <i>versus</i> tamanho de partícula para os compósitos EVAL-8/XRQ e EVAL-18/XRQ (95/05).....	69
Figura 35	Gráfico de módulo de young <i>versus</i> tamanho de partícula para os compósitos EVAL-8/XRQ e EVAL-18/XRQ (99/01).....	69
Figura 36	Gráfico de módulo de young <i>versus</i> tamanho de partícula para os compósitos EVAL-8/XRQ e EVAL-18/XRQ (95/05).....	70
Figura 37	Micrografia de EVAL-8/XRQ 125 μm (95/05).....	71
Figura 38	Micrografia do EVAL-8/XRQ 44,5 μm (95/05).....	72
Figura 39	Micrografia do EVAL-18/XRQ 125 μm (95/05).....	72
Figura 40	Micrografia de EVAL-18/XRQ 44,5 μm (95/05).....	73
Figura 41	Micrografia do XRQ 44,5 μm (puro).	74
Figura 42	Curvas de Torque <i>versus</i> Tempo para os Compósitos EVAL-8/XRQ (99,5/0,5) e EVAL-18/XRQ (99,5/0,5).....	75
Figura 43	Curvas de Tensão <i>versus</i> Deformação para os Compósitos EVAL-8/XRQ (99,5/0,5) e EVAL-18/XRQ (99,5/0,5)	76

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela I	Propriedades Mecânicas dos Compósitos HDPE/XR.....	32
Tabela II	Bandas mais importantes para identificação de copolímeros de EVA com 8 mol% e 18 mol%.....	42
Tabela III	Bandas mais importantes para identificação do EVAL com 8 mol% e 18 mol%.....	43
Tabela IV	Resultados das Análises de Tensão <i>versus</i> Deformação para os Compósitos EVAL-8/XR.....	49
Tabela V	Resultados das Análises de Tensão <i>versus</i> Deformação para os Compósitos EVAL-18/XR.....	50
Tabela VI	Resultados das Análises de Tensão <i>versus</i> Deformação para os Compósitos EVAL-8/XR (99,5/0,5) e EVAL-18/XR (99,5/0,5).....	60
Tabela VII	Resultados das Análises de Tensão <i>versus</i> Deformação para os Compósitos EVAL-8/XRQ (99/01) e EVAL-8/XRQ (95/05).....	65
Tabela VIII	Resultados das Análises de Tensão <i>versus</i> Deformação para os Compósitos EVAL-18/XRQ (99/01) e EVAL-18/XRQ (95/05).....	66
Tabela IX	Resultados das Análises de Tensão <i>versus</i> Deformação para os Compósitos EVAL-8/XRQ (99,5/0,5) e EVAL-18/XRQ (99,5/0,5)..	75

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ASTM: American Standards for Testing and Materials

AV: Álcool vinílico

CaCO₃: Carbonato de cálcio

°C: Grau Célsius

DMTA: Análise Térmica Dinâmico-Mecânica

E': Módulo de armazenamento

E'': Módulo de perda

EVA: Poli(etileno-co-acetato de vinila)

EVAl: Poli(etileno-co-álcool vinílico)

°: Graus

HDPE: Polietileno de alta densidade

lbs.: Libras

Min.: Minuto

m/m: percentagem por massa

MPa: Mega Pascal

N: Newton

Nm: Newton metro

PF: Ponto de fusão

rpm: Rotações por minuto

tan δ : Tangente de delta

Tg: Temperatura de transição vítrea

ton. : Tonelada

XR: Xisto Retortado

XRQ: Xisto Retortado Queimado

wt: Peso

μ m: micrometro

RESUMO

Neste trabalho foram avaliados as propriedades mecânicas, dinâmico-mecânicas e morfológicas dos compósitos poli(etileno-co-álcool vinílico) (EVAL)/xisto retornado (XR) e poli(etileno-co-álcool vinílico)/xisto retornado queimado (XRQ). No estudo das características destes compósitos, foram utilizados dois tipos de EVAL, apresentando diferentes percentuais de grupos hidroxila na cadeia principal, o primeiro com 8 mol% e o segundo com 18 mol% de álcool vinílico na cadeia principal. O XR e o XRQ foram classificados, de modo que os tamanhos de partículas pudessem ser determinados, sendo usados amostras com 125 μm , 88,9 μm , 53,3 μm e 44,5 μm . As misturas foram preparadas em percentuais variados e granulometrias diferentes em relação ao XR e ao XRQ, de maneira a determinar qual dos sistemas de estudos possuem as melhores propriedades mecânicas, morfológicas e dinâmico-mecânicas.

As misturas foram caracterizadas através da determinação de suas propriedades mecânicas, microscopia eletrônica de varredura, curvas de torque e análise dinâmico-mecânica.

Através dos ensaios de tensão *versus* deformação, podemos constatar que o tamanho de partícula do Xisto Retornado e do Xisto Retornado Queimado tem pouca influência sobre as propriedades mecânicas.

Foi possível se determinar neste trabalho que dois mecanismos independentes de interação entre a carga inorgânica e a matriz orgânica ocorrem. Tal observação pode ser feita pela análise das propriedades finais dos compósitos obtidos. No primeiro sistema de adesão, o coque retido no XR atua como fixador da matriz polimérica na parte inorgânica e serve como agente lubrificante. No segundo sistema é possível que os poros resultantes da queima do XR para produzir o XRQ atue como ponto de fixação mecânica entre a matriz orgânica e a fase dispersa inorgânica.

Foi possível observar que não ocorrem processos degradativos ou de reticulação durante a preparação dos compósitos, pois não ocorrem variações significativas nas curvas de Torque durante o processamento.

ABSTRACT

In this work we studied several types of mixtures of poli(ethylene-co-vinyl alcohol) (EVAL) with Pyrolised Oil Shale (POS) and Pyrolised Oil Shale Burned (POSB). Two types of EVAL were used, with different percentile of hidroxyl groups in the main chain, one with 8 mol% and the second with 18 mol% of vinyl alcohol in the polymer. For the filler (POS and POSB) several particle size were used. The particle size of POS and POSB used in this work were 125 μm , 88,9 μm , 53,3 μm and 44,5 μm . The mixtures were prepared with different concentration and particle size, in order to determine which composite show the best mechanical properties, morphologic and dynamic-mechanics.

The mixtures were characterized through the determination of its mechanical properties, scanning electronic microscopy, torque curves and analysis mechanic-dynamics.

Through the stress/stain plots, we can verify that the size of particle of the Pyrolised Oil Shale and the Pyrolised Oil Shale Burned have little influence on the properties of the composites.

It was possible to observe that two different mechanisms of interaction between the polymer and the filler. Through the analysis of the electronic microscopy we verified different mechanisms for the system EVAL-POS and EVAL-POSB, it differentiates this given by the presence or not of the coke in the particle of Pyrolised Oil Shale. We can also verify that the percentile of groups hidroxyl influences the dispersion of the load in the head office polimérica.

It is possible to see that there is no degradation or of reticulation during the preparation of the composites, because torque does not change significantly during the processing.

1. INTRODUÇÃO

O xisto, folheto pirobetuminoso, é uma rocha sedimentar que contém disseminado em sua matriz mineral, um complexo orgânico denominado querogênio, que se decompõe sob efeito de calor produzindo óleo e gás. Devido a isto, as técnicas de processamento do xisto baseiam-se no tratamento térmico do mesmo. O processo de extração de óleo do xisto betuminoso é baseado na pirólise da rocha, pela passagem de vapor de água a 450°C, na ausência de oxigênio. Com este tratamento, a matéria orgânica contida no xisto, o “querogênio”, sofre pirólise, sendo desdobrado em óleo, gás e um coque que fica retido na matriz mineral⁽¹⁾.

Este coque retido pode ser suficiente para permitir uma melhor compatibilidade entre a fase inorgânica do xisto e uma determinada matriz polimérica, em um processo de mistura, se a fase orgânica fixada na matriz mineral estiver disponível em concentração adequada na superfície do xisto. O XR com baixo teor de óleo, volta para a mina depois que foi extraído o óleo e o gás. Em consequência disto, existe um custo no processo de extração dos derivados obtidos do XR e uma necessidade adicional do controle ambiental, devido à possibilidade de contaminação nas áreas próximas da mina.

Este mesmo coque apresenta grupos ácido carboxílico, amina, amida, tióis, entre outros, os quais podem ser utilizados para a fixação de agentes interfaciais, de modo a melhorar a compatibilização da fase mineral com a fase polimérica. A fixação pode ser feita por simples interações iônicas, dipolo-dipolo ou ligações de hidrogênio ou por reação entre os grupos existentes no XR e com polímeros que possuam grupos capazes de reagirem com eles. Além disso, com a remoção da fase orgânica pela queima do coque, é possível que poros possam

ser abertos na matriz inorgânica, para fixação mecânica da fase polimérica, melhorando o processo de adesão entre os sistemas.

O crescimento industrial dos tempos de hoje cria uma contínua demanda por melhoramento nas propriedades dos materiais poliméricos que satisfaçam as necessidades da sociedade moderna. Tais propriedades se referem a alta tensão de ruptura, condutibilidade térmica, baixa temperatura de expansão, custo, facilidade de processamento e alta temperatura de trabalho. Carga e materiais reforçantes são importantes na indústria de polímeros, principalmente em relação aos polímeros usados em grande quantidade como o poliestireno, polipropileno, polietileno, poli(cloreto de vinila), entre outros. Estes polímeros apesar de terem propriedades e características interessantes para aplicações em várias áreas; devido ao preço e problemas ambientais, tem sido misturados com cargas e agentes reforçantes de modo a diminuir principalmente o custo, mas também satisfazer algumas características necessárias a determinadas aplicações.

Muitas cargas minerais empregadas em polímeros, como argila, mica, e talco são constituídas de silicatos^(2,3). Entre as cargas minerais utilizadas as mais importantes são aluminas, carbonato de cálcio, talco, argila, caolin, feldspato, sílica, negro de fumo, asbeto, basalto, grafite, fibra de carbono, entre outras⁽⁴⁾. O xisto retornado (XR) é um material inorgânico constituído por silicatos e impregnado com material orgânico proveniente do processo de extração de óleo, o coque, apresentando uma característica morfológica bem parecida com as montimonilonita, grande interesse industrial e de pesquisa.

O uso de XR como carga é importante para o processo de extração de óleo, uma vez que a utilização deste material, evitará que seja necessário o retorno do mesmo a mina, além de viabilizar um bom destino para o XR.

O xisto retornado poderá substituir as cargas inorgânicas comumente utilizadas (sílica, carbonato de cálcio, entre outras) em aplicações poliméricas, reduzindo custos e gerando um ganho de produção importante para as indústrias de transformação que sofrem com a concorrência internacional. Como exemplo pode-se citar o poli(cloreto de vinila), polietileno e polipropileno que utilizam o carbonato de cálcio como carga, para diminuir custos na produção de tubos para água, esgoto e de conduites elétricos⁽⁵⁾.

Com o objetivo de melhorar as propriedades interfaciais entre as fases mineral e orgânica, no caso da mistura PVC/CaCO₃, promotores de adesão (principalmente silanos) são utilizados. Ao melhorar a adesão superficial das fases, consegue-se uma melhora significativa das propriedades mecânicas da mistura resultante⁽²⁾, tanto a Tensão de ruptura como a resistência ao impacto tende a melhorar, com perdas na capacidade de deformação no ponto de ruptura. O recurso de fixação de um agente interfacial seria utilizado no caso da concentração da fase orgânica não ser satisfatória, ou mesmo da compatibilidade dos grupos orgânicos na superfície não ser adequada para promover a compatibilização. No caso do xisto retornado, devido ao processo de extração do óleo, o coque residual que se mantém no interior da matriz inorgânica poderá funcionar como um agente interfacial, ligando a fase orgânica polimérica com a fase inorgânica (xisto retornado), melhorando as propriedades mecânicas da mistura final.

Uma outra maneira de melhorar as propriedades mecânicas do materiais poliméricos é com a adição de cargas que permitem a formação de nanocompósitos, ou seja, cargas com diâmetros de partícula ainda mais reduzidos, que como no caso da montimonilonita provoca um incremento alto nas propriedades mecânicas em geral^(4, 6).

Outro produto derivado do XR que está sendo avaliado é o xisto retornado queimado (XRQ), que corresponde ao XR que sofreu um processo de

queima da fase orgânica a 500°C na presença de oxigênio. Durante a queima do XR, a parte orgânica do material é consumida, permitindo avaliar a importância da matriz orgânica contida neste substrato como agente indutor de miscibilidade entre as fases orgânica e inorgânica. Desta forma é possível se estabelecer uma proposta de mecanismo para o processo de interação entre as fases, tendo o coque como principal componente do processo de interação do sistema.

Vários fatores contribuem, de forma sinérgica ou não, para as propriedades mecânicas finais das misturas poliméricas quando aditivadas com cargas inorgânicas. Em princípio existem quatro fatores que podem afetar as propriedades da mistura final⁽¹²⁾:

- característica da carga
- característica do polímero
- formulação
- condições de processamento

A formulação e as condições de processamento influenciam a dispersão da carga e, conseqüentemente, as propriedades mecânicas, físicas e térmicas dos compósitos. Geralmente a incorporação de partículas rígidas dentro da matriz polimérica aumenta o módulo de young, diminui a tensão na ruptura, diminui a resistência ao impacto e diminui a deformação na ruptura.

A natureza da interação polímero/carga inorgânica pode levar a aglomeração das partículas e afetar a reologia (viscosidade) da mistura. Quanto maior for a interação polímero/carga inorgânica, menor será a tendência para a formação de aglomerados, já que as partículas preferem se ligar quimicamente com a matriz polimérica do que com elas mesmas⁽¹²⁾.

2. OBJETIVOS

Os objetivos principais deste trabalho foram:

- avaliar a capacidade do xisto retornado (XR) e xisto retornado queimado (XRQ) em atuar como carga em misturas com o poli(etileno-co-álcool vinílico) (EVAL). Para tanto, serão avaliadas as condições de processamento das misturas e suas propriedades mecânicas;
- avaliar o comportamento das misturas com a variação do teor de álcool vinílico (AV) no EVAL (8 e 18 mol% de AV), a concentração e o tamanho da partícula usada do XR e XRQ;
- entender o mecanismo de adesão entre as fases envolvidas;
- avaliar a dispersão da carga na matriz polimérica através de análises de Microscopia Eletrônica de Varredura.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Cargas são substâncias que são misturadas a um material base de forma a não se solubilizar ou reagir, e sim permanecerem difundidos uniformemente no mesmo. É muito comum o uso de cargas em praticamente todos os termoplásticos, porém para alguns deles, a porcentagem de carga deve ser limitada para evitar perda na qualidade típica do material, responsável pela sua indicação.

Uma carga deve ser barata, leve, estável ao calor, neutra, apresentar baixo poder de absorção de água, de óleo, não impedir o fluxo do polímero além de conferir outras vantagens tais como o aumento da resistência ao calor, ao impacto, à tração, aos solventes, etc.

Existem cargas inorgânicas e orgânicas, sendo que, sob certo sentido, as duas se completam.

A associação de cargas (talco, fibra de vidro, microesferas de vidro, etc.) a um polímero ou a uma blenda (mistura de dois ou mais polímeros termoplásticos, sem qualquer reação química) para melhorar algumas de suas propriedades físico-químicas, resulta em produtos denominados “plásticos reforçados” (compósitos).

O uso de cargas inorgânicas em materiais poliméricos é uma prática altamente difundida nas empresas de transformação de polímeros. Entre as cargas mais utilizadas estão a alumina, o carbonato de cálcio, o negro de fumo, o talco e a cera. O uso de XR como carga em materiais poliméricos é uma possibilidade interessante de utilização deste material, e na literatura especializada, poucas referências sobre o assunto estão disponibilizadas ^(1, 13).

Procura-se melhorar as propriedades de impacto de polímeros através da incorporação de não elastômeros, isto é, plásticos reforçados com cargas inorgânicas^(14, 15). A forma esférica da partícula de carga constitui uma classe importante de misturas de polímero/compósito. As propriedades mecânicas de um polímero determinam as aplicações destes e a aditivação com cargas inorgânicas devem receber especial atenção para determinar seu uso ou não.

Em geral, as partículas esféricas agem como concentradores de tensão, nas quais iniciam e terminam as quebras, ou seja, local por onde ocorre a absorção do excedente de energia^(14, 15). A morfologia é um fator chave que determina a eficiência do agente reforçante. Porém, os parâmetros morfológicos como também outros fatores que influenciam as propriedades mecânicas estão relacionados. A compreensão dos efeitos de parâmetros morfológicos nas propriedades mecânicas não só é muito importante para a otimização, visando atingir misturas mais resistentes, mas também para a investigação adicional dos efeitos de outros fatores como a adesão interfacial.

É conhecido que em misturas poliméricas a compatibilidade entre as fases depende da miscibilidade entre cada um dos componentes. O uso de cargas inorgânicas em polímeros tem como principal objetivo reduzir o custo de produção e também procurar melhorar as propriedades elásticas e de dureza, em geral.

Por exemplo, estudos realizados por Fu⁽¹⁶⁾, utilizando o sistema HDPE/CaCO₃, indicaram que foram avaliados os efeitos da adição do carbonato de cálcio na matriz através da avaliação do diâmetro de partícula, da adesão interfacial e da temperatura; tendo sido encontradas algumas dificuldades para determinar a área interfacial em um sistema com partículas rígidas. Um estudo anterior realizado por Wu e colaboradores⁽¹⁷⁾ demonstrou os efeitos da ligação interfacial entre sistemas de borrachas, cargas e Nylon 6. Este estudo demonstrou

que a adesão de Van der Waals é suficiente para manter a compatibilidade do sistema.

Estudos realizados por Zhang⁽¹⁸⁾ utilizando SBR em pó com granulometrias diferentes, demonstrou que a dispersão de negro de fumo em uma matriz de SBR não depende apenas da granulometria da carga, mas também da granulometria da borracha, pois quanto menor a granulometria da borracha, menor foi o consumo de energia para a obtenção do compósito, ocorrendo uma melhor dispersão desta no SBR.

Ismail⁽¹⁹⁾ trabalhou com compósitos de borracha natural e sintética com negro de fumo, utilizando um agente de dispersão e um acelerador de cura, resultando em um incremento das propriedades mecânicas destes compósitos; este incremento também pode ser atribuído não apenas ao negro de fumo, como também ao dispersante.

Pesquisas realizadas por Nunes⁽²⁰⁾, com o sistema SBR, negro de fumo e mica, demonstrou que a variação dos percentuais da mistura de carga no compósito aumentaram levemente a resistência à fadiga ou falha do material. Também nestes sistemas, poderia ser utilizado talco no lugar de sílica.

No caso do XR, devido ao processo de extração do óleo, o coque residual que se mantém no interior da matriz inorgânica poderá funcionar como um agente interfacial, ligando a fase orgânica polimérica com a fase inorgânica (xisto retornado), melhorando as propriedades mecânicas da mistura final.

3.1. EVAL – POLI(ETILENO CO-ÁLCOOL VINÍLICO)

O poli(etileno-co-álcool vinílico) (EVAL) foi o polímero utilizado para o desenvolvimento deste trabalho, e este polímero é resultado da hidrólise do poli(etileno-co-acetato de vinila) (EVA). Estes polímeros tem muitas aplicações

industriais^(7,8) como por exemplo em embalagens flexíveis e rígidas para alimentos, tipicamente como parte de uma estrutura de multi-camada⁽⁹⁾, sendo também usado para produção de adesivos “hot melt” e solados de calçados. O EVAL possui excelentes propriedades de barreira contra gases (quando o teor de álcool vinílico é maior do que 50 mol%), tendo porém pouca resistência contra umidade⁽¹⁰⁾ e solubilidade variável em água. Estas propriedades citadas anteriormente variam, fundamentalmente, em função do percentual de hidroxilas presentes na cadeia polimérica⁽¹¹⁾. Outros usos do EVAL são em fibras, emulsões para polimerização e produção do poli(vinil butiraldeído). Um significativo volume de EVAL é utilizado na indústria da construção civil como aditivo para cimentos, emulsificante para cosméticos e como protetor temporário de filmes.

O poli(etileno co-álcool vinílico) (EVAL) é um polímero muito similar ao poli(álcool vinílico) (PVA). A diferença básica entre eles é a presença do grupamento etileno presente na estrutura do EVAL.

Os dois polímeros são obtidos através do mesmo processo, ou seja, a hidrólise dos polímeros de partida. O PVA é obtido através da hidrólise de poli(acetato de vinila), e o EVAL, obtido através da hidrólise do poli(etileno-co-acetato de vinila) (EVA). Como o EVAL possui na cadeia polimérica grupamentos de etileno, este possui menos hidroxilas que o PVA.

Variando-se um pouco as condições de hidrólise, consegue-se variar grandemente a polaridade do polímero. Deste modo, um menor teor de hidroxilas permite melhorar a interação do polímero com materiais de características hidrofóbicas (apolares), enquanto um maior teor de hidroxilas ocasionará o efeito contrário.

O teor de hidroxilas permite a utilização de solventes diferentes para a solubilização dos polímeros. Um menor teor de hidroxilas permite a solubilização em solventes apolares, enquanto que para um maior teor de hidroxilas ocorre a

solubilização em solventes polares. Como por exemplo, o PVA é solúvel em água, já o EVAL não.

O teor de hidroxilas também influencia a transição vítrea (T_g) dos polímeros, podendo-se estabelecer uma relação quantitativa de que quanto maior o teor de hidroxilas, maior será a temperatura em que ocorrerá a T_g ⁽²⁴⁾.

Para melhorar algumas propriedades mecânicas como o Módulo de Young e outras propriedades como a barreira contra gases e resistência à água, deve-se promover reações de reticulação do material, tanto para o PVA quanto para o EVAL.

3.2. HIDRÓLISE DE ÉSTERES

Os ésteres podem ser hidrolizados através de catálise ácida ou básica. Quando a hidrólise acontece em meio ácido, ocorre o ataque do próton ao grupo carbonila, o que resulta em um intermediário com carga positiva, que é susceptível ao ataque por um nucleófilo. A catálise ácida é acompanhada pela troca do oxigênio do éster por um dos oxigênios da água. Esta troca se dá com a formação de um intermediário tetraédrico e ocorre uma competição entre a eliminação de uma molécula de água ou de álcool^(25, 26). Quando é eliminada a molécula de álcool, resulta no produto final da reação; quando é liberada a molécula de água retorna-se ao produto de partida. Mas o problema deste tipo de reação é que ela é reversível, pois o produto formado, o ácido, pode novamente ser protonado e sofrer o ataque do nucleófilo.

Quando a reação é catalisada por bases, a espécie atacante é um poderoso nucleófilo: o íon OH^- . O produto final é obtido na forma de um sal do ácido carboxílico correspondente e esta reação é conhecida como saponificação^(25, 26). Em meio básico a reação de hidrólise é essencialmente irreversível, pois o ácido carboxílico formado é convertido no carboxilato

correspondente, sendo que este não apresenta mais capacidade de reagir com um nucleófilo, a molécula de álcool. Neste caso ocorre o ataque da base com a formação direta do intermediário tetraédrico, e posterior eliminação do álcool⁽²⁷⁾. O esquema de reação, para a catálise básica, é mostrado a seguir na Figura 1:

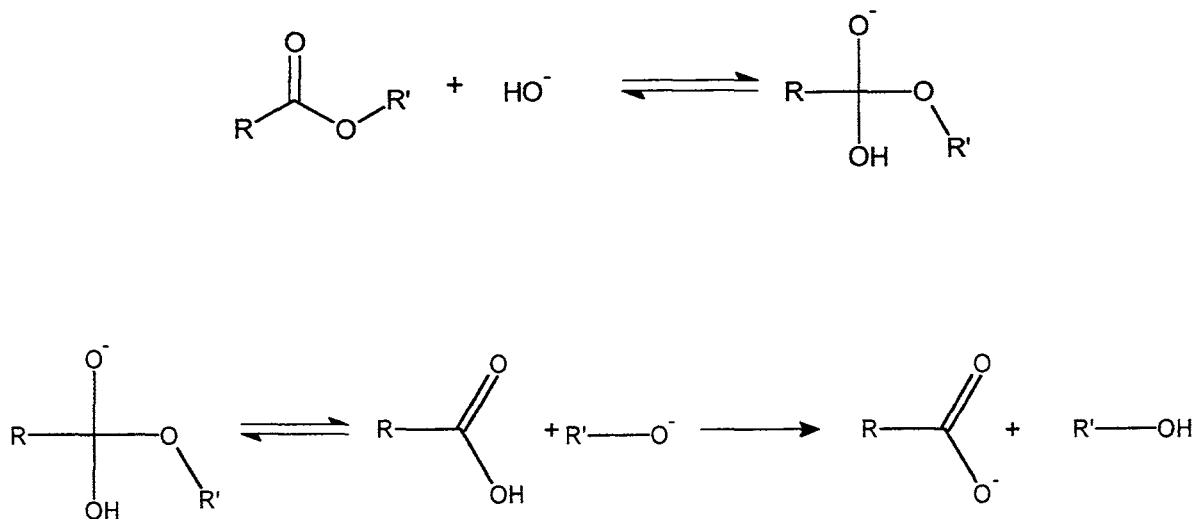


Figura 1: Esquema de reação para a hidrólise básica de um éster.

3.3. ADIÇÃO DE CARGA AOS POLÍMEROS

Cargas são compostos sólidos finamente divididos que são adicionados a um líquido, semisólido, ou composição sólida para modificar as propriedades da composição, em determinados casos, reduzindo o seu custo. Cargas podem constituir uma maior ou uma menor parte de uma composição polimérica. As estruturas de partículas de cargas podem variar de massas irregulares para formas geométricas precisas assim como esferas, poliedros, ou fibras curtas. Cargas são utilizadas para propósitos não decorativos, embora possam, incidentalmente, conceder cor ou deixar a composição fosca (opaca)⁽²²⁾.

Cargas podem ser classificadas de acordo com sua natureza, função, composição ou morfologia. Nenhum destes sistemas de classificação são

inteiramente adequados devido à sobreposição e ambigüidade de suas categorias. Se cargas estão sendo sistematicamente estudadas, alguns métodos de classificação são necessários⁽²²⁾.

Vários fatores devem ser levados em consideração quando se estuda o efeito de uma determinada carga em uma matriz polimérica. As propriedades de uma carga podem ser primárias e secundárias.

3.3.1. Propriedades primárias

As propriedades primárias envolvem a estrutura de uma carga, como forma e tamanho da partícula, distribuição do tamanho da partícula, a área superficial e a composição química da mesma.

3.3.1.1. Partícula

É muito difícil determinar e estabelecer uma forma para a partícula de uma carga, pois cada carga tem uma composição química específica e, a partir desta, podem resultar diferentes formas de empacotamento, gerando então formas diferentes para cada carga conhecida. Mas ainda assim, podem existir cargas com formatos similares⁽²⁸⁾.

Uma carga pode ter o formato de uma esfera, de um cubo, de um bloco, de uma lâmina, de um floco ou de uma fibra. Em cada um destes casos, a relação comprimento, largura e diâmetro ou espessura é que são avaliadas para se determinar a forma do mesmo.

O formato da partícula afeta as propriedades reológicas do compósito, assim como suas propriedades mecânicas, morfológicas ou mesmo térmicas. Um exemplo é a utilização de fibras que tendem a aumentar o módulo de young e a tensão de ruptura, com conseqüente redução na capacidade de deformação no ponto de ruptura.

3.3.1.2. Distribuição de tamanho de partícula

Por causa da diversidade dos formatos das partículas de uma carga é muito difícil expressar o tamanho da partícula em termos da dimensão de partícula relacionando comprimento ou diâmetro⁽²⁹⁾. Entretanto, o tamanho das partículas de uma carga pode ser expresso como o diâmetro equivalente à esfera, que seria o diâmetro de uma esfera que corresponde ao volume da partícula da carga⁽³⁰⁾. O grau que a partícula diverge de forma esférica pode ser expressado pelo coeficiente de esfericidade (ψ).

$$\psi = \frac{\text{área superficial da esfera com o mesmo volume da partícula}}{\text{área superficial da partícula}}$$

A quantidade relativa de carga e matriz no compósito é usualmente expressa de forma quantitativa. Entretanto, existem várias formas de expressar esta quantidade. Formuladores na indústria de plásticos usam phr = partes de carga/100 partes de resina, ou percentagem em peso de carga ou volume desta. O percentual ótimo de carga no compósito é usualmente determinado pelo balanço funcional das propriedades físicas da composição global contra o seu custo de uma gama de formulações. Na determinação usamos modelos baseados no empacotamento geométrico das partículas de carga. Ainda assim, algumas determinações experimentais são sempre necessárias por causa do erro introduzido pela simplificação do modelo, mas os modelos estabelecem valores mínimos e máximos do empacotamento da carga⁽³⁰⁾.

3.3.1.3. Área superficial

Área superficial é a área disponível das cargas, seja na superfície ou nas quebras, fendas, e poros⁽³¹⁾. Os valores obtidos dos diferentes métodos para medidas de área superficial de uma carga conhecida pode variar

significativamente. Apesar destas variações, área superficial é uma propriedade muito importante⁽³²⁾. Isto ajuda a determinar a facilidade de dispersão da carga, a reologia e o carregamento ótimo para determinada formulação do compósito. A área superficial é uma das mais importantes propriedades de uma carga. Muitos dos efeitos de uma carga dependem, particularmente onde surfactantes, dispersantes, cargas com superfícies modificadas ou polímeros polares são misturados em sistemas em que a interação entre os sistemas são importantes.

A superfície externa da carga pode ser calculada de acordo com o diâmetro esférico equivalente e o coeficiente de esfericidade, mas estes métodos fornecem pouca informação quanto à verdadeira área da superfície da carga. Na prática, a área superficial é usualmente determinada pela quantidade de gás adsorvido (monocamada) na superfície da carga, isto é, capacidade da monocamada (Dm). Com este valor de superfície específica de área determinado⁽³³⁾, obtemos a área por unidade de peso que é usualmente expressa por m²/g.

A energia livre de superfície das partículas é função da área superficial e da composição. Esta pode ser obtida através de experimentos de ângulo de contato entre um líquido e a superfície da carga. Outros métodos utilizados podem ser a determinação do calor de imersão das cargas em líquidos ou outros métodos de adsorção.

3.3.1.4. Empacotamento das partículas

Em relação ao empacotamento apenas da carga, este vai depender da composição química, do arranjo cristalino e da maneira como ela foi obtida. Quanto à composição química, o empacotamento das partículas vai depender dos elementos que compõe esta, pois mudanças nos elementos propiciam alterações no arranjo cristalino, como por exemplo, cúbico ou hexagonal⁽³⁰⁾. As mesmas influências podem ser vistas também na maneira como a carga foi obtida, pois o

diferença no diâmetro da partícula pode mudar a maneira como esta será empacotada⁽³⁴⁾. Por exemplo, um menor diâmetro de partícula pode resultar em um empacotamento cúbico; e quando o diâmetro de partícula é alterado este sistema cristalino é trocado, podendo se tornar hexagonal. Esta mudança no empacotamento leva a uma modificação da força de interação entre as partículas da carga devido à modificação do volume livre.

O empacotamento da partícula no compósito depende de vários fatores, como por exemplo a diferença de energia livre entre a carga e a matriz polimérica que pode ser melhor expressa pelas interações entre a carga e a matriz⁽³⁵⁾. Também a proporção relativa de carga no compósito, por exemplo mudanças na proporção de carga provocam alterações morfológicas na matriz.

3.3.1.5. Composição química

Quanto à composição química podemos dividir as cargas de duas maneiras: as que têm interações apolares com a matriz e as que tem interações polares com a matriz. As do primeiro tipo apresentam, fundamentalmente, maior percentual de composição de compostos orgânicos sem a presença ou com pouca presença de grupos polares, como hidroxilas, grupos carbonila, etc. As partículas deste grupo apresentam tendência de se combinar melhor com matrizes apolares como HDPE, PP, entre outras. As do segundo tipo, normalmente são minerais inorgânicos como carbonato de cálcio, mica, talco, etc⁽³⁶⁾. Este tipo de partícula tem preferência de interação com matrizes polares como, por exemplo, poliésteres ou poliálcoois.

3.3.2. Propriedades secundárias

As propriedades secundárias corresponde às propriedades que podem ser consideradas como uma consequência da forma, do tamanho, da distribuição do tamanho e da composição química da partícula.

3.3.2.1. Ótica^(37, 38)

Muitas vezes a presença da carga é um grande problema em propriedades óticas dos compósitos, pois muitas vezes se desejam compósitos transparentes e as cargas geralmente produzem alguma coloração ao compósito. Por exemplo, o carbonato de cálcio dá uma coloração branca ao material; negro de fumo, preto, etc. Também a carga pode influenciar a distribuição de um pigmento adicionado no compósito, alterando a coloração ou a distribuição de cor no compósito final.

Uma partícula pode refletir ou refratar a luz, alterando a cor da matriz ou mesmo interferindo na capacidade de cobertura ou tingimento de um pigmento.

3.3.2.2. Térmica⁽³⁹⁾

Normalmente, as cargas não sofrem problemas de decomposição térmica durante o processo de obtenção do compósito (com exceção para o bicarbonato de sódio, negro de fumo ou outras cargas sensíveis ao calor). O problema geralmente está na matriz (polímero), esta sim pode sofrer problemas de degradação térmica durante o processo de obtenção do compósito. Como por exemplo, reações de oxidação, formação de radicais livres, quebra de cadeias, ou reticulação.

Por isso, não é preciso se preocupar tanto com a estabilidade térmica da carga, pois quando se chega a temperaturas em que comecem a provocar reações de decomposição térmica na carga, a matriz polimérica ou já foi destruída ou já sofreu várias reações térmicas, tendo comprometido seu uso no compósito.

3.3.2.3. Física⁽⁴⁰⁾

As propriedades físicas das cargas dependem fundamentalmente da suas composições químicas e suas interações intermoleculares. Quanto à composição química cargas formadas principalmente por elementos inorgânicos apresentam altos PF, estabilidade térmica e formatos mais variados de suas partículas, quando comparadas com as cargas de composição fundamentalmente orgânica (esferas, fibras, bastões, etc), sendo também as que se podem obter menores diâmetros de partícula nos processos de moagem. Quando a composição da carga é orgânica, esta apresenta menor PF e estabilidade térmica e são as de mais difícil moagem.

Quanto às interações intermoleculares as cargas podem ser divididas em três grupos:

- a) O primeiro grupo, nas cargas nas quais só ocorrem interações apolares, que podem ser representadas pelas cargas orgânicas sem grupos polares (hidroxilas, carbonilas, etc), a interação entre suas partículas é menor e sua dispersão numa matriz compatível é mais fácil.
- b) O segundo grupo, são as cargas nas quais ocorre a presença de grupos polares. Estes aumentam a interação entre as partículas da carga, tornando mais difícil a sua dispersão na matriz. Este grau de interação será proporcional à quantidade de grupos polares, ou de forte interação (por exemplo ligações de hidrogênio) presentes na carga.
- c) O terceiro grupo são as cargas de sais inorgânicos, que possuem forças de interação fortes intramoleculares e fracas forças intermoleculares, tendo por isso grande resistência ao processamento e estabilidade térmica.

3.3.3. Influência das cargas nas propriedades mecânicas⁽⁴¹⁾

As características da carga que podem ter maior influência nas propriedades finais são as químicas: a forma e a dimensão das partículas, a densidade, a regularidade da superfície e a variação dos tamanhos de partículas⁽²⁸⁾. As características químicas vão influenciar na miscibilidade do material à matriz e, desta forma, influenciar na morfologia e no grau de cristalização, conseqüentemente alterando as propriedades mecânicas, físicas e térmicas do compósito produzido⁽⁴²⁾. Como características químicas do polímero, refere-se a massa molar, a polidispersão, a composição química e a taticidade, os quais também influenciam as propriedades mecânicas, físicas e térmicas do compósito.

3.3.3.1. Módulo de young

Predominantemente o principal efeito de uma carga é aumentar a rigidez de um polímero. Neste caso, ocorre um aumento do Módulo de Young, devido a dificuldade da cadeia polimérica em se deformar quando submetido a uma força.

Aqui deve-se ter um cuidado pois esta propriedade é muito influenciada pelo tipo de carga utilizada, pois cargas diferentes produzem respostas diferentes de módulo de young, e mesmo em cargas iguais podem gerar respostas mecânicas antagônicas, devido às diferenças no processamento do material ou nas características da carga. Por exemplo, cargas na forma de fibras reforçam muito o material quando o ensaio de módulo de young é realizado no sentido longitudinal da fibra, mas quando se toma a direção transversal a esta geralmente o módulo de young cai. Este efeito da distribuição das cargas no material pode ser dividido em dois grupos: os que resultam compósitos com distribuição isotrópica da carga na matriz e os que resultam em distribuição anisotrópica da carga.

3.3.3.2. Tensão de ruptura

Para esta propriedade, as cargas podem causar um efeito de tornar o valor da Tensão de ruptura igual ao valor da tensão no ponto de escoamento, pois geralmente quando o material passa pelo ponto no qual é máximo o valor da tensão de escoamento ocorre uma queda significativa de tensão no material que está sendo ensaiado devido a formação de um pescoço no corpo de prova. Este valor de tensão só aumentará quando o pescoço atingir seu valor máximo, ou seja, por todo o comprimento do corpo de prova, a partir daí a tensão volta a subir e pode passar a tensão de ruptura ⁽²⁸⁾.

Como as cargas tendem a fragilizar o compósito, neste não ocorre a formação total do pescoço, pois ele rompe antes disso. Por este motivo, o valor da tensão de ruptura é menor que o valor obtido do ensaio de um corpo de prova formado apenas pela matriz polimérica.

3.3.3.3. Deformação⁽³⁰⁾

Geralmente a adição de cargas à matriz do compósito causa uma redução da deformação deste em relação ao material sem a presença de carga. Este efeito é devido à redução da interação entre as cadeias poliméricas devido a interferência da carga dispersa.

3.3.3.4. Módulo de flexão

Pode-se dizer que, geralmente, o módulo de flexão é reduzido pela introdução de uma carga. Este efeito é proporcional ao volume de carga adicionado em relação à matriz polimérica⁽⁴³⁾.

3.3.3.5. Resistência ao impacto

Tem sido demonstrado que a inclusão de cargas em uma matriz induz a atuação destes materiais como concentradores de tensão. Em matrizes cristalinas, vazios, partículas e fibras atuam como concentradores de tensões, e conseqüentemente levam à diminuição da resistência ao impacto. Fibras são exceções a esta regra, elas tendem a aumentar a resistência ao impacto da matriz quando o teste é realizado no sentido perpendicular às mesmas. Quando o teste é realizado no mesmo sentido das fibras, a resistência ao impacto tem um comportamento similar ao das outras cargas.

Muitas das cargas comumente usadas são rígidas, aumentando o Módulo de Young, reduzindo a capacidade de deformação da estrutura polimérica, aumentando a tendência do material a se tornar quebradiço, e conseqüentemente diminuindo a capacidade de resistência ao impacto.

3.4. CURVAS DE TORQUE

No processamento de polímeros, as propriedades dos mesmos dependem dos parâmetros operacionais (temperatura, pressão, vazão, taxa de cisalhamento, tipo de processamento, refrigeração do corpo de prova, entre outros) e estruturais (massa molar, distribuição de massa molar, composição química, presença de aditivos, etc.). Assim, é recomendável medir propriedades, como a viscosidade, nas condições mais próximas ou similares às condições de processamento. O reômetro de torque é um equipamento que utiliza geometrias mais complexas, porém, que reproduzem, em escala menor, as geometrias dos equipamentos convencionais utilizados industrialmente, como misturadores e extrusoras, permitindo medir inclusive a viscosidade do material.

Quando são feitas medidas em um reômetro de torque, geralmente utilizam-se um dos seguintes sistemas:

- a) Um misturador interno com pás giratórias em miniatura, para estudar, principalmente, as propriedades de mistura dos polímeros;
- b) Uma extrusora de rosca simples em miniatura, com matriz capilar para medir, inclusive, a viscosidade do material.
- c) Uma extrusora de rosca dupla para estudar compósitos e blendas.

Neste reômetro, a amostra é colocada dentro de um dos sistemas descritos anteriormente; uma velocidade (em rotações/min.) predeterminada é imposta ao sistema. O torque necessário para fundir, misturar e homogeneizar a amostra é, então, medido.

A temperatura dentro do sistema também é continuamente monitorada. Gráficos de temperatura dentro da câmara *versus* tempo também são obtidos.

Os gráficos de torque versus tempo de mistura podem dar informações preciosas sobre processos degradativos ocorridos durante o processo de mistura.

O torque é uma medida de força dependente da distância de aplicação desta força. A aplicação de uma força sobre uma massa polimérica fundida força o contato entre as superfícies destas massas e termina por provocar a mistura ou a compatibilização destes polímeros. No entanto, a temperatura necessária para fundir os polímeros aliada à aplicação de torque sobre a massa fundida pode facilitar processos ou reações que degradem os constituintes da mistura por rompimento de cadeias, recombinação ou formação de carbonilas. A diminuição do torque necessário para compatibilizar os componentes indica que a resistência da massa à aplicação desta força também diminuiu. Isto indica que a viscosidade da massa fundida diminuiu com o decréscimo da viscosidade ou do

torque tem-se uma indicação de que houve processo de quebra de cadeias ou degradação polimérica.

3.4.1. Viscosidade⁽⁴⁴⁾

A viscosidade pode ser definida como a propriedade que mede a resistência do polímero a um dado tipo de fluxo, que pode ser cisalhante e permanente, alongacional e permanente ou oscilatório. A elasticidade pode ser entendida como sendo a propriedade que mede o armazenamento de energia do polímero durante fluxo cisalhante e permanente ou oscilatório.

Quando os materiais poliméricos fluem, as cadeias tendem a se desemaranhar à medida que estas sofrem cisalhamento ou alongação. Porém, alguns emaranhados, ou nós temporários entre as macromoléculas, evitam que estas deslizem completamente umas sobre as outras. Assim, quando as forças de cisalhamento ou de alongação são retiradas, as moléculas tendem novamente a se emaranhar, provocando efeitos elásticos que se sobrepõem ao fluxo viscoso devido ao armazenamento de energia⁽⁴⁵⁾.

3.4.1.1. Efeito da temperatura

A viscosidade dos materiais, como de resto todas as propriedades físicas, sofre de forma palpável os efeitos da variação de temperatura⁽⁴⁵⁾. No caso de polímeros fundidos, normalmente a dependência da viscosidade com a temperatura pode ser expressa por uma relação tipo Arrhenius⁽⁴⁶⁾, para fluidos simples, sendo:

$$\eta = a e^{\frac{-b}{T}}$$

em que a e b são constantes, η sendo a viscosidade newtoniana absoluta, e T a temperatura absoluta. A constante b pode ser expressa por:

$$b = \frac{E_a}{R}$$

em que E_a é a energia de ativação de fluxo e R a constante dos gases.

Deste modo, a equação de Arrhenius pode ser descrita por:

$$\eta = a \exp \frac{(E_a)}{(R T)}$$

O fato de conter apenas dois parâmetros a serem determinados (a e E_a) e de produzir excelentes resultados mesmo em elevadas temperaturas, torna esta equação útil, inclusive, para análise dos polímeros fundidos⁽⁴⁶⁾.

3.4.1.2. Efeito da pressão⁽⁴⁵⁾

A pressão tem um forte efeito sobre a viscosidade. A variação da viscosidade com a pressão é um fator importante na reometria e, conseqüentemente, no processamento de polímeros, principalmente na moldagem por injeção. Como a viscosidade depende das distâncias entre as macromoléculas, e como o aumento da pressão diminui esta distância, é esperado que um aumento de pressão aumente a viscosidade.

3.4.1.3. Efeito da massa molar

O massa molar do líquido age de forma importante sobre sua viscosidade. Para líquidos de baixa massa molar a dependência é caracterizada por um aumento linear da viscosidade com o massa molar⁽⁴⁶⁾. Quando o líquido em questão é um polímero, na região de baixa massa molar o comportamento é essencialmente o mesmo, mas as causas são ligeiramente diferentes e a

correlação viscosidade – massa molar nem sempre é facilmente obtida. Nos polímeros coexistem várias moléculas de diferentes tamanhos e formas. Assim, como um polímero pode apresentar várias massas molares diferentes, dependendo da forma como o mesmo é calculado: se considerando o tamanho ou o peso das espécies moleculares, a dificuldade inicial no estabelecimento da dependência será determinar qual a massa molar a ser usada⁽⁴⁵⁾.

3.4.1.4. Efeito do grau de ramificação⁽⁴⁵⁾

Assim como a massa molar, a arquitetura molecular, representada pelo grau de ramificação, tem sido objeto de extensos estudos no que diz respeito à sua influência na viscosidade dos polímeros. Em geral, são verificados os seguintes pontos na reologia de polímeros ramificados:

- o aumento da viscosidade com a massa molar é especialmente lento na medida em que o número de ramos é aumentado;
- embora a viscosidade de polímeros ramificados seja menor do que a de seus isômeros lineares, para um mesmo número de ramos a relação viscosidade–massa molar é mais aguda para os ramificados do que para os lineares;
- a queda da viscosidade com o grau de ramificação sempre ocorre quando os ramos não excedem a um dado comprimento crítico.

O decréscimo da viscosidade com o grau de ramificação está relacionado com a alteração no movimento cooperativo dos segmentos da cadeia. Dependendo da geometria das cadeias, os ramos podem acentuar o movimento cooperativo diminuindo a viscosidade do sistema. Além disto, a possibilidade de ocorrência de pontos de contato entre as cadeias, que são pontos determinantes da viscosidade do polímero, diminui bastante com a ramificação devido à natureza

mais compacta da estrutura do polímero ramificado. Entretanto, alguns pesquisadores afirmam que a ramificação aumenta a viscosidade.

3.5. PROPRIEDADES MECÂNICAS⁽⁴³⁾

As propriedades mecânicas compreendem a totalidade das propriedades que determinam a resposta dos materiais às influências mecânicas externas. São manifestadas pela capacidade desses materiais desenvolverem deformações reversíveis e irreversíveis, e resistirem à fratura, quando submetidos a uma determinada força.

Essas características fundamentais dos materiais são geralmente avaliadas por meio de ensaios, que indicam diversas dependências entre tensão e deformação. Entretanto, esses ensaios são insuficientes para descrever completamente os materiais poliméricos também a nível molecular. Assim, as características moleculares dos polímeros, que se refletem nas suas propriedades mecânicas, podem ser quantificadas através de métodos cujo empirismo é contrabalançado pelo rigor das condições, estabelecidas nas normas técnicas de cada país.

As propriedades mecânicas mais importantes decorrem de processos em que há grandes relaxações moleculares, como relaxação sob tensão, escoamento sob peso constante e histerese. Essas relaxações dependem muito da temperatura, da capacidade de desenvolver deformações reversíveis pronunciadas, que são maiores em elastômeros vulcanizados, e da íntima correlação entre processos mecânicos e químicos, os quais se influenciam mutuamente de modo substancial.

3.5.1. Alongamento na ruptura

O alongamento na ruptura representa o aumento percentual do comprimento da peça sob tração, no momento da ruptura. O método de ensaio

utilizado é avaliado através da carga aplicada ao material por unidade de área, no momento da ruptura⁽⁴³⁾.

3.5.2. Módulo de elasticidade

O módulo de elasticidade é medido pela razão entre a tensão e a deformação, dentro do limite elástico, em que a deformação é totalmente reversível e proporcional à tensão. É chamado também de *Módulo de Young*, e se aplica tanto à tração quanto à compressão, referindo-se à área transversal no início do ensaio.

A recuperação representa o grau em que o material retorna às dimensões originais, após a remoção da força. Depende tanto da intensidade desta força quanto do tempo durante o qual foi aplicada. Pela atuação da força, as macromoléculas tendem a escoar; removida, retornam parcialmente à situação primitiva. Se o material é muito cristalino, é também rígido e resiste mais à deformação; no entanto, sempre há uma perda de dimensão quando se ultrapassa o limite elástico de cada material. Quando o polímero é pouco cristalino, ou está acima da temperatura de transição vítrea, há maior escoamento (“creep”) e as peças sofrem deformação mais pronunciada, até mesmo por escoamento sob a ação de seu próprio peso (“cold flow”) ⁽⁴³⁾. A recuperação é avaliada em percentual do valor da dimensão original.

3.5.3. Deformação mecânica

Os três modos principais pelos quais os sistemas sofrem deformação são tração, cisalhamento e compressão.

Quando uma tensão é exercida sobre um corpo sólido, este tenderá a sofrer uma deformação. A razão entre a tensão aplicada e a deformação

ocorrida define o módulo do material. Assim, quanto maior for o módulo do material maior será sua resistência à deformação⁽⁴⁷⁾.

Quando um material é estirado, a área da seção reta varia, assim como seu comprimento. A razão de Poisson (ν) é a constante que relaciona essas mudanças nas dimensões do corpo de prova durante a deformação. Assim, a razão de Poisson pode ser escrita como:

$$\nu = \frac{\text{variação na largura por unidade de largura}}{\text{variação de comprimento por unidade de comprimento}} = \frac{\Delta A/A}{\Delta C/C}$$

É importante observar que uma força é aplicada ao material, mas o valor de módulo, que é característico de cada material, é calculado com base no valor da tensão aplicada (isto é, força por unidade de área da seção transversal). O valor de módulo é característico de um dado material⁽⁴⁸⁾. Se prepararmos dois corpos de prova de um mesmo material polimérico no formato de filme, sendo um deles muito fino e o outro muito grosso, obviamente a força necessária para provocar a mesma intensidade de deformação nesses dois corpos de prova será diferente. Se a força aplicada for diferente, os valores de módulo calculados diretamente com essas forças também serão diferentes. Isto é, o módulo do material estaria variando em função das dimensões da amostra e não seria uma característica própria daquele material polimérico. A fim de eliminar os efeitos das dimensões do corpo de prova, o módulo do material é calculado com base na tensão aplicada: para uma mesma tensão, quanto menores forem as dimensões do corpo de prova, menor será a força necessária para deformá-lo.

3.5.4. Análise termodinâmico – mecânica (DMTA)

A análise de DMTA é capaz de fornecer informações a respeito do comportamento viscoelástico do sistema, desmembrando o módulo em duas

componentes: a contribuição elástica e a viscosa as quais são representadas da seguinte maneira⁽⁴⁸⁾:

Como a deformação aplicada é $\gamma = \gamma_0 \text{sen}(\omega t)$, então

$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} = \omega\gamma_0 \cos(\omega t)$$

e a tensão resposta é

$$\sigma = \eta\omega\gamma_0 \cos(\omega t)$$

A equação da tensão resposta pode ser desenvolvida, aplicando-se a regra de $\text{sen}(A + B) = \text{sen}A.\cos B + \text{sen}B.\cos A$ e obtém-se, então,

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

Esta última equação mostra que a tensão resposta pode ser resolvida em duas componentes:

- $\sigma_0 \text{sen}(\omega t)\cos\delta$ - que é a componente em fase com a deformação e está relacionada à energia elástica armazenada;
- $\sigma_0 \cos(\omega t)\text{sen}\delta$ - que é a componente 90° fora de fase com a deformação e está relacionada à energia viscosa dissipada.

Dividindo-se cada uma dessas componentes da tensão resposta pela deformação senoidal aplicada, obtém-se duas componentes em termos de módulo,

$$E' = \frac{\sigma_0 \sin(\omega t)}{\gamma_0 \sin(\omega t)} \cos \delta$$

e

$$E'' = \frac{\sigma_0 \cos(\omega t)}{\gamma_0 \sin(\omega t)} \sin \delta$$

O módulo oriundo da componente da tensão resposta em fase com a deformação, E' , é denominado módulo de armazenamento. E o módulo oriundo da componente de tensão resposta 90° fora de fase com a deformação, E'' , é denominado módulo de perda. Assim, um material viscoelástico será caracterizado por dois valores de módulo, o E' e o E'' ^(49, 50).

A razão entre os valores de módulo de perda, E'' , e módulo de armazenamento, E' , define uma grandeza denominada tangente de perda, $\tan \delta$, isto é,⁽⁴⁸⁾

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \longrightarrow \text{tangente de perda} \quad (1)$$

Em outras palavras, a tangente de perda, também denominada *fricção interna* ou *amortecimento*, é a razão entre a energia dissipada por ciclo e a energia potencial máxima armazenada durante o ciclo. Esta relação é muito útil na caracterização de sistemas poliméricos. Assim, materiais mais rígidos irão apresentar valores de $\tan \delta$ menores e, do mesmo modo, materiais mais flexíveis irão apresentar valores de $\tan \delta$ maiores⁽⁴³⁾.

As três grandezas definidas acima são, em geral, dadas em função da temperatura ou da frequência em um ensaio de DMTA. Pode-se obter, em um mesmo gráfico, as curvas E' , E'' e $\tan \delta$ ^(49, 50).

As transições que ocorrem no material polimérico são detectadas por meio de:

- descontinuidade na curva de $\text{Log } E'$ versus temperatura;
- pico na curva de $\text{Log } E''$ versus temperatura;
- pico na curva de $\tan \delta$ versus temperatura.

Os métodos dinâmico-mecânicos são muito sensíveis às transformações (ou movimentos) que ocorrem em nível molecular, sendo capazes de detectar não só movimentos significativos, como é o caso da T_g , como também movimentos mais discretos conhecidos como relaxações secundárias.

As transições que ocorrem nas moléculas podem ser divididas em transições que ocorrem na fase amorfa e transições que ocorrem na fase cristalina. As relaxações secundárias que ocorrem abaixo da T_g podem ter origem no movimento molecular de grupos ou parte de grupos laterais. O tipo de movimento que a molécula irá apresentar dependerá de sua estrutura química.

3.6. ADIÇÃO DE XR EM POLIETILENO LINEAR DE ALTA DENSIDADE

No primeiro trabalho⁽¹³⁾ do grupo usando XR em polímeros, foi estudado o efeito desta carga em mistura com o polietileno de alta densidade. Neste trabalho foi avaliada a ação do XR em comparação com a ação do carbonato de cálcio. Foi observado durante o processamento dos compósitos HDPE/ CaCO_3 e HDPE/XR (10 μm), que o compósito com a carga CaCO_3 mostrou uma tendência a aumentar o torque com o aumento da concentração da carga. A

introdução de CaCO_3 no HDPE induziu a uma certa dificuldade no escoamento do compósito, e este comportamento afetou a viscosidade (torque) de uma maneira proporcional. Pode-se dizer que o aumento do teor de CaCO_3 no compósito adicionado ao HDPE causou um aumento na viscosidade como observado por Petraru et al⁽²¹⁾.

Quando o XR foi adicionado ao HDPE, não foi observado o mesmo efeito ocasionado pelo CaCO_3 . A explicação para um efeito diferente quando comparado ao carbonato de cálcio, é que o coque residual no XR pode atuar como um plastificante, evitando o aumento da viscosidade (torque). Semelhante comportamento sugere que parte do material orgânico existente no xisto retornado está disponível na superfície da fase inorgânica, reduzindo o cisalhamento entre as fases do XR e do HDPE, levando a uma redução da viscosidade (torque).

As propriedades mecânicas dos compósitos HDPE/XR em função da carga foi analisada neste trabalho, e na Tabela I são mostrados os resultados das propriedades mecânicas dos compósitos analisados.

É possível observar na Tabela I que o XR não tem efeito reforçante, mas que pode ser usado como carga em concentrações baixas. Na interface polímero/XR existe a presença de fortes forças, os quais permitem uma boa interação entre o polímero e a carga. Suwanprateeb e colaboradores⁽²²⁾ estudaram o comportamento de compósitos PE/ CaCO_3 a uma taxa de deformação de 2,0 mm/min, usando uma concentração de carbonato de cálcio de até 0,40 (m/m). Eles noticiaram que o aumento da taxa de deformação aumenta a tensão no ponto de escoamento, e o aumento do volume de fricção resulta num decréscimo no grau de dependência entre a tensão e deformação no ponto de escoamento com a taxa de deformação usada.

Tabela 1⁽²³⁾: Propriedades mecânicas dos compósitos HDPE/XR⁽¹³⁾.

HDPE (%)	XR (% - μm)	Tensão no ponto de escoamento (MPa)	Deformação no ponto de escoamento (%)	Tensão de ruptura (MPa)	Deformação no ponto de ruptura (%)
100		223 \pm 12	13 \pm 2	166 \pm 19	393 \pm 128
99	01 - 125	221 \pm 9	12 \pm 2	150 \pm 18	127 \pm 75
95	05 - 125	218 \pm 10	11 \pm 1	162 \pm 12	152 \pm 86
90	10 - 125	232 \pm 17	10 \pm 1	----	----
80	20 - 125	223 \pm 18	11 \pm 2	----	----
99	01 - 83	218 \pm 15	13 \pm 3	150 \pm 21	118 \pm 94
95	05 - 83	228 \pm 12	12 \pm 2	155 \pm 10	171 \pm 151
90	10 - 83	222 \pm 17	13 \pm 1	133 \pm 17	102 \pm 87
80	20 - 83	206 \pm 56	9 \pm 4	---	---
99	01 - 10	224 \pm 14	11 \pm 1	138 \pm 16	72 \pm 43
95	05 - 10	223 \pm 17	11 \pm 1	----	----
90	10 - 10	217 \pm 13	13 \pm 1	-----	----

Com a adição do XR com tamanhos de partículas de 125 μm , 83 μm and 10 μm no HDPE, a tensão e a deformação no ponto de escoamento tiveram o mesmo comportamento em qualquer concentração de XR utilizado (estes mesmos valores foram obtidos para os compósitos HDPE/CaCO₃). Este comportamento mostra a possibilidade de substituição do CaCO₃ pelo XR em preparação de compósitos em que se utiliza o carbonato de cálcio como carga.

Quando a concentração de XR (10% m/m) tendo um tamanho de partícula de 120 μm , foi usado, a tensão e deformação no ponto de ruptura desapareceram, com a ruptura do material se dando na região de escoamento. Mas quando o tamanho de partícula no compósito foi de 83 μm , mesmo usando uma concentração de 10% (m/m), a amostra mostrou os quatro parâmetros de

propriedades mecânicas analisados. Quando XR com tamanho de partícula de 10 μm foi utilizado, observou-se que o limite para o desaparecimento para tensão e deformação no ponto de ruptura foi de 5% (m/m).

Em contraste com o que foi observado para o CaCO_3 , quando se adicionou XR como carga, a dependência da propriedade mecânica com o tamanho de partícula não foi observada. Pode-se apenas observar que a tensão e deformação no ponto de ruptura depende do diâmetro da partícula utilizada. Este comportamento deve estar ligado à perda da capacidade das cadeias do polímero em se organizar. Este comportamento está intimamente ligado a existência de interação entre o polímero e o XR. Tal interação está associada a existência de um resíduo orgânico ligado a fase inorgânica.

A análise morfológica das misturas HDPE/XR mostrou que uma grande compatibilidade entre as duas fases está ocorrendo. Um ponto que deixa dúvida é determinar o tamanho da partícula envolvida pelo polímero. É possível afirmar que a partícula no interior do polímero era menor do que a partícula que foi utilizada no processamento, indicando que o xisto foi fracionado no momento do processamento na câmara de mistura.

3.7. ADIÇÃO DE XR EM POLI(ETILENO-CO-ACETATO DE VINILA)⁽¹⁾

As Figuras 2 e 3 mostram os gráficos de torque durante o processamento do EVA-8/XR e EVA-18/XR, apresentando o XR em diferentes tamanhos de partícula. Pode-se observar que a curva de torque apresenta uma tendência ao aumento do torque com o aumento do tamanho da partícula utilizada.

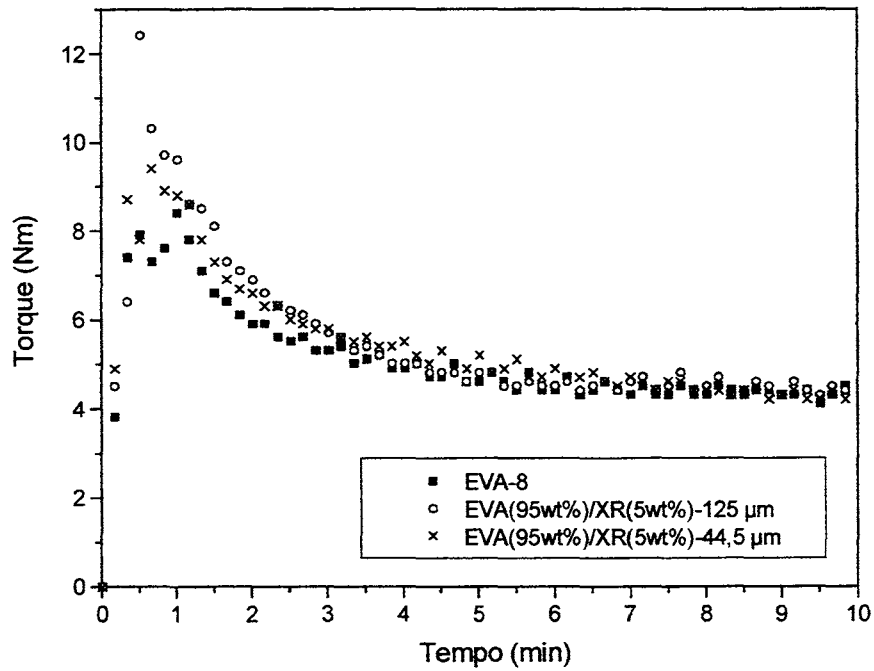


Figura 2: Torque versus tempo da mistura EVA-8/XR.

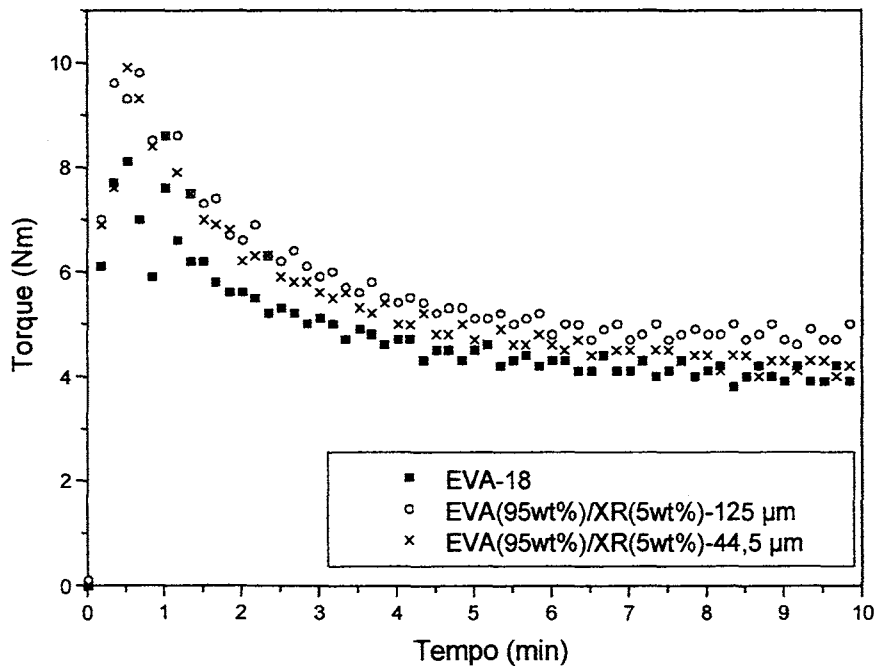


Figura 3: Torque versus tempo de mistura de EVA-18/XR.

As propriedades mecânicas analisadas mostraram que a tensão de ruptura das misturas EVA-8/XR e EVA-18/XR eram menores do que os valores mostrados pelo polímero de partida. Em ambos os casos as misturas com até 30% (m/m) mostraram que a Tensão de ruptura era 40% menor do que os polímeros de partida. Com respeito a deformação no ponto de ruptura, as misturas EVA-8/XR rapidamente colapsaram sobre o teste, enquanto as misturas EVA-18/XR permaneceram apresentando deformação plástica mesmo sobre alta concentração de XR. Considerando misturas apresentando 1% (m/m) de XR, foi observado um efeito reforçante quando o tamanho de partícula era de 53,3 e 44,5 μm ⁽¹⁾.

A partir dos resultados das propriedades mecânicas, os autores relataram que três fatores podem estar relacionados com as propriedades mecânicas e o XR, que são:

a) Tamanho de partícula do XR: quanto menor a partícula usada, melhor é a propriedade mecânica dos compósitos, se comparado com o polímero puro. Este comportamento pode ser explicado pela melhor dispersão da partícula na matriz polimérica.

b) Concentração do XR usado no compósito: a quantidade de XR ou qualquer outra carga é importante para o desempenho da propriedade mecânica do compósito. O aumento do conteúdo de carga tende a induzir uma piora nas propriedades mecânicas, principalmente quando a interface entre a matriz polimérica e a carga apresenta uma interação fraca.

c) A polaridade do polímero: um aumento na polaridade do EVA (conteúdo de acetato de vinila), melhora as propriedades mecânicas dos compósitos.

Os resultados de propriedades mecânicas foram rearranjados para produzir um fatorial como mostrado na figura 4, o qual permitiu calcular os efeitos

do teor de AV (mol%), concentração de XR e tamanho de partícula do XR utilizado no compósito, em relação a tensão e deformação no ponto de ruptura.

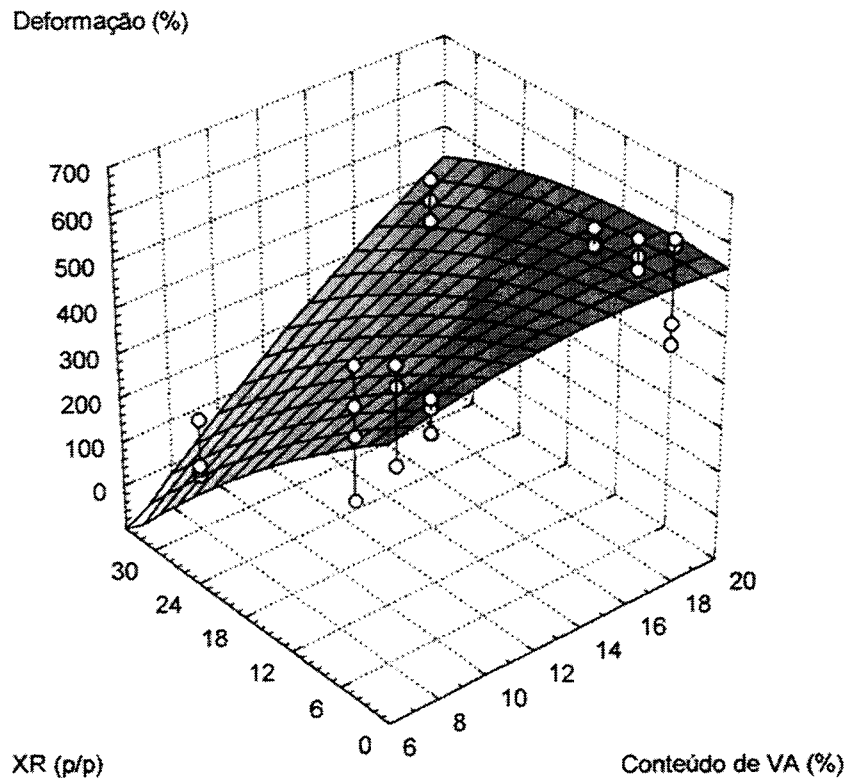


Figura 4: Curva de tensão e deformação no ponto de ruptura em função do XR e do conteúdo de acetato de vinila no EVA.

As análises fatoriais sugeriram que:

1) Um aumento na concentração de acetato de vinila no EVA aumenta a tensão e a deformação no ponto de ruptura em todos os casos.

2) Um aumento do conteúdo de XR induz a um decréscimo na Tensão de ruptura e na deformação no ponto de ruptura, como esperado, mas este efeito é pronunciado quando o teor de XR é maior do que 10% (m/m).

3) O decréscimo no tamanho da partícula utilizada, mostra um aumento na tensão e deformação no ponto de ruptura dos compósitos.

4) Quando o teor de acetato de vinila no EVA e o conteúdo de XR no compósito aumenta simultaneamente (8 mol% para 18 mol% e 1% m/m para 5% m/m) a deformação no ponto de ruptura diminui cerca de 39%. De outra forma, quando o teor de acetato de vinila varia de 8 mol% para 18 mol% e o teor de XR de 10 % (m/m) para 30% (m/m), a deformação no ponto de ruptura aumenta cerca de 114%. A este comportamento os autores comentaram que as interações químicas entre a carga e o polímero são capazes de promover um aumento na deformação no ponto de ruptura. A interação entre as unidades de acetato e o XR afeta o comportamento mecânico de deformação no ponto de ruptura sem, contudo, induzir uma melhora na tensão de ruptura.

Estes resultados sugerem que o coque orgânico na superfície do XR está pronto para promover uma melhor interação entre a partícula e o polímero. Semelhante coque pode contribuir para desenvolver uma melhor interação entre o EVA e a carga. O mecanismo para explicar este efeito pode ser dito da seguinte forma: uma melhora do espalhamento da carga na matriz polimérica, devido as interações químicas entre os dois sistemas, em detrimento do efeito plastificante observado no compósito HDPE/XR. Este efeito é devido à presença do coque fixado na matriz mineral no momento da pirólise.

Baseados nestes resultados, resolveu-se verificar o efeito do aumento da polaridade do polímero no XR. Para isso foi usado o poli(etileno-co-álcool vinílico) (EVAL) em compósitos com XR. O EVAL foi obtido através de processo de hidrólise do EVA contendo 8 mol% e 18 mol% de acetato de vinila, gerando EVAL com 8 mol% e 18 mol% de álcool vinílico, como descrito anteriormente.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. REAGENTES

Neste trabalho foram utilizados dois tipos de EVA, com 8 mol% e 18 mol% de acetato de vinila (AV) na sua composição, ambos fornecidos pela Petroquímica Triunfo. Os demais reagentes foram fornecidos pela Merck.

4.2. OBTENÇÃO DOS POLÍMEROS MODIFICADOS

A hidrólise do EVA (com 8 mol% e 18 mol% de acetato de vinila) foi realizada através da solubilização de 100g do respectivo EVA em 1 litro de tolueno P.A.. A reação foi realizada sob nitrogênio. Após chegar à temperatura de refluxo, foi adicionado 100 mL de uma solução alcóolica de NaOH com concentração de 10% (m/v). A reação foi mantida sob refluxo por 5 horas, com posterior neutralização da reação com 100 mL de ácido clorídrico com concentração de 10% (v/v). Após a neutralização a reação foi mantida por mais 30 min. Decorrido este tempo, o polímero obtido foi precipitado em etanol comercial, filtrado e lavado com etanol comercial. Os produtos hidrolizados foram designados como EVAL-8 e EVAL-18, provenientes da hidrólise do EVA com 8 mol% de acetato de vinila e EVA com 18 mol% de acetato de vinila, respectivamente⁽⁵¹⁾.

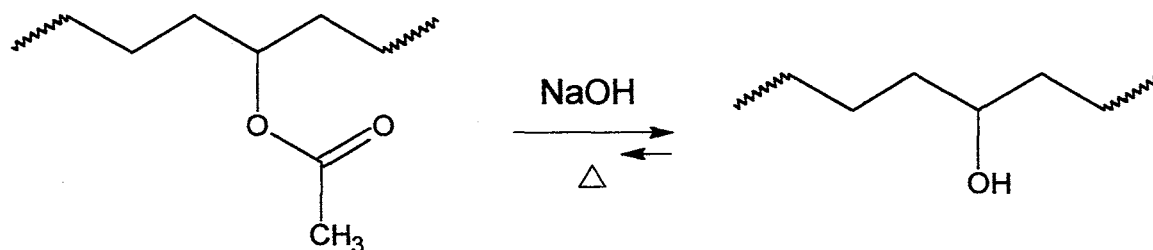


Figura 5: Reação de hidrólise do Poli(etileno-co-acetato de vinila) para obtenção do Poli(etileno-co-álcool vinílico).

4.3. OBTENÇÃO DO XISTO RETORTADO E XISTO RETORTADO QUEIMADO

O XR foi enviado pela Petrobrás, moído, mas não classificado. Portanto, foi adotado um sistema de peneiras baseadas na norma ASTM para classificar a granulometria do xisto retortado. Esta classificação envolveu as granulometrias nas seguintes faixas:

- menor do que 44,5 μm ;
- entre 44,5 e 53,3 μm ;
- entre 53,3 e 88,9 μm ;
- entre 88,9 e 125 μm

O xisto retortado queimado foi obtido através da queima do xisto já classificado em mufla à 500°C por 3 horas na presença de oxigênio.

4.4. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

A espectroscopia de infravermelho não é somente usada para a caracterização ou reconhecimento do EVA, mas também pode se obter informações a mais sobre a sua estrutura, como o percentual de acetato de vinila⁽⁵²⁾ ou ainda a ordem de distribuição destes mesmos grupos⁽¹⁶⁾. A análise de infravermelho foi também utilizada para comprovar a eficácia da reação de hidrólise do EVA.

Os espectros FTIR foram obtidos utilizando-se o equipamento Bomem MB-series da Hartmam & Braum. Para todas as análises as amostras foram obtidas na forma de filme, através do prensagem e a espessura destes ficou entre 0,25 a 0,35 mm, espessura esta definida pelo processo de prensagem.

4.5. PREPARAÇÃO DOS COMPÓSITOS

As misturas EVAL/XR e EVAL/XRQ foram obtidas em câmara de mistura do equipamento Haake Rheomix 600 a 160°C. A velocidade dos rotores foi fixada em 20 rpm e a mistura foi conduzida por um tempo de 10 minutos.

Variou-se nos compósitos o tamanho de partícula de XR e XRQ e sua concentração. No EVAL a variação foi correspondente ao teor de álcool vinílico presente no polímero (8 ou 18 mol%).

4.6. PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA PARA OS ENSAIOS

As misturas foram moldadas por compressão a 160°C, 1 minuto na pressão de 300 lbs. força e 15 minutos na pressão de 5 ton. força, em uma Prensa Caver modelo Monarch para obtenção dos corpos de prova para testes de tensão *versus* deformação e análise dinâmico mecânica (DMTA). As espessuras do corpos de prova obtidos variaram entre 0,20 e 0,81 mm .

4.6.1. Tensão *versus* deformação

As propriedades de tensão *versus* deformação foram medidas em temperatura ambiente de acordo com a norma ASTM D 882 - 83, utilizando uma Máquina de Ensaio EMIC DL 10000, com célula de carga Trd 21 (500 N). Nestes ensaios foram utilizados corpos de prova obtidos a partir dos filmes prensados, com dimensões de:

- 80 mm de comprimento,
- 10 mm de largura e
- a espessura resultou do processo de prensagem, e seu valor foi atribuído à média de três medidas ao longo do corpo de prova.

Para obter uma melhor reprodutividade dos resultados deste ensaio, foram utilizados cinco corpos de prova para cada compósito obtido neste trabalho .

4.6.2. Microscopias eletrônicas

As microscopias eletrônicas de varredura foram realizadas em superfície de fratura, sendo que as amostras sofreram fratura criogênica, ou seja, as amostras ficaram mergulhadas em nitrogênio líquido por um período de tempo, aproximadamente 20 minutos, para que garantisse que o compósito ficasse com a sua temperatura abaixo da Tg, permitindo então a quebra. A seção transversal (quebra) foi utilizada para análise, na tentativa de visualizar as partículas de Xisto Retornado dentro da matriz polimérica (EVAL). Foi realizada a metalização das amostras com ouro para este ensaio. As análises foram realizadas em Microscópio Eletrônico de Varredura JEOL, modelo JSM 5800, com tensão de aceleração de 20Kv.

4.6.3. Análise termodinâmico – mecânica (DMTA)

As análises de DMTA foram executadas em um aparelho Polymer Laboratories Dynamic Mechanical Thermal Analyser MK II, no modo elástico. As medidas foram realizadas a 1 Hz. A temperatura variou desde -80°C até 180°C , e a taxa de aquecimento utilizada foi de $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Os corpos de prova utilizados neste experimento tinham as seguintes dimensões 10 mm de largura, 20 mm de altura e entre 0,20 à 0,81 mm de espessura, espessura esta determinada pelo processo de prensagem. As condições de análise foram idênticas para todas as amostras.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. AVALIAÇÃO DOS ESPECTROS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Na Tabela II, a seguir, são mostradas as principais bandas⁽⁵⁴⁾ registradas no espectro de infravermelho para amostras de EVA e seus derivados. Algumas destas bandas podem não ser visualizados devido à preparação da amostra ou ao tipo de EVA ou derivado deste, que se está analisando, ou ainda devido à baixa resolução do aparelho⁽⁵³⁾.

Tabela II⁽²³⁾: Bandas mais importantes para identificação de copolímeros de EVA com 8 mol% e 18 mol%.

Número de Onda (cm⁻¹)	Banda Característica
3430-3470	harmônica de deformação axial C=O
2910	deformação axial CH ₂
2840	deformação axial CH ₂
1735-1750	deformação axial C=O
1455-1470	deformação angular CH ₂
1140-1190	deformação axial C-O
720	deformação angular assimétrica CH ₂

Também foi usada a espectroscopia de infravermelho para caracterizar o poli(etileno-co-álcool vinílico), que foi o produto obtido na reação de hidrólise do EVA. A Tabela III, a seguir, mostra as principais bandas registradas para o EVAL.

Tabela III⁽²³⁾: Bandas mais importantes para identificação do EVAL com 8 mol% e 18 mol%.

Número de Onda (cm⁻¹)	Banda Característica
3350-3390	deformação axial OH
2910	deformação axial CH ₂
2840	deformação axial CH ₂
1455-1470	deformação angular CH ₂
1060-1070	deformação axial C–O
720	deformação angular assimétrica CH ₂

5.1.1. Identificação do EVAL Sintetizado

A reação de hidrólise do EVA foi confirmada pelo uso da espectroscopia na região do infravermelho. Nesta etapa do trabalho, a hidrólise do EVA foi confirmada pelo desaparecimento das bandas referentes à deformação axial da carbonila em 1735-1750 cm⁻¹, deformação axial do conjunto -C(=O)-O em 1240cm⁻¹, nos EVA-8 e EVA-18, e com o surgimento de uma banda de hidroxila na região 3350-3390 cm⁻¹. A banda em 1240 cm⁻¹ referente à deformação axial do conjunto -C(=O)-O pode ser mais intensa que a banda de carbonila^(53, 54). É possível confirmar com esta análise que a reação foi praticamente total e o produto obtido foi o EVAL, poli(etileno-co-álcool vinílico). Na Figura 6 podemos observar os espectros de infravermelho do EVA-8 e do EVAL-8, confirmando-se o processo de hidrólise quase total do polímero.

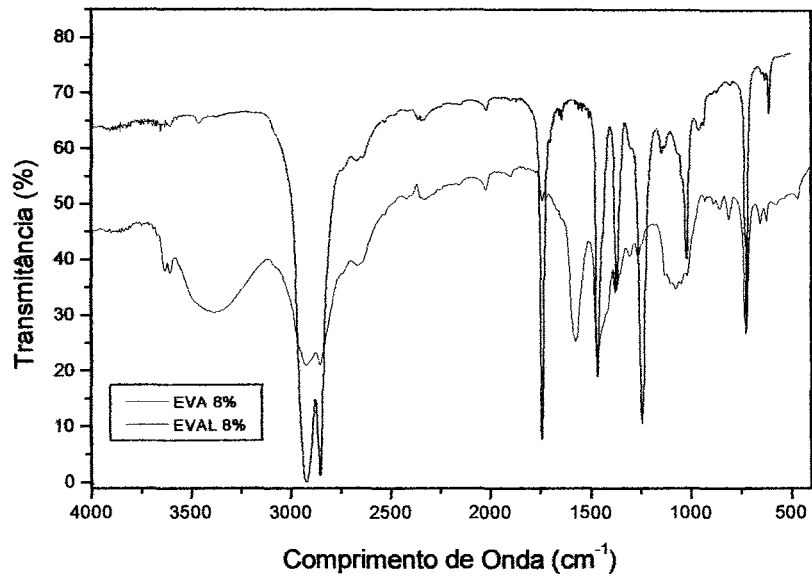


Figura 6: Espectros de infravermelho do EVA-8 e EVAL-8.

Na Figura 7 pode ser observado os espectros de infravermelho do EVA-18 e do EVAL-18 %. Confirmando-se desta forma que o EVA foi quase completamente hidrolisado.

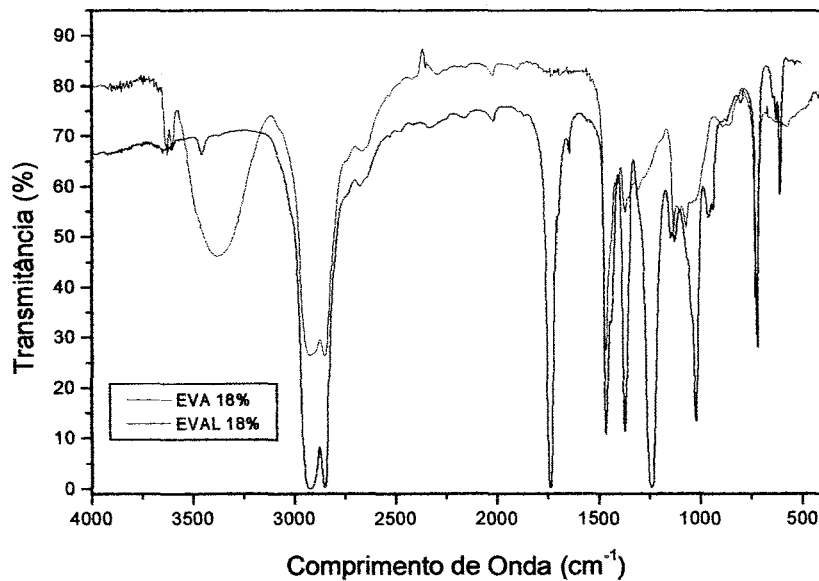


Figura 7: Espectros de infravermelho do EVA-18 e EVAL-18.

5.2. COMPÓSITOS UTILIZANDO XISTO RETORTADO

5.2.1. Avaliação das curvas de torque

Os compósitos foram preparados em câmara de mistura como descrito na parte experimental. Os gráficos de torque *versus* tempo de mistura podem dar informações preciosas sobre processos degradativos (envolvendo decomposição ou reticulação do polímero) ocorridos durante o processo de mistura.

A aplicação de uma força sobre uma massa polimérica fundida, misturada a uma carga, força o contato entre as superfícies destas massas e provoca a mistura ou compatibilização, formando o compósito. No entanto, a temperatura necessária para fundir o polímero, aliada à aplicação do torque sobre a massa fundida pode facilitar processos ou reações que degradem o material polimérico, através do rompimento das cadeias, ou ainda reações de reticulação, com a perda de uma molécula de água, ocorrendo a formação de uma dupla ligação e posterior reticulação do material. No caso dos compósitos com EVAL, pode haver a ocorrência deste tipo de reação, a ligação dupla formada fica susceptível a uma posterior reação de reticulação. O grau de ocorrência deste tipo de reação vai depender das condições utilizadas no processamento. É possível ter uma idéia de como estas condições influenciam na formação do compósito; quanto maior a temperatura e/ou maior cisalhamento, maior será a ocorrência das reações de formação de duplas ligações (perda de moléculas de água) e, como consequência, um maior número de ligações duplas disponíveis provocam um aumento no volume das reações de reticulação. Este tipo de reação se ocorrer, provocará um aumento no torque, no momento de preparo do compósito. Portanto, para se obter as melhores condições de obtenção do compósito, deve-se levar em conta que as condições utilizadas devem ser moderadas, ou seja, usar temperaturas e taxas de cisalhamento que permitam a obtenção do compósito com a ocorrência de um mínimo de reações secundárias.

As Figuras 8, 9, 10 e 11 mostram as curvas de torque obtidas durante as misturas no equipamento Haake para os compósitos EVAL-8/XR (95/05), EVAL-8/XR (99/01), EVAL-18/XR (95/05) e EVAL-18/XR (99/01), sendo o XR com tamanho de 125; 88,9; 53,3 e 44,5 μm .

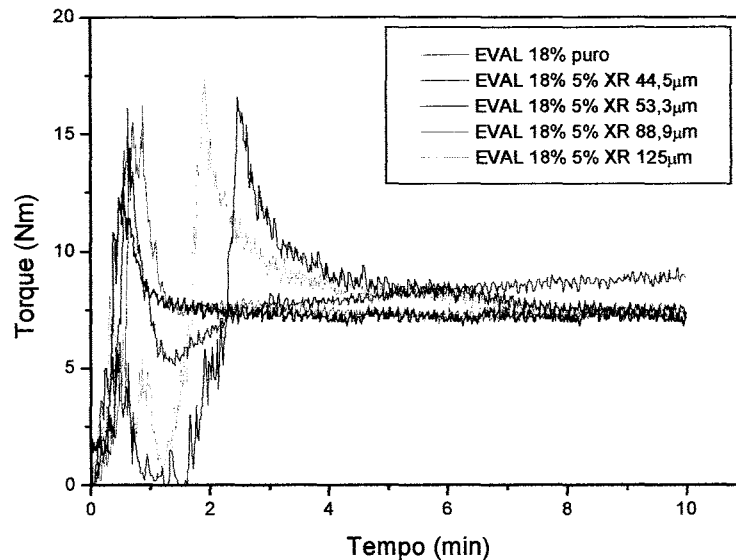


Figura 8: Curvas de torque para os compósitos EVAL-18/XR (95/05) tendo tamanho de partícula de 125; 88,9; 53,3 e 44,5 μm .

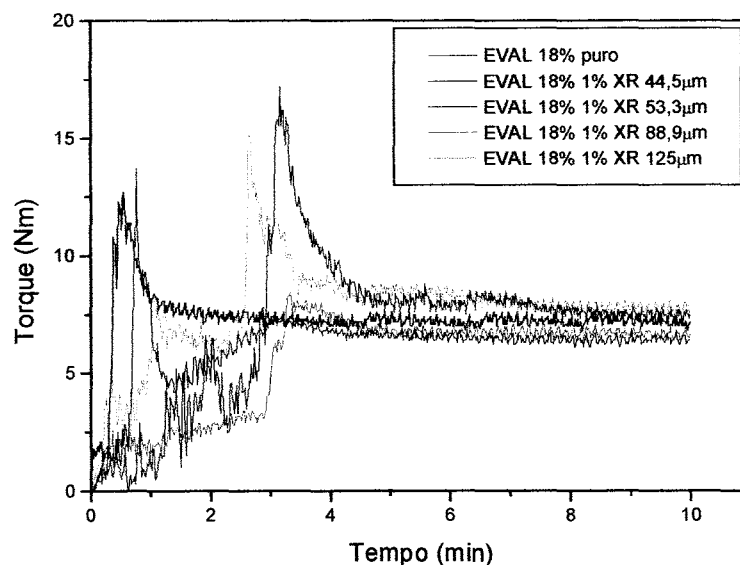


Figura 9: Curvas de torque para os compósitos EVAL-18/XR (99/01) tendo tamanho de partícula de 125, 88,9; 53,3 e 44,5 μm .

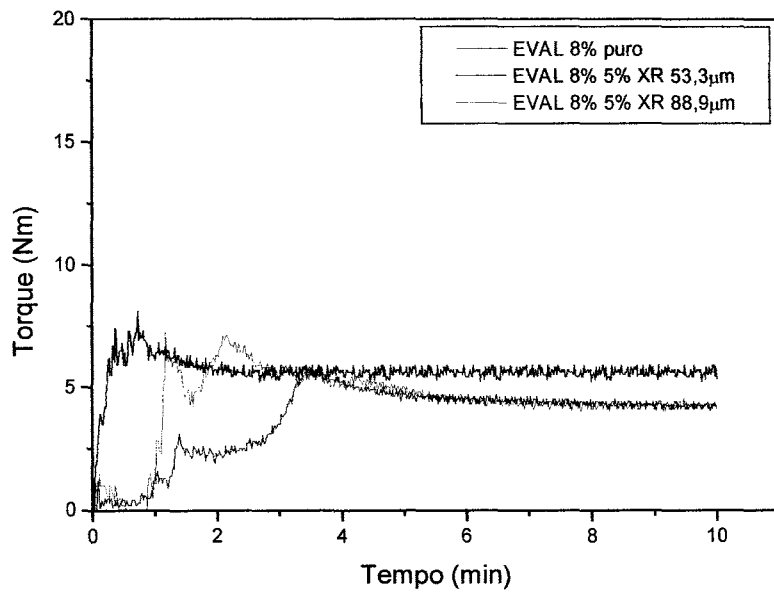


Figura 10: Curvas de torque para os compósitos EVAL-8/XR (95/05) tendo tamanho de partícula de 88,9 e 53,3 µm.

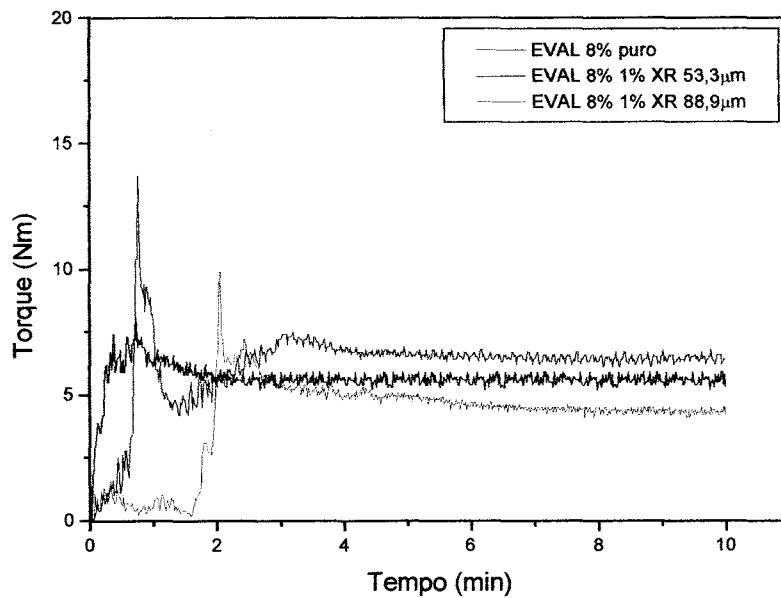


Figura 11: Curvas de torque para os compósitos EVAL-8/XR (99/01) tendo tamanho de partícula de 88,9 e 53,3 µm.

O primeiro pico da curva torque *versus* tempo em todas as figuras apresentadas, mostra o torque necessário para a compactação ou carregamento do material que se encontra no estado sólido; podemos observar que após esse pico aparece um vale, que representa o torque necessário para comprimir e misturar o material. O segundo pico representa o torque necessário para fundir o polímero, no qual a altura desse pico indica a quantidade de energia ou torque necessário para fundir o material. O tempo necessário para atingir esse pico também é importante, pois quanto maior esse tempo maior será o tempo de residência necessário do polímero dentro da extrusora ou da injetora.

Podemos observar nas curvas de torque *versus* tempo que, após a fusão, o polímero ou a mistura tende a se homogeneizar; o torque, então, estabiliza-se. Teoricamente, esta seria a resistência ao fluxo (ou viscosidade) de trabalho do material, ou seja, o ponto no qual ele deve estar fluido o suficiente para poder ser moldado ou processado. Após a ocorrência dessas transições é possível verificar se o material sofreu processo de degradação ou reticulação da seguinte forma:

- a) uma queda no torque pode caracterizar degradação do material;
- b) um aumento no torque pode caracterizar formação de ligações cruzadas.

É possível observar nos gráficos de torque *versus* tempo das misturas que não houve variação no torque no momento do processamento; descartando, deste modo, a ocorrência de processos degradativos ou de reticulação durante a obtenção dos compósitos, indicando que as condições estabelecidas são adequadas para a preparação dos compósitos.

5.2.2. Avaliação das propriedades mecânicas dos compósitos obtidos

Quando uma tensão é exercida sobre um corpo sólido, este tenderá a sofrer uma deformação. A razão entre a tensão aplicada e a deformação

ocorrida define o módulo do material. Assim, quanto maior for o módulo do material, maior será sua resistência à deformação⁽⁴⁸⁾.

É importante observar que uma força é aplicada ao material, mas o valor de módulo, que é característico de cada material, é calculado com base no valor da tensão aplicada (isto é, força por unidade de área da seção transversal).

A Tabela IV mostra os resultados de tensão *versus* deformação para os compósitos EVAL-8/XR (99/01) e (95/05) com diferentes tamanhos de partículas.

Tabela IV⁽²³⁾: Resultados das análises de tensão *versus* deformação para os compósitos EVAL-8/XR.

	Tensão de Ruptura (MPa)	Alongamento na Ruptura (%)	Módulo de Young (MPa)
EVAL 8 (puro)	5,6 ± 0,9	26 ± 14	219 ± 49
EVAL8 (1 % - 44,5 µm)	7,6 ± 0,6	38 ± 10	330 ± 35
EVAL8 (1 % - 53,3 µm)	9,9 ± 0,8	23 ± 2	306 ± 37
EVAL8 (1 % - 88,9 µm)	8,8 ± 0,7	22 ± 5	357 ± 52
EVAL 8 (1 % - 125 µm)	7,5 ± 0,9	26 ± 10	337 ± 36
EVAL8 (5 % - 44,5 µm)	6,2 ± 0,5	37 ± 10	248 ± 30
EVAL8 (5 % - 53,3 µm)	8,2 ± 0,4	11 ± 1	291 ± 22
EVAL8 (5 % - 88,9 µm)	8,4 ± 0,3	11 ± 2	299 ± 18
EVAL8 (5 % - 125 µm)	7 ± 0,4	18 ± 6	279 ± 22

Nos compósitos EVAL-8/XR contendo 1 % de xisto retornado, podemos constatar que a tensão de ruptura e módulo de young são melhores quando comparados aos resultados do polímero puro. Este comportamento mostra uma interação favorável entre a carga e o polímero. A deformação no

ponto de ruptura não pode ser comparada, devido ao alto desvio padrão dos resultados, porém podemos ao menos dizer que esta propriedade não mostrou perda aparente nos resultados quando comparados aos resultados obtidos com o polímero puro.

Quando aumentamos o percentual de XR nos compósitos (5 % m/m), a Tensão de ruptura mostra o mesmo comportamento, porém podemos dizer que o Módulo de Young tem um pequeno aumento em relação ao polímero puro.

A Tabela V mostra os resultados de tensão *versus* deformação para os compósitos EVAL-18/XR (99/01) e (95/05) com diferentes tamanhos de partículas.

Tabela V⁽²³⁾: Resultados das análises de tensão *versus* deformação para os compósitos EVAL-18/XR.

	Tensão de ruptura (MPa)	Alongamento na Ruptura (%)	Módulo de Young (MPa)
EVAL18% (puro)	8,7 ± 1,7	34 ± 15	373 ± 41
EVAL18 (1 % - 44,5 μm)	9,7 ± 1,1	34 ± 8	527 ± 47
EVAL18 (1 % - 53,3 μm)	10 ± 0,1	31 ± 4	274 ± 85
EVAL18 (1 % - 88,9 μm)	9,8 ± 0,6	17 ± 3	348 ± 98
EVAL18 (1 % - 125 μm)	8,8 ± 1,6	28 ± 11	449 ± 79
EVAL18 (5 % - 44,5 μm)	8,5 ± 1,1	18 ± 2	440 ± 35
EVAL18 (5 % - 53,3 μm)	11 ± 1	51 ± 21	166 ± 133
EVAL18 (5 % - 88,9 μm)	9,7 ± 0,2	26 ± 3	246 ± 81
EVAL18 (5 % - 125 μm)	11 ± 1	24 ± 4	418 ± 45

O desempenho das propriedades mecânicas dos compósitos EVAL-8/XR foi também observado para os compósitos EVAL-18/XR.

Nos compósitos EVAL-18/XR contendo 1 % e 5 % de xisto retornado, podemos constatar que o módulo de young e a tensão de ruptura aumentam em relação ao polímero de partida, o que demonstra que há uma interação favorável entre o polímero e a carga. Porém, o módulo de young mostrou uma exceção para o tamanho de partícula de 53,3 μm , que há uma queda nesta propriedade mecânica.

Devido ao alto desvio padrão dos resultados, a deformação no ponto de ruptura não pode ser comparada, porém pode-se dizer que esta propriedade não mostrou perda aparente nos resultados quando comparados com o polímero puro.

Nestes dois sistemas é importante frisar que o tamanho da partícula tem pouca influência em relação às propriedades mecânicas, se comparado com o efeito observado nos compósitos EVA-8/XR e EVA-18/XR⁽¹⁾. Em trabalho anterior realizado por este grupo de pesquisa, foi possível verificar que o tamanho de partícula de XR promoveu variações nos resultados das propriedades mecânicas dos compósitos. Foi observado que menores tamanhos de partículas produzem melhores propriedades mecânicas quando comparados ao polímero puro. Outro fator interessante é que o teor de álcool vinílico produziu pouca variação nas propriedades mecânicas, mostrando que outros mecanismo de dispersão ou compatibilidade estão atuando no sistema EVAL/XR se comparado com o sistema EVA/XR.

Os resultados de tensão *versus* deformação para os compósitos EVAL-8/XR (95/05), EVAL-8/XR (99/01), EVAL-18/XR (95/05) e EVAL-18/XR (99/01) com diferentes tamanhos de partículas são mostrados em gráficos nas Figuras 12, 13, 14, 15, 16 e 17 respectivamente.

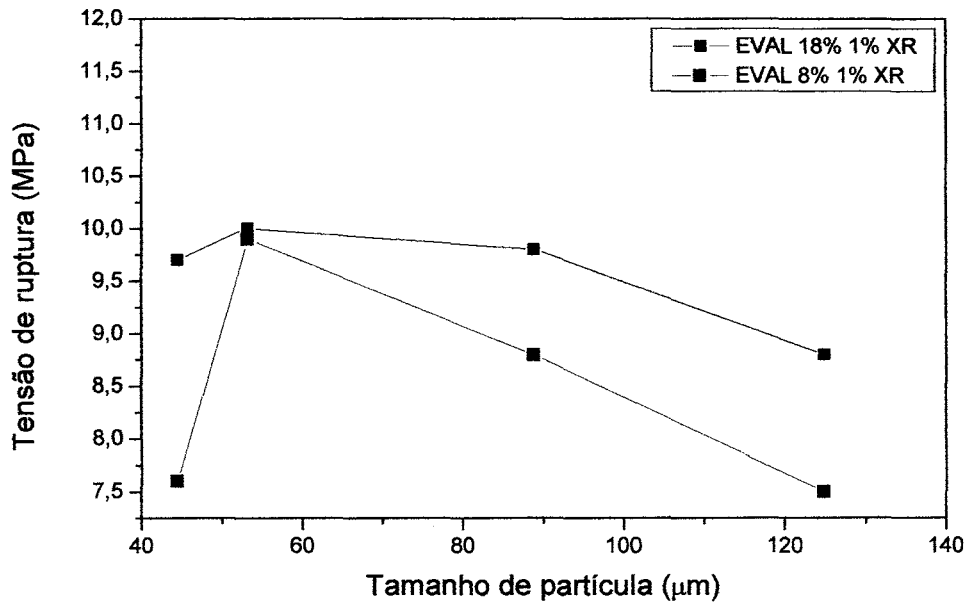


Figura 12: Gráfico de tensão de ruptura *versus* tamanho de partícula para os compósitos EVAL-8/XR e EVAL-18/XR (99/01) tendo tamanho de partícula de 125; 88,9; 53,3 e 44,5 μm.

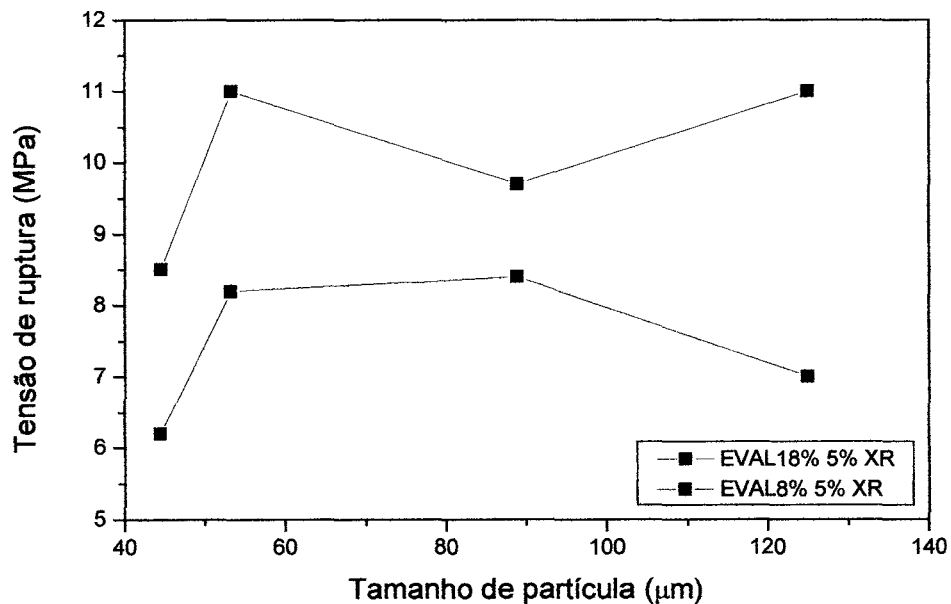


Figura 13: Gráfico de tensão de ruptura *versus* tamanho de partícula para os compósitos EVAL-8/XR e EVAL-18/XR (95/05) tendo tamanho de partícula de 125; 88,9; 53,3 e 44,5 μm.

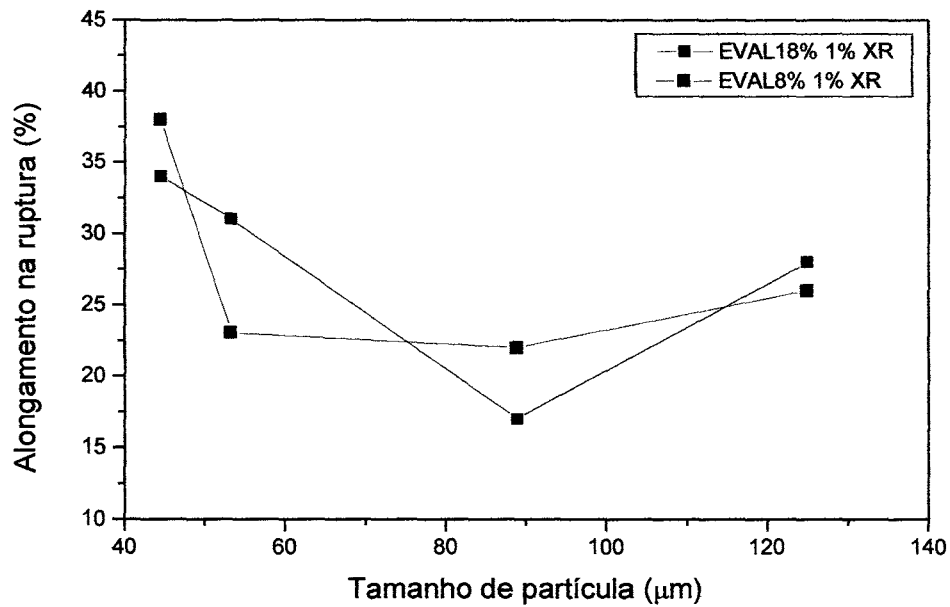


Figura 14: Gráfico de alongamento na ruptura *versus* tamanho de partícula para os compósitos EVAL-8/XR e EVAL-18/XR (99/01) tendo tamanho de partícula de 125; 88,9; 53,3 e 44,5 μm.

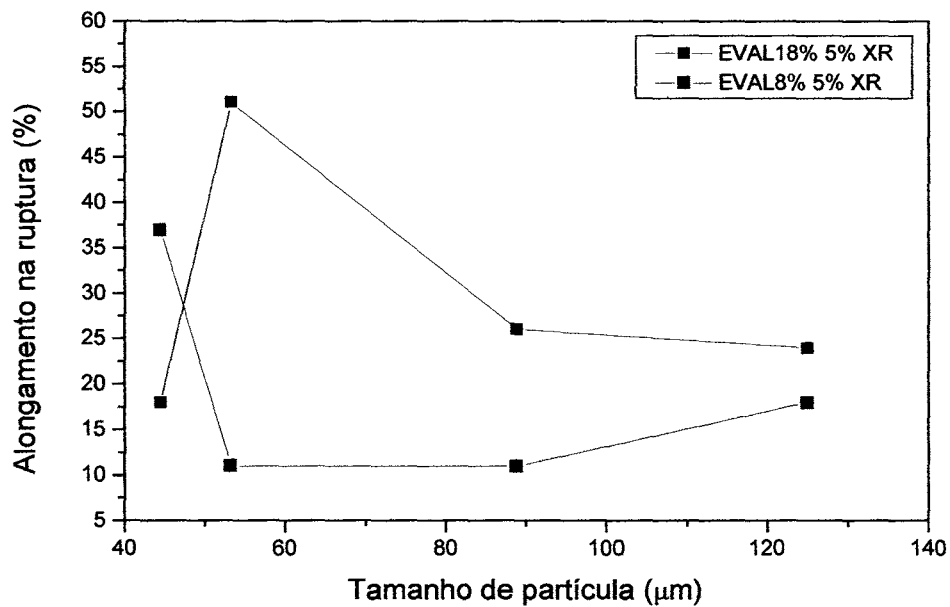


Figura 15: Gráfico de alongamento na ruptura *versus* tamanho de partícula para os compósitos EVAL-8/XR e EVAL-18/XR (95/05) tendo tamanho de partícula de 125; 88,9; 53,3 e 44,5 μm.

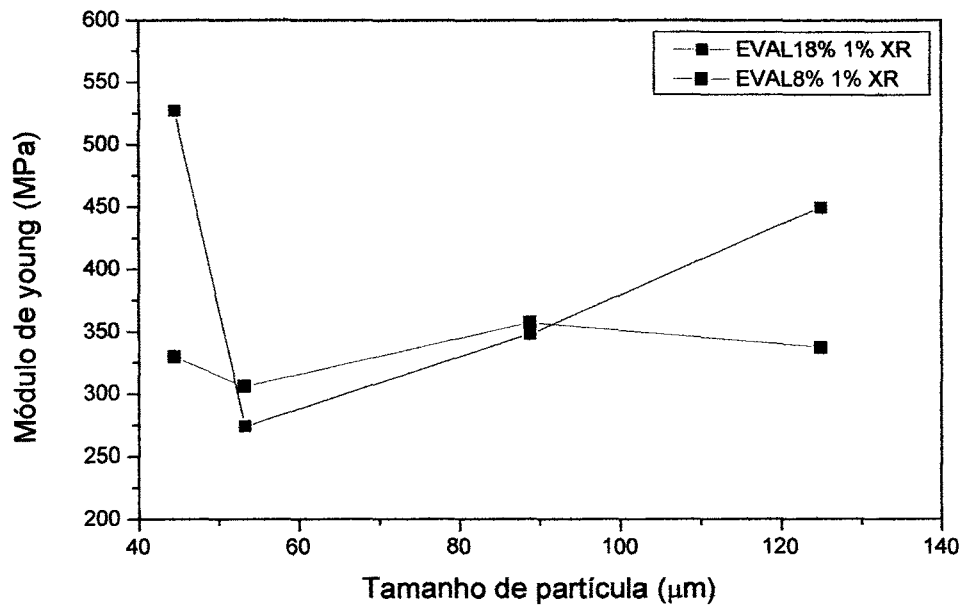


Figura 16: Gráfico de módulo de young *versus* tamanho de partícula para os compósitos EVAL-8/XR e EVAL-18/XR (99/01) tendo tamanho de partícula de 125; 88,9; 53,3 e 44,5 μm.

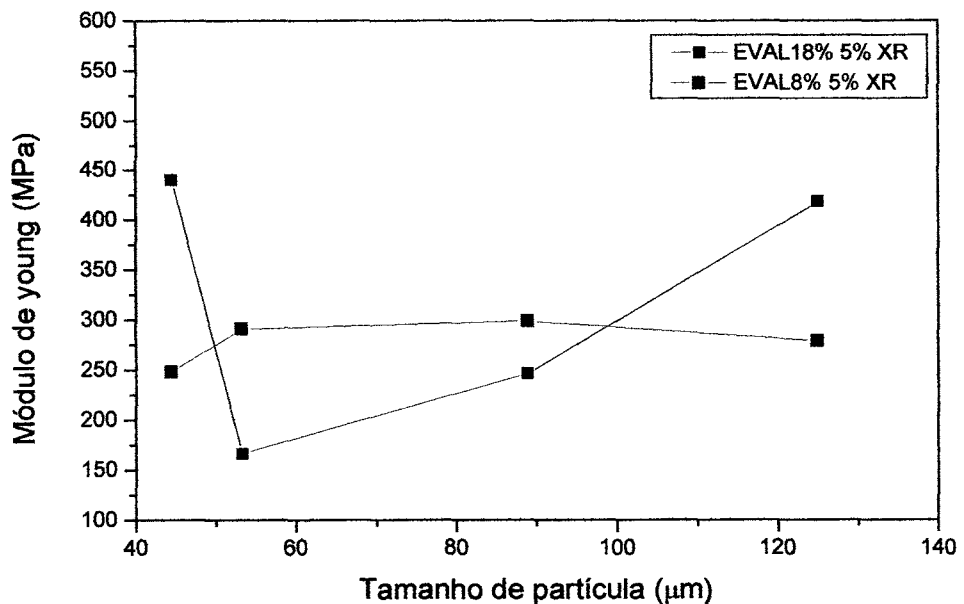


Figura 17: Gráfico de módulo de young *versus* tamanho de partícula para os compósitos EVAL-8/XR e EVAL-18/XR (95/05) tendo tamanho de partícula de 125; 88,9; 53,3 e 44,5 μm.

5.2.3. Avaliação das propriedades termodinâmico - mecânicas

As Figuras 18 e 19 mostram respectivamente, a curva de “tan δ ” versus temperatura para o EVAL-8 puro e o compósito EVAL-8/XR (95/05) 44,5 μm ; e para o EVAL-18 puro e o compósito EVAL-18/XR (95/05) 44,5 μm .

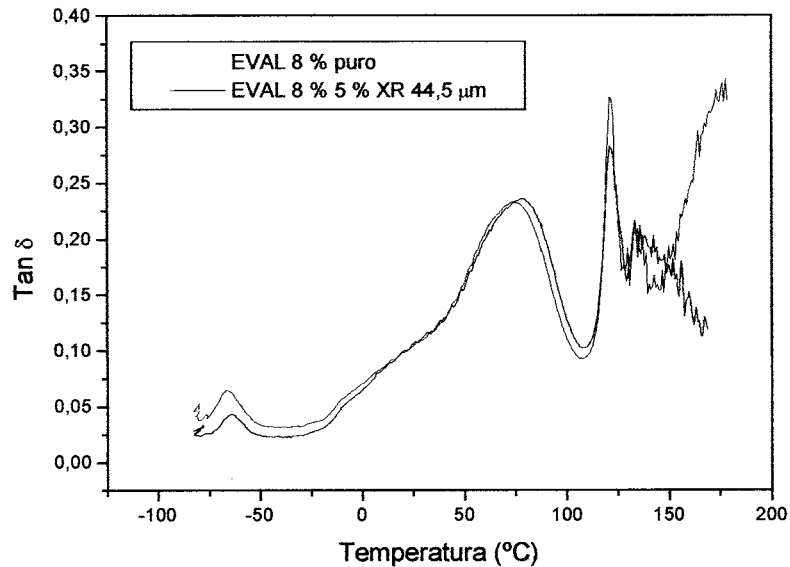


Figura 18: Curvas de tan δ versus temperatura para o EVAL-8 e compósito EVAL-8/XR (95/05) 44,5 μm .

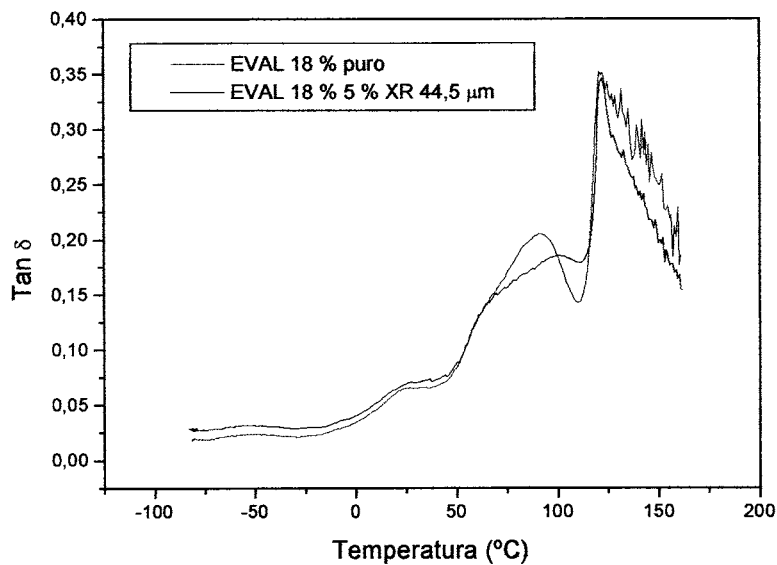


Figura 19: Curvas de tan δ versus temperatura para o EVAL-18 e compósito EVAL-18/XR (95/05) 44,5 μm .

Pode ser observado que a adição do XR não altera significativamente o comportamento mecânico-dinâmico dos compósitos quando comparados ao EVAL puro, independentemente do teor de álcool vinílico. Três transições são observadas nos sistemas, a primeira a -65°C para o sistema EVAL-8 e a 25°C para o sistema EVAL-18, corresponde à transição decorrente das hidroxilas presentes nos sistemas. O deslocamento da temperatura deste pico para área de alta temperatura para o sistema EVAL-18 é devido ao aumento da concentração de grupos de hidroxilas que aumenta a possibilidade de formação de ligação de hidrogênio. A transição a 75°C para EVAL-8 e 85°C para EVAL-18 corresponde à transição beta. A transição a 125° para o sistema EVAL-8 e EVAL-18 corresponde à transição alfa.

5.2.4. Avaliação das microscopias eletrônicas

O efeito do XR na morfologia do EVAL foi investigada. As micrografias das superfícies dos compósitos EVAL/XR não mostraram a presença de buracos indicando que o XR está ligado ao EVAL. A Figura 20 apresenta a micrografia de superfície fraturada de sistema congelado com nitrogênio líquido do compósito EVAL-8/XR $125\ \mu\text{m}$ (95/05) e é impossível se distinguir a fase contínua e a fase dispersa. A Figura 21 apresenta a micrografia do compósito EVAL-8/XR $44,5\ \mu\text{m}$ (95/05) e também neste caso não é possível se ver os buracos ou qualquer outra espécie de estrutura. Em ambas figuras (20 e 21) é possível se observar que o XR está completamente envolvido pelo EVAL, indicando uma grande dispersão entre as duas fases. As figuras 22 e 23 apresentam as micrografias dos compósitos EVAL-18/XR $125\ \mu\text{m}$ (95/05) e EVAL-18/XR $44,5\ \mu\text{m}$ (95/5). As micrografias mostraram o mesmo comportamento observado para os compósitos com EVAL-8, mas mostraram uma ligeira diferença na topografia com respeito a quantidade e tamanho da estrutura. As estruturas eram maiores do que foi observado para o EVAL-8. Este comportamento indicou que o aumento da

polaridade e os grupos hidroxila presentes no EVAL melhora a dispersão da carga na matriz polimérica.

No caso das amostras que foram quebradas sobre nitrogênio líquido, a superfície resultante mostrou que o polímero experimentou um escoamento no momento da fratura. Este tipo de fratura foi observado em outros trabalhos do grupo⁽¹³⁾, mas com a quebra do corpo de prova sendo feita a temperatura ambiente. Esta poderia ser mais uma evidência de uma boa interação entre o polímero e a carga.

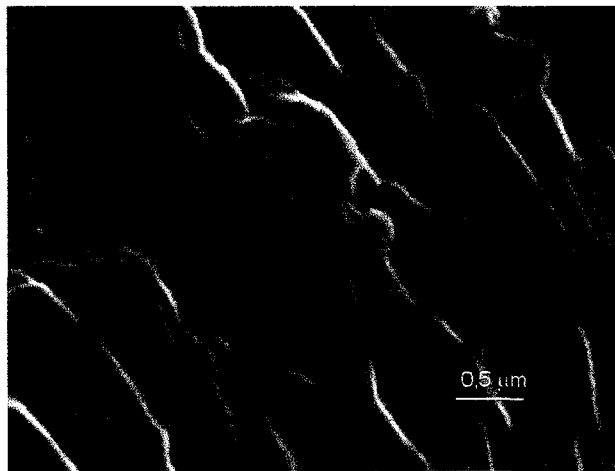


Figura 20: Micrografia de EVAL-8/XR 125 μm (95/05). Ampliação de 30.000 vezes.

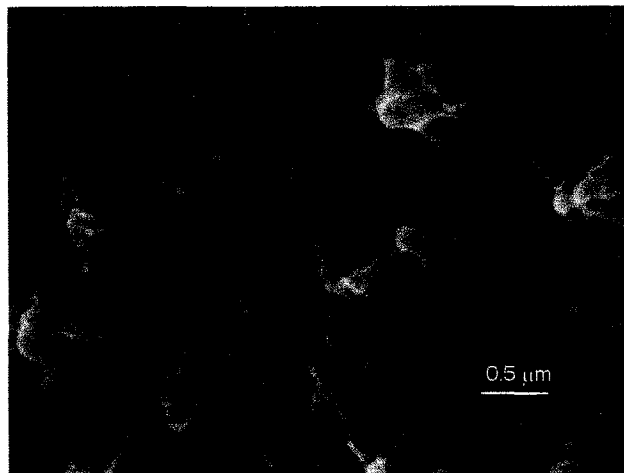


Figura 21: Micrografia de EVAL-8/XR 44,5 μm (95/05). Ampliação de 30.000 vezes.

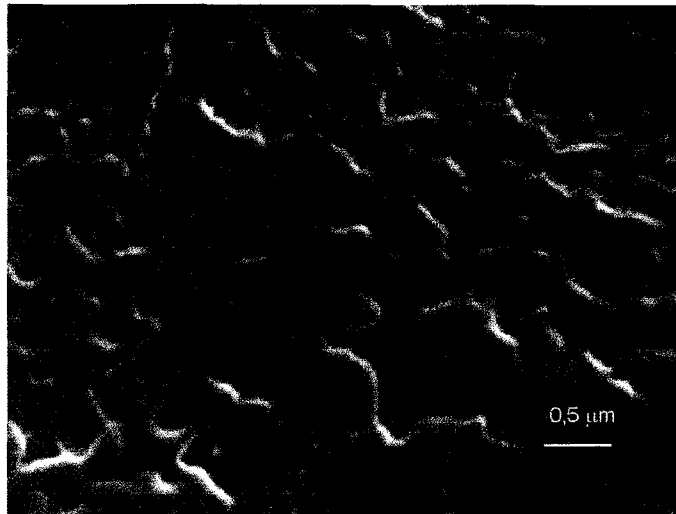


Figura 22: Micrografia do EVAL-18/XR 125 μm (95/05).
Ampliação de 30.000 vezes.

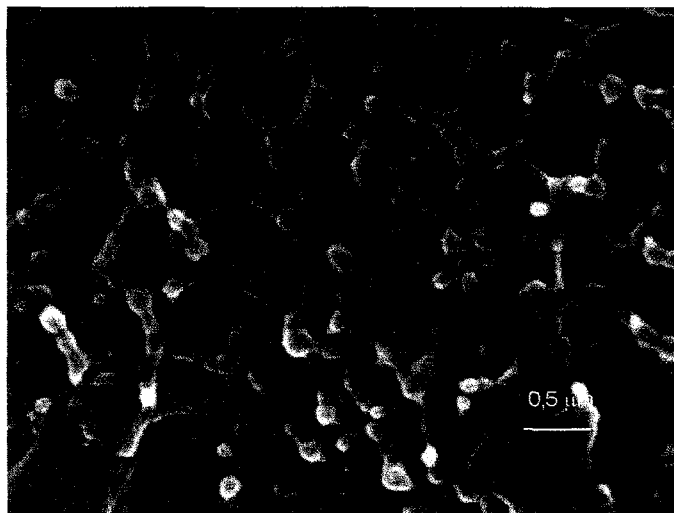


Figura 23: Micrografia do EVAL-18/XR 44,5 μm (95/05).
Ampliação de 30.000 vezes.

É interessante dizer que a partícula de xisto retornado não pode ser visto facilmente na estrutura analisada. Na figura 24 é mostrado a micrografia do XR puro. Desta forma se pode especular que o processamento está fraturando a partícula de alguma forma, tornando-a menor do que o tamanho de origem, e com

isso é possível se conseguir uma melhora nas propriedades mecânicas dos compósitos analisados.

Até este momento, podemos dizer que o coque residual é responsável pelas interações entre a carga e o polímero, e que tal interação pode proporcionar a fratura da partícula facilitando a sua dispersão na matriz polimérica.

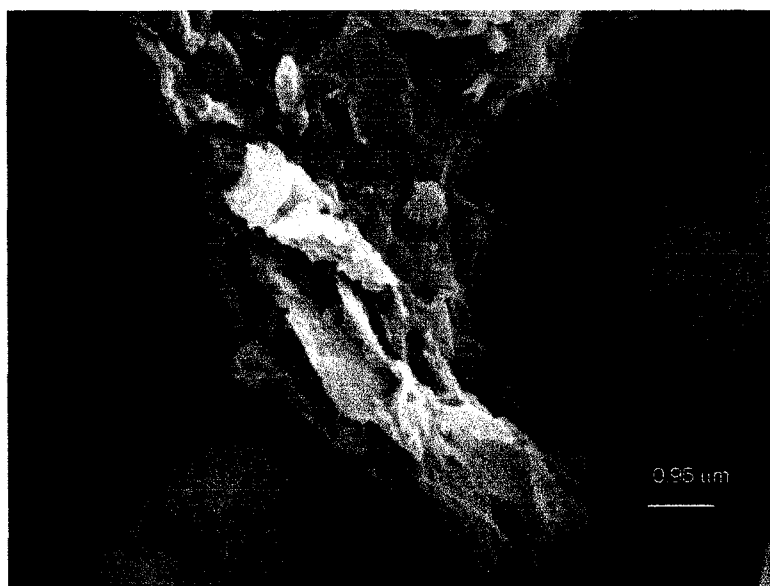


Figura 24: Micrografia do XR 44,5 μm (puro). Ampliação de 15.000 vezes.

5.2.5. Compósitos com 0,5 % de XR (44,5 μm)

Com o objetivo de testar as propriedades dos compósitos, utilizando uma quantidade menor de Xisto Retortado, foram feitos novos compósitos com a concentração de 0,5 % de XR, com o menor tamanho de partícula (44,5 μm).

Na Figura 25, pode-se analisar a curva de torque versus tempo, onde pode-se ver que não houve processos degradativos ou de reticulação, de maneira similar àquela observada para as demais composições.

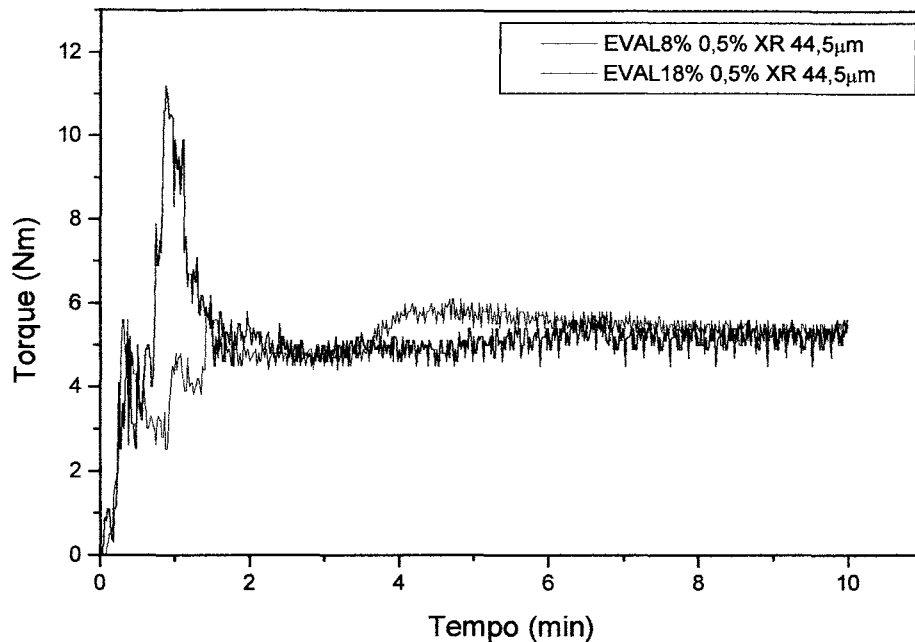


Figura 25: Curvas de torque *versus* tempo para os compósitos EVAL-8/XR (99,5/0,5) e EVAL-18/XR (99,5/0,5), com tamanho de partícula de 44,5 μm .

Na Tabela VI, estão descritos os resultados de tensão *versus* deformação obtidos para os respectivos compósitos.

Tabela VI⁽²³⁾: Resultados das análises de tensão *versus* deformação para os compósitos EVAL-8/XR (99,5/0,5) e EVAL-18/XR (99,5/0,5)

	Tensão de ruptura (MPa)	Alongamento na Ruptura (%)	Módulo de Young (MPa)
EVAL8 (puro)	$5,6 \pm 0,9$	26 ± 14	219 ± 49
EVAL8 (0,5 % - 44,5 μm)	12 ± 1	20 ± 8	353 ± 70
EVAL18 (puro)	$8,7 \pm 2$	34 ± 15	373 ± 41
EVAL18 (0,5 % - 44,5 μm)	$14 \pm 0,4$	12 ± 2	459 ± 68

Para melhor definir os resultados obtidos, na Figura 26 é possível verificar as curvas de tensão versus deformação dos compósitos acima comentados.

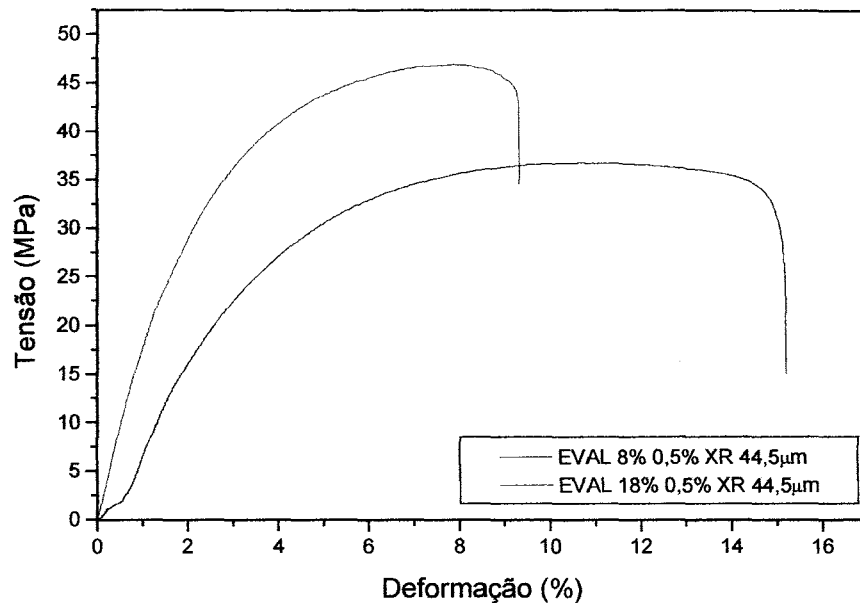


Figura 26: Curvas de tensão versus deformação para os compósitos EVAL-8/XR (99,5/0,5) e EVAL-8/XR (99,5/0,5) com tamanho de partícula de 44,5 μm.

Com a utilização de uma quantidade de XR (cerca de 0,5% m/m) é possível ver que a Tensão de ruptura aumenta 106% para o compósito EVAL-8/XR e 57% para o EVAL-18/XR, que a deformação apesar do erro experimental apresenta perdas devido ao efeito da presença da carga, apresenta uma perda de 23% para o compósito EVAL-8/XR e 63% para o EVAL-18/XR e que o Módulo de Young aumenta 61% para o sistema EVAL-8/XR e 23% para o sistema EVAL-18/XR em relação aos polímeros de partida. Estes resultados mostram que a dispersão da carga deve ser muito boa, uma vez que pouca interferência causa a deformação no ponto de ruptura. Diferentes mecanismos devem estar atuando para produzir respostas mecânicas excelentes, a primeira a interação interfacial entre o coque contido na carga e a hidroxilas da matriz polimérica, e o segundo fator é a baixa interação entre as camadas do XR que podem ser desfoldeadas com o processamento e as interações do sistema.

5.3. COMPÓSITOS UTILIZANDO XISTO RETORTADO QUEIMADO

Com o intuito de verificar se o coque residual era o único agente a atuar no processo de adesão no sistema EVAL/XR, decidiu-se queimar o xisto retortado (XRQ) e produzir os mesmos tipos de compósitos obtidos anteriormente, porém usando desta vez o XRQ, de modo a avaliar qual o papel desempenhado pelo resíduo orgânico contido no XR em melhorar as propriedades mecânicas e morfológicas dos compósitos.

5.3.1. Avaliação das curvas de torque

As Figuras 27, 28, 29 e 30 mostram as curvas de torque *versus* tempo a uma determinada temperatura de 160°C para os compósitos EVAL-8/XRQ (99/01), EVAL-8/XRQ (95/05), EVAL-18/XRQ (99/01) e EVAL-18/XRQ (95/05) com diferentes tamanhos de partículas usadas para o xisto retortado.

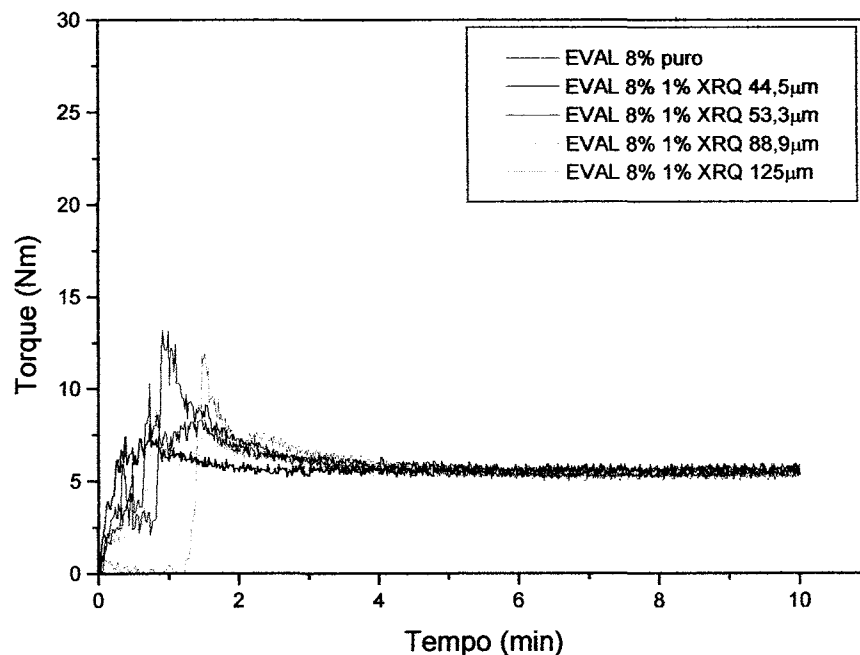


Figura 27: Curvas de torque *versus* tempo para os compósitos EVAL-8/XRQ (99/01) tendo tamanho de partícula de 125; 88,9; 53,3 e 44,5 µm.

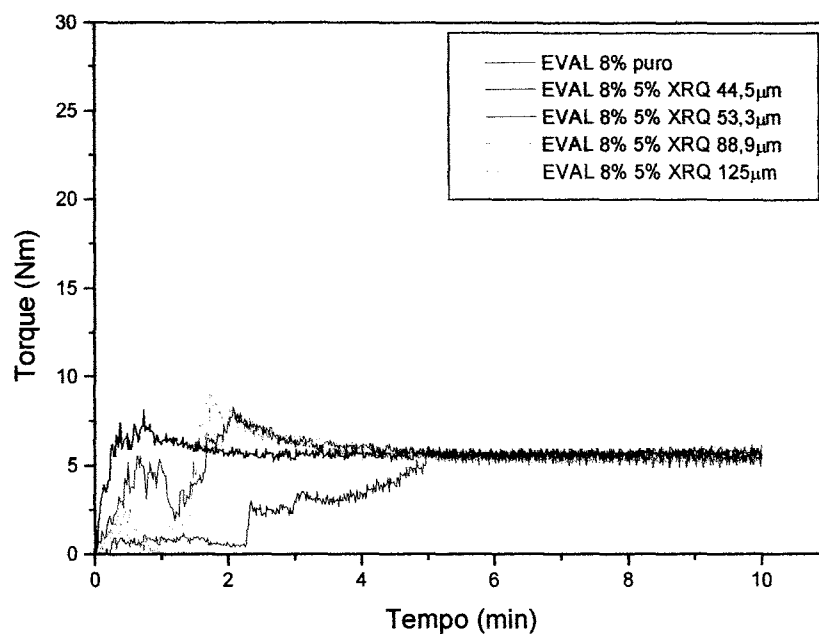


Figura 28: Curvas de torque *versus* tempo para os compósitos EVAL-8/XRQ (95/05) tendo tamanho de partícula de 125; 88,9; 53,3 e 44,5 µm.

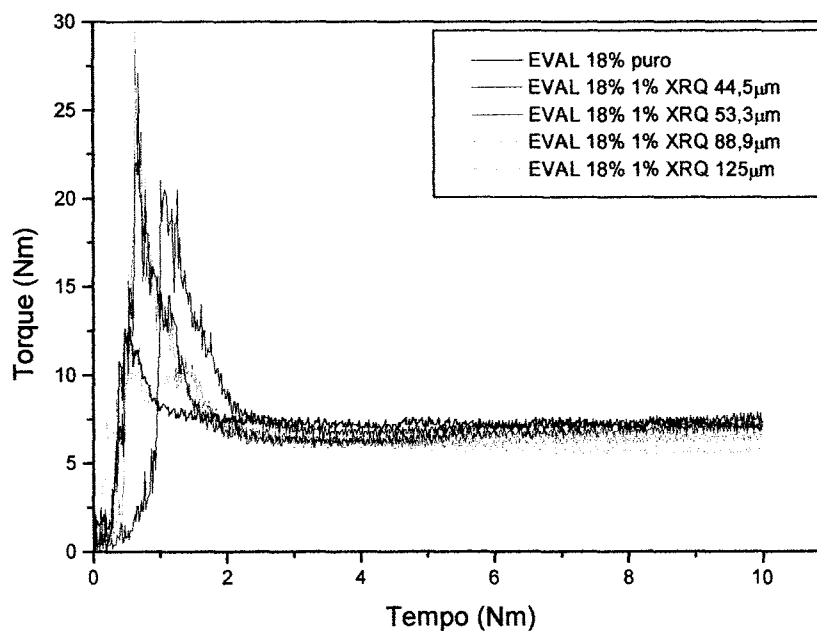


Figura 29: Curvas de torque *versus* tempo para os compósitos EVAL-18/XRQ (99/01) tendo tamanho de partícula de 125; 88,9; 53,3 e 44,5 µm.

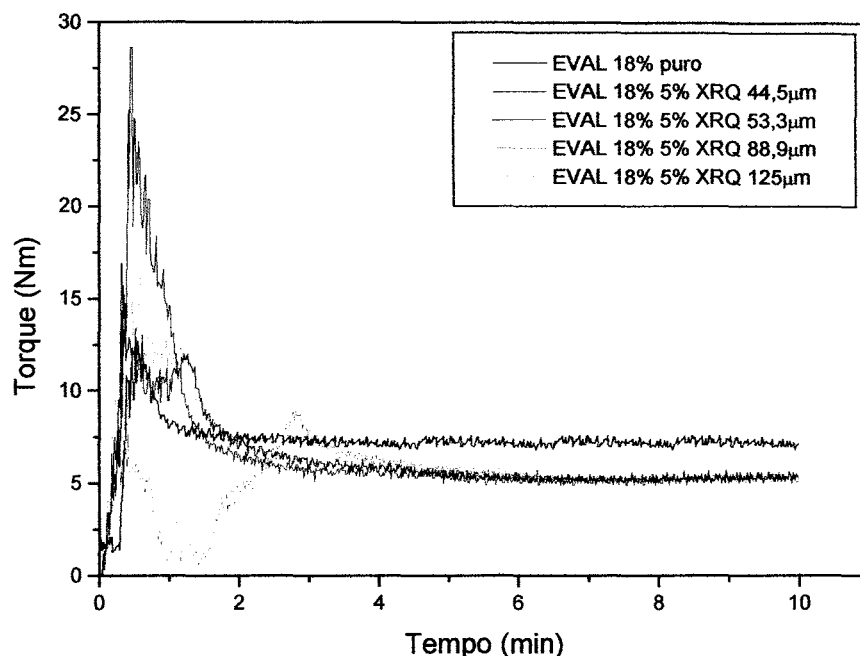


Figura 30: Curvas de torque *versus* tempo para os compósitos EVAL-18/XRQ (95/05) tendo tamanho de partícula de 125; 88,9; 53,3 e 44,5 μm .

É possível observar nos gráficos de torque *versus* tempo das misturas que não houve variação no torque no momento do processamento; descartando, deste modo, processos degradativos ou de reticulação durante a obtenção dos compósitos, indicando que as condições estabelecidas são adequadas para a preparação dos compósitos usando o XRQ.

5.3.2. Avaliação das Propriedades Mecânicas

A Tabela VII mostra os resultados de tensão *versus* deformação para os compósitos obtidos a partir do EVAL-8/XRQ (99/01) e EVAL-8/XRQ (95/05).

Tabela VII⁽²³⁾: Resultados das análises de tensão versus deformação para os compósitos EVAL-8/XRQ (99/01) e EVAL-8/XRQ (95/05).

	Tensão de ruptura (MPa)	Alongamento na Ruptura (%)	Módulo de Young (MPa)
EVAL8 (puro)	5,6 ± 0,9	26 ± 14	219 ± 49
EVAL8 (1 % - 44,5 μm)	10 ± 0,4	16 ± 1	305 ± 24
EVAL8 (1 % - 53,3 μm)	8,6 ± 0,8	14 ± 3	401 ± 87
EVAL8 (1 % - 88,9 μm)	8,6 ± 1,7	13 ± 3	411 ± 92
EVAL8 (1 % - 125 μm)	11 ± 0,4	18 ± 6	292 ± 95
EVAL8 (5 % - 44,5 μm)	9,1 ± 0,5	8 ± 2	434 ± 69
EVAL8 (5 % - 53,3 μm)	9,3 ± 0,2	23 ± 8	200 ± 99
EVAL8 (5 % - 88,9 μm)	8,3 ± 0,4	13 ± 3	223 ± 49
EVAL8 (5 % - 125 μm)	9,7 ± 0,4	14 ± 2	389 ± 28

Podemos observar nos resultados apresentados pelos compósitos EVAL-8/XRQ, que houve uma melhora nas propriedades mecânicas de tensão de ruptura e módulo de young quando comparados ao EVAL-8 puro, e mesmo em relação ao sistema EVAL-8/XR, apresentando o sistema um ganho de cerca de 100 %, quando o teor de XRQ utilizado foi de 1 % (m/m). Este comportamento mostra um grande aumento nesta propriedade mecânica com o uso do XRQ.

Devido ao alto desvio padrão dos resultados, a deformação no ponto de ruptura não pôde ser comparado, porém pôde-se ao menos dizer que esta propriedade não mostrou perda aparente dos resultados quando comparados com o polímero puro.

Para os compósitos cuja concentração de XRQ foi de 5 % (m/m), a Tensão de ruptura mostrou o mesmo sinergismo, porém podemos dizer que em relação ao módulo de young foi obtido um pequeno aumento e que para a

deformação no ponto de ruptura não teve variação significativa quando comparado ao polímero puro.

A Tabela VIII a seguir mostra os resultados de tensão *versus* deformação para os compósitos EVAL-18/XRQ (99/01) e EVAL-18/XRQ (95/05) com diferentes tamanhos de partículas.

Tabela VIII⁽²³⁾: Resultados das análises de tensão *versus* deformação para os compósitos EVAL-18/XRQ (99/01) e EVAL-18/XRQ (95/05).

	Tensão de ruptura (MPa)	Alongamento na Ruptura (%)	Módulo de Young (MPa)
EVAL18 (puro)	8,7 ± 2	34 ± 15	373 ± 41
EVAL18 (1 % - 44,5 μm)	14 ± 1	63 ± 24	519 ± 109
EVAL18 (1 % - 53,3 μm)	14 ± 1	45 ± 21	512 ± 87
EVAL18 (1 % - 88,9 μm)	14 ± 0,3	31 ± 7	554 ± 124
EVAL18 (1 % - 125 μm)	14 ± 0,4	79 ± 20	537 ± 111
EVAL18 (5 % - 44,5 μm)	11 ± 5	88 ± 64	404 ± 196
EVAL18 (5 % - 53,3 μm)	14 ± 1	74 ± 17	459 ± 83
EVAL18 (5 % - 88,9 μm)	12 ± 1	26 ± 5	455 ± 41
EVAL18 (5 % - 125 μm)	14 ± 7	45 ± 28	484 ± 129

O comportamento das propriedades mecânicas dos compósitos EVAL-18/XRQ foi o mesmo observado para o compósito EVAL-8/XRQ, porém o ganho na propriedade de tensão de ruptura foi de apenas 60 %, em média. Já o resultado para a deformação no ponto de ruptura, apesar do grande desvio padrão para o sistema, pode-se observar que os valores são altos, em relação ao sistema EVAL-18/XR e ao material de partida.

Fica também bem caracterizado que a presença, ou ausência do coque faz com que o processo de interação entre a fase orgânica e a fase

inorgânica seja totalmente diferente, mostrando resultados diferentes em relação as propriedades mecânicas. O coque residual pode atuar de duas formas distintas, a primeira como um plastificante, facilitando o deslocamento entre as partículas, e o segundo como um agente interfacial, diminuindo a tensão interfacial entre as fases.

Por outro lado, a ausência do coque, removido por queima na presença de oxigênio, além de eliminar o efeito plastificante existente no XR, induz à formação de poros por onde a matriz polimérica irá se fixar, o que acarreta em uma melhora das propriedades mecânicas do sistema.

As Figuras 31, 32, 33, 34, 35 e 36 mostram os gráficos das propriedades mecânicas para os compósitos EVAL-18/XRQ (99/01), EVAL-18/XRQ (95/05), EVAL-8/XRQ (99/01) e EVAL-8/XRQ (95/05) com diferentes tamanhos de partículas para o XRQ.

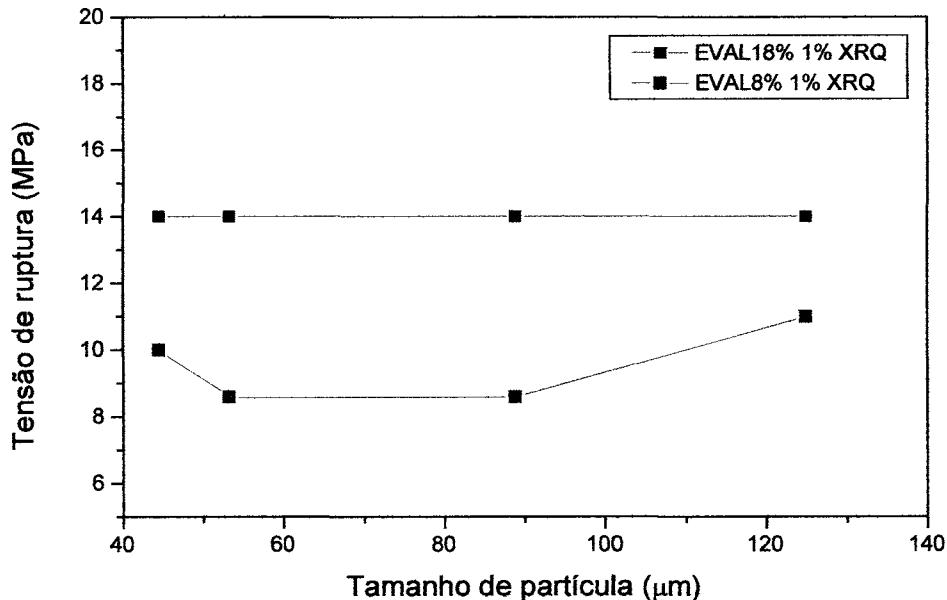


Figura 31: Gráfico de tensão de ruptura *versus* tamanho de partícula para os compósitos EVAL-8/XRQ e EVAL-18/XRQ (99/01) tendo tamanho de partícula de 125; 88,9; 53,3 e 44,5 μm.

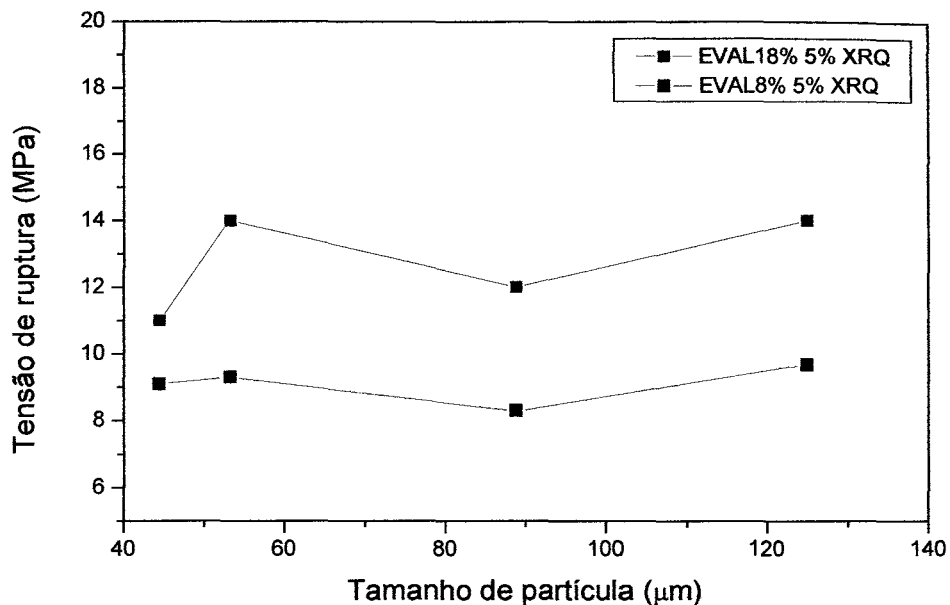


Figura 32: Gráfico de tensão de ruptura *versus* tamanho de partícula para os compósitos EVAL-8/XRQ e EVAL-18/XRQ (95/05) tendo tamanho de partícula de 125; 88,9; 53,3 e 44,5 μm.

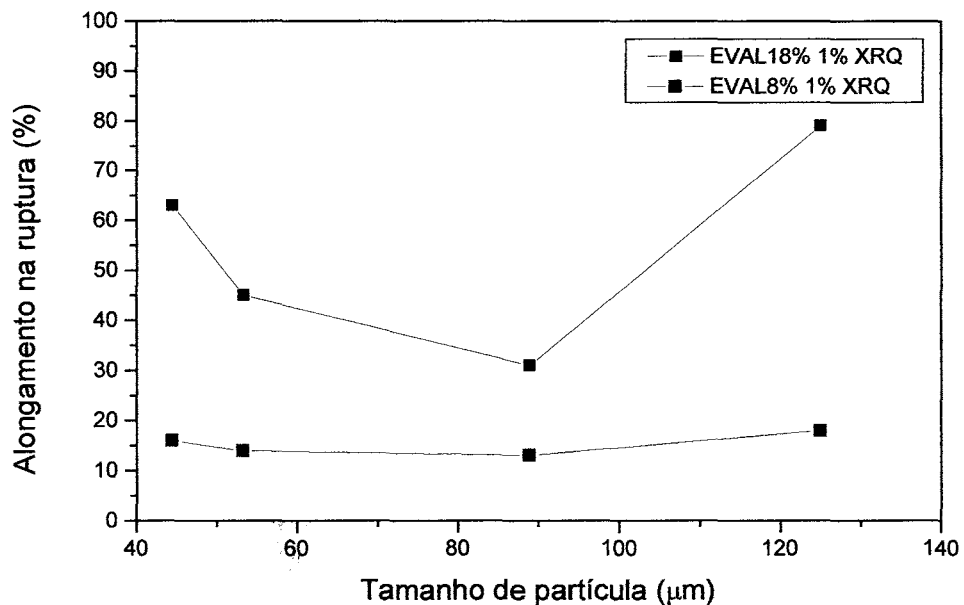


Figura 33: Gráfico de alongamento na ruptura *versus* tamanho de partícula para os compósitos EVAL-8/XRQ e EVAL-18/XRQ (99/01) tendo tamanho de partícula de 125; 88,9; 53,3 e 44,5 μm.

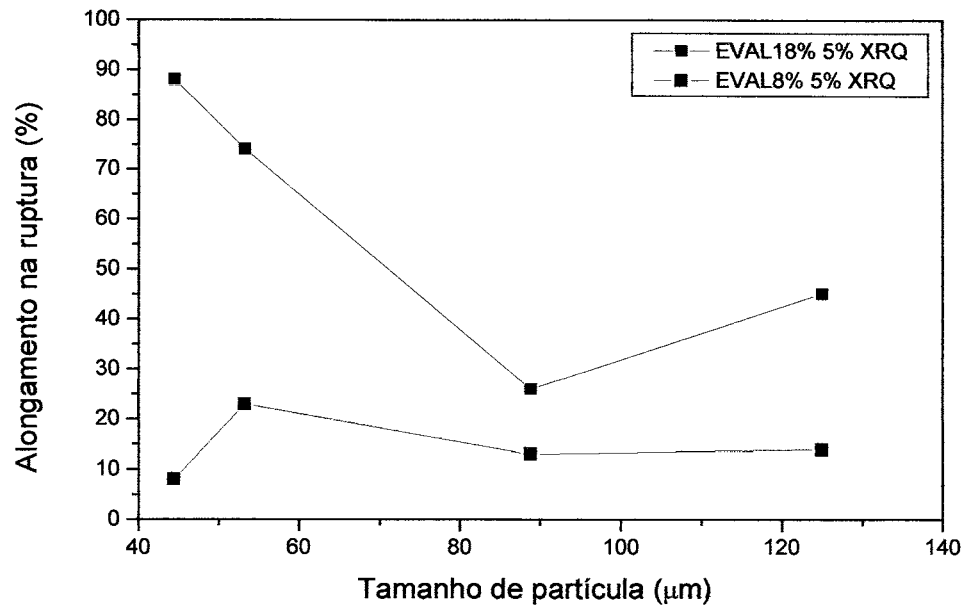


Figura 34: Gráfico de alongamento na ruptura *versus* tamanho de partícula para os compósitos EVAL-8/XRQ e EVAL-18/XRQ (95/05) tendo tamanho de partícula de 125; 88,9; 53,3 e 44,5 μm.

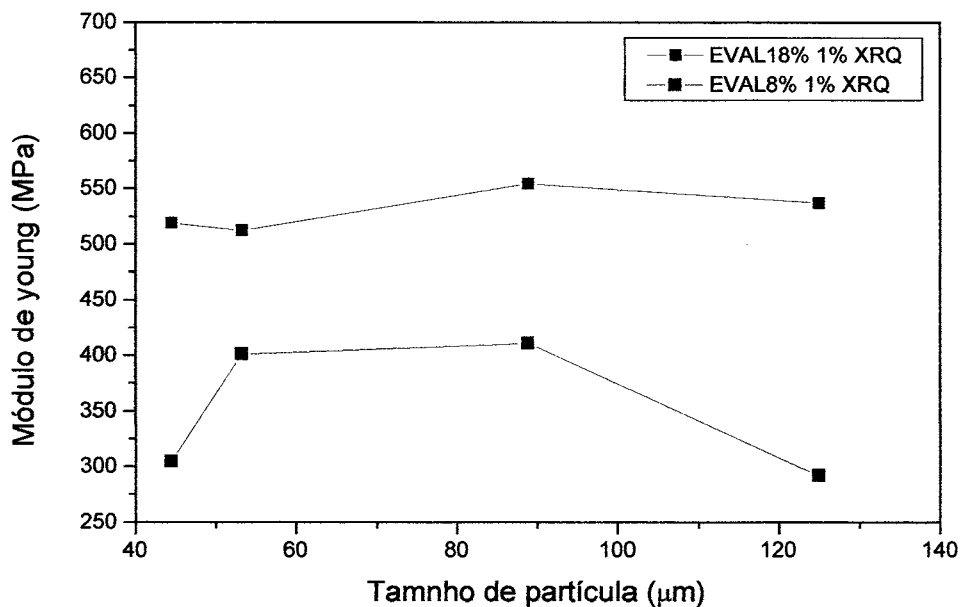


Figura 35: Gráfico de módulo de young *versus* tamanho de partícula para os compósitos EVAL-8/XRQ e EVAL-18/XRQ (99/01) tendo tamanho de partícula de 125; 88,9; 53,3 e 44,5 μm.

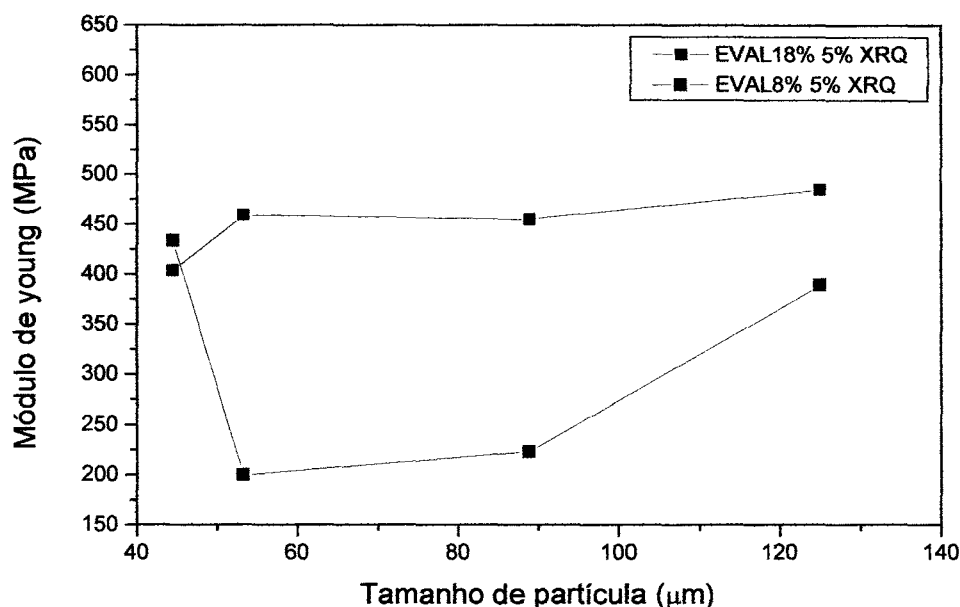


Figura 36 Gráfico de módulo de young *versus* tamanho de partícula para os compósitos EVAL-8/XRQ e EVAL-18/XRQ (95/05) tendo tamanho de partícula de 125; 88,9; 53,3 e 44,5 µm.

5.3.3. Avaliação das microscopias eletrônicas

A dispersão que ocorreu no sistema EVAL-XRQ, responsável pela modificação nas propriedades mecânicas dos compósitos, é similar à que ocorreu em sistemas analisados por outros autores. Nagata⁽⁵⁵⁾ e colaboradores mostraram com a ajuda de microscopia eletrônica que partículas de BaTiO₃ foram mais facilmente dispersas na matriz de EVA (com 7 mol% e 15 mol% de acetato de vinila) do que em LPDE. Foi observado que grupos polares introduzidos dentro do LDPE não polar, melhora a interação entre o BaTiO₃ e o polímero. Estes resultados sugerem que o grau de dispersão do BaTiO₃ esteja principalmente baseado na interação por ligações de hidrogênio e/ou interações do tipo dipolo-dipolo entre as superfícies das partículas e os grupos acetato de vinila do EVA. Supõem-se que um mecanismo similar deve também ocorrer para o sistema EVAL/XRQ.

O efeito do XRQ na morfologia do EVAL foi investigado. As micrografias da superfície do sistema EVAL/XRQ, diferentemente do que foi observado para o sistema EVAL/XR, revelaram que os compósitos mostraram as partículas com um pequeno tamanho, as partículas agora podem ser visto na microscopia eletrônica, o que não foi possível nas microscopias do sistema EVAL/XR. Algumas partículas podem ser vista ligadas a matriz polimérica. A Figura 37 apresenta a micrografia fraturada sobre a presença de nitrogênio do compósito EVAL-8/XRQ 125 μm (95/05) e é possível distinguir a fase contínua e a fase descontínua (XRQ). A Figura 38 apresenta a micrografia do compósito EVAL-8/XRQ 44,5 μm (95/05) e também neste caso é possível ver buracos e partículas na superfície da estrutura. Em ambas Figuras (37 e 38) é possível se observar que o XRQ, diferentemente do que foi observado para o sistema EVAL/XR, a partícula de XRQ não está completamente envolvida pelo EVAL, indicando que outro mecanismo de compatibilização entre as duas fases do sistema está ocorrendo. Nas Figuras 39 e 40 pode ser visto a micrografia dos compósitos EVAL-18/XRQ 125 μm (95/05) e EVAL-18/XR 44,5 μm (95/05). As micrografias mostram um comportamento como observado para o sistema EVAL-8, mas mostrando uma diferença de topografia com respeito à quantidade e tamanho das partículas.

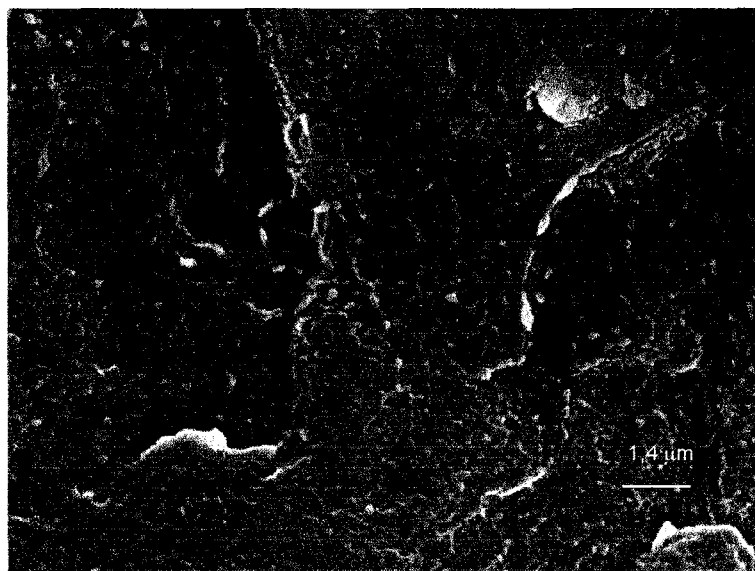


Figura 37: Micrografia de EVAL-8/XRQ 125 μm (95/05).
Ampliação de 10.000 vezes.

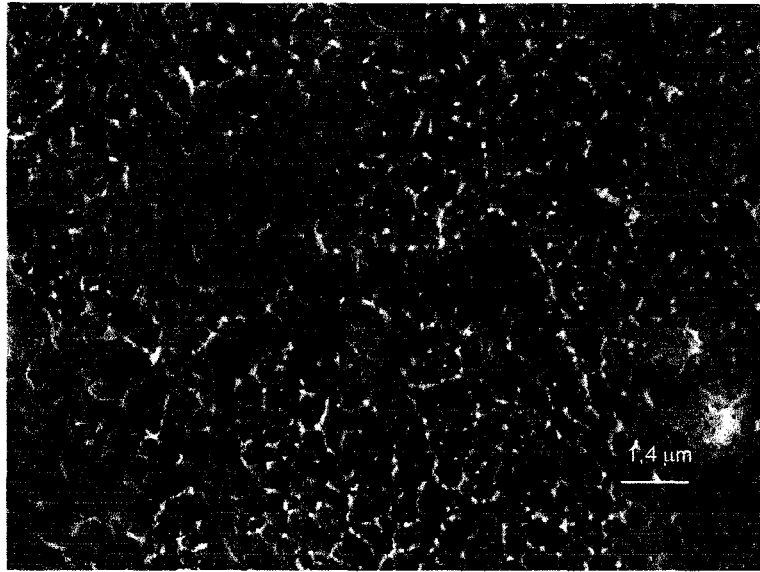


Figura 38: Micrografia do EVAL-8/XRQ 44.5 μm (95/05).
Ampliação de 10.000 vezes.

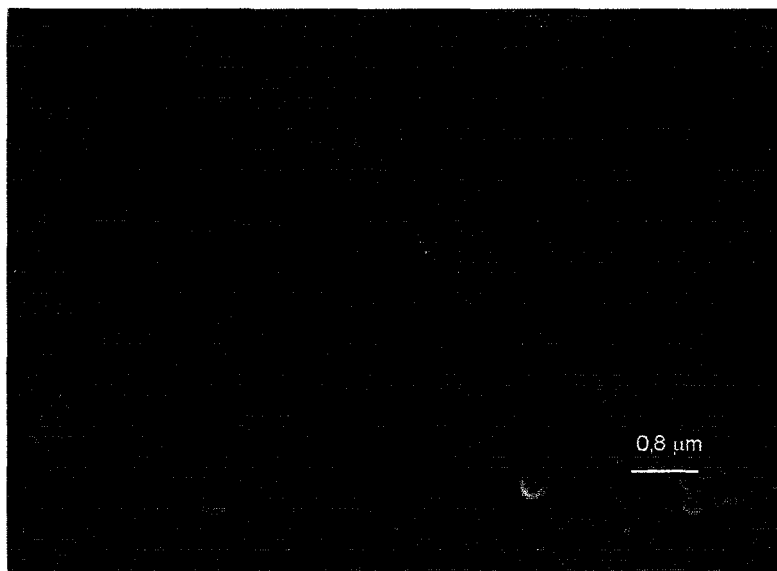


Figura 39: Micrografia do EVAL-18/XRQ 125 μm (95/05).
Ampliação de 18.000 vezes.

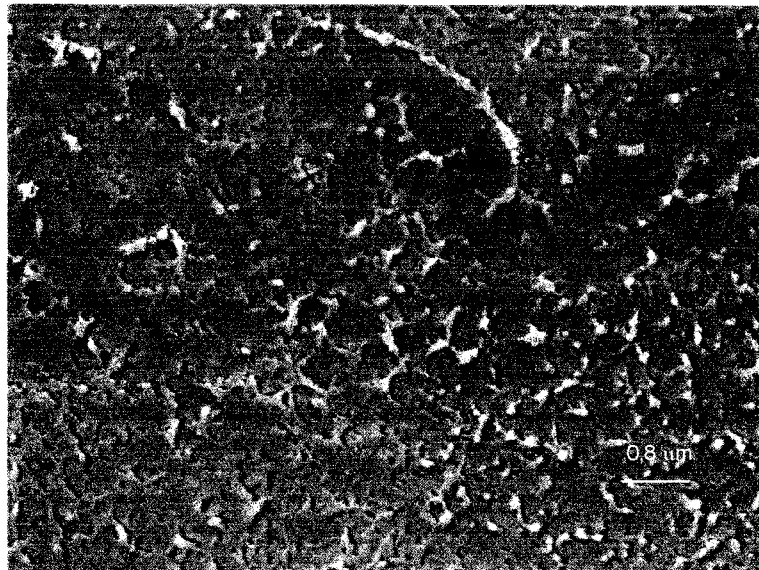


Figura 40: Micrografia de EVAL-18/XRQ 44,5 μm (95/05).
Ampliação de 18.000 vezes.

As micrografias da superfície do EVAL/XR mostram uma diferença na morfologia quando comparadas ao sistema EVAL/XRQ. No caso do sistema EVAL-18/XR 44,5 μm (95/05) (Figura 23), a superfície resultante sugere que o polímero tem experimentado uma fluência no momento da quebra, o que não ocorreu no sistema EVAL/XRQ. Este tipo de quebra foi observado em trabalho anterior⁽¹³⁾, mas na temperatura ambiente, e que pode ser uma boa evidência da compatibilização do sistema EVAL/XR.

Dois mecanismos diferentes são encontrados nas combinações EVAL/XR e EVAL/XRQ. No mecanismo para EVAL/XR, a presença de coque no XR é a responsável pela fluência na morfologia observada nas micrografias anteriores, e pelo aumento nas propriedades mecânicas. Nas combinações EVAL/XRQ a ausência de coque pode abrir um buraco livre na superfície do XRQ para ancorar o polímero nas superfícies da fenda. Isto explica o aumento das propriedades mecânicas e a modificação na estrutura morfológica para as combinações EVAL/XRQ.

A falta de fluência na superfície das micrografias das amostras fraturadas sobre nitrogênio líquido, indica a evidência que o coque atua como um material plastificante.

Na Figura 41 é possível ver a micrografia do XRQ puro, na qual se observou uma estrutura lamelar. Isso indica que, no caso dos compósitos, houve uma possível fragmentação da estrutura do xisto retornado pelo processo de preparação do mesmo, comparando-se com as micrografias do sistema EVAL/XRQ. Esta observação indica que o coque não está envolvido no processo de esfacelamento da partícula, mas que a partícula é facilmente fragmentada pelo processamento.

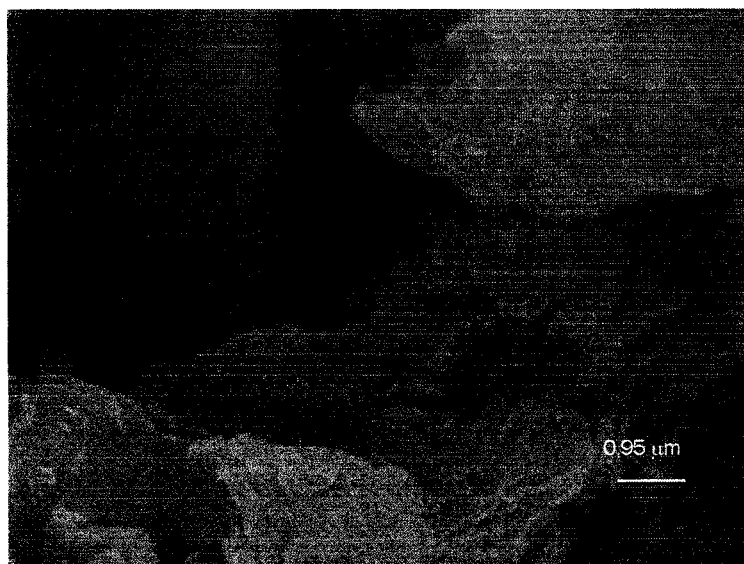


Figura 41: Micrografia do XRQ 44,5 μm (puro). Ampliação de 15.000 vezes.

5.3.4. Compósitos com 0,5 % de XRQ (44,5 μm)

Com o objetivo de testar as propriedades utilizando uma quantidade menor de xisto retornado queimado, foram produzidos novos compósitos com a concentração de 0,5 % de XRQ, com o menor tamanho de partícula (44,5 μm).

Na Figura 42, pode-se analisar a curva de torque *versus* tempo de mistura para os compósitos EVAL-8 e EVAL-18, na qual é possível verificar que não houve processos degradativos ou de reticulação.

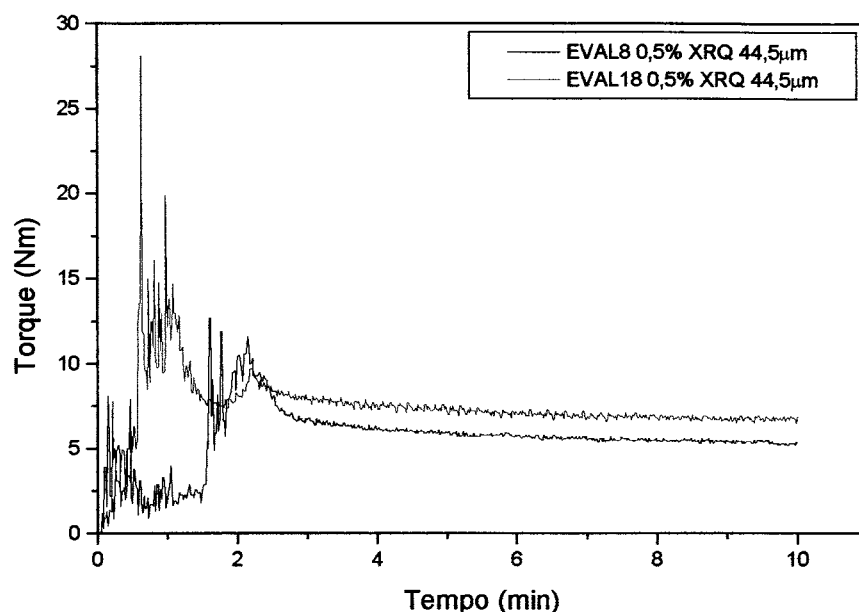


Figura 42: Curvas de torque *versus* tempo para os compósitos EVAL-8/XRQ (99,5/0,5) e EVAL-18/XRQ (99,5/0,5), com tamanho de partícula de 44,5 μm .

Na Tabela IX, estão descritos os resultados de tensão *versus* deformação obtidos para os respectivos compósitos.

Tabela IX⁽²³⁾: Resultados das análises de tensão *versus* deformação para os compósitos EVAL-8/XRQ (99,5/0,5) e EVAL-18/XRQ (99,5/0,5).

	Tensão de ruptura (MPa)	Alongamento na Ruptura (%)	Módulo de Young (MPa)
EVAL8 (puro)	5,6 \pm 0,9	26 \pm 14	219 \pm 49
EVAL8 (0,5 % - 44,5 μm)	12 \pm 1	14 \pm 2	384 \pm 55
EVAL18 (puro)	8,7 \pm 1,7	34 \pm 15	373 \pm 41
EVAL18 (0,5 % - 44,5 μm)	16 \pm 1	12 \pm 2	568 \pm 77

Para melhor definir os resultados obtidos, na Figura 43 é possível verificar as curvas de tensão versus deformação dos compósitos acima comentados.

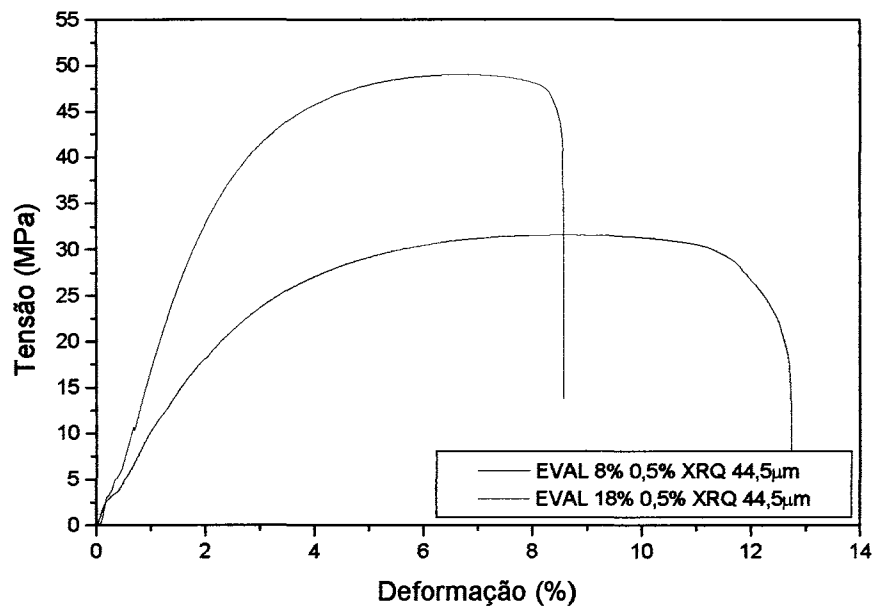


Figura 43: Curvas de tensão *versus* deformação para os compósitos EVAL-8/XRQ (99,5/0,5) e EVAL-18/XRQ (99,5/0,5) com tamanho de partícula de 44,5 µm.

Pode-se observar que a tensão de ruptura aumentou em cerca de 121% para o sistema EVAL-8/XRQ e 82% para o sistema EVAL-18/XRQ. A deformação no ponto de ruptura mostrou uma perda de 45% para o sistema EVAL-8/XRQ e 65% para o sistema EVAL-18/XRQ. A queda nos valores da deformação no ponto de ruptura era esperada devido à presença da carga, que afeta o escoamento do material. O baixo desvio padrão pode indicar que a interação da partícula com a matriz não produz concentração de tensões por onde a fratura pode ser iniciada. O módulo de young apresentou um aumento de 75% para o sistema EVAL-8/XRQ e 52% para o sistema EVAL-18/XRQ.

6. OBSERVAÇÕES E CONCLUSÕES

O xisto retornado pode ser usado como carga em mistura com EVAL em baixas concentrações, gerando compósitos com propriedades mecânicas adequadas. Além disso, as análises morfológicas e dinâmico-mecânicas confirmaram a possibilidade de aplicação do material como carga, em alguns casos com características de carga reforçante.

É possível observar que não ocorreram processos degradativos ou de reticulação durante a preparação dos compósitos, pois não ocorreu variação significativa nas curvas de torque *versus* tempo de mistura durante o processamento. As condições de processamento estabelecidas para o preparo dos compósitos foram adequadas.

Em relação às propriedades mecânicas dos compósitos, pôde ser observado que ocorreu uma melhora nos valores de tensão de ruptura e no módulo de young do material quando comparados ao EVAL puro. Isto pôde ser observado para as misturas com EVAL-8 com 1 % (m/m) de xisto retornado. O desempenho das propriedades mecânicas dos compósitos EVAL-8/XR foram também observadas para os compósitos EVAL-18/XR. É importante salientar que o tamanho de partícula de XR utilizada pouco influenciou as propriedades mecânicas desenvolvidas por estes materiais.

Foi observado que, para os compósitos utilizando o XRQ, houve uma melhora nas propriedades mecânicas de tensão de ruptura e módulo de young quando comparados ao EVAL-8 puro, e mesmo quando comparado ao sistema EVAL-8/XR. Para teores de apenas 1 % (m/m) de XRQ, houve um acréscimo de quase 100 % em algumas propriedades mecânicas. Para os compósitos cuja concentração de XR foi de 5 % (m/m), houve um pequeno aumento do módulo de young e na tensão de ruptura. Já a deformação no ponto de ruptura não teve

variação significativa quando comparado ao polímero puro. O comportamento das propriedades mecânicas dos compósitos EVAL-18/XRQ foram os mesmos observados para o compósito EVAL-8/XRQ, porém o ganho na propriedade de tensão de ruptura foi de apenas 60 %, em média. A utilização do XRQ mostrou que o material tem características reforçantes em relação às propriedades mecânicas.

As análises efetuadas mostraram que no caso dos compósitos EVAL/XR e EVAL/XRQ, a presença do coque não é fator importante no processo de melhora das propriedades mecânicas dos compósitos.

Analisando a morfologia dos compósitos, no sistema EVAL-8/XR não foi possível distinguir a fase contínua da fase dispersa. É possível observar que o XR está envolvendo o EVAL completamente, indicando uma grande compatibilidade entre as duas fases. Os sistemas EVAL-18/XR mostraram o mesmo comportamento observado para os sistemas com EVAL-8/XR, mas mostraram uma ligeira diferença na topografia, pois as estruturas observadas eram maiores. Este comportamento mostrou a influência da polaridade dos grupos hidroxila presentes no EVAL, que melhora a dispersão da carga na matriz polimérica.

Nos sistemas EVAL/XRQ, diferentemente do que foi observado para os sistemas EVAL/XR, as partículas de carga podem ser vistas na microscopia eletrônica, o que não foi possível nas microscopias do sistema EVAL/XR. Pôde-se constatar ligações entre as partículas e a matriz polimérica.

Dois mecanismos diferentes de interação entre a matriz polimérica e a carga são encontrados nos sistemas EVAL/XR e EVAL/XRQ. No primeiro sistema pôde-se constatar que a presença do coque foi responsável pela fluência (ou capacidade de escoamento) (efeito plastificante do coque). Este efeito foi demonstrado na análise morfológica e no aumento nas propriedades mecânicas.

No segundo mecanismo, é possível que para os sistemas EVAL/XRQ, a ausência de coque pode gerar polos livre na superfície do XRQ, onde a matriz polimérica pode ser ancorada. Isto explica o aumento das propriedades mecânicas e a modificação na estrutura morfológica para as combinações EVAL/XRQ. A perda na capacidade de deformação no ponto de ruptura estaria associado a ausência do coque.

O melhor resultado obtido neste trabalho foi para compósito EVAL-8 com 0,5% (m/m) de xisto retornado queimado, para o qual constatamos os maiores aumentos de valores em duas das três propriedades mecânicas analisadas, que são o módulo de young com um aumento de 75% e a tensão de ruptura com 121% de aumento.

Quando analisamos em conjunto todas as propriedades mecânicas, destacou-se o compósito EVAL-18 com 1% de XRQ, sendo que para todos os ensaios realizados tanto em testes de tensão *versus* deformação pôde-se constatar o aumento nas propriedades mecânicas de tensão de ruptura e módulo de young . Além de se observar nas micrografias separação de fases nítidas com o ancoramento da matriz polimérica na superfície da partícula.

E por fim podemos afirmar através das micrografias obtidas, que o processamento está fraturando a partícula de XR e XRQ, com possível desfoleamento das lâminas no material, o que melhora a dispersão do XR e XRQ na matriz polimérica.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Barbosa, R.V.; Baumhardt Neto, R.; Mauler, R. S., Gorga, C.J.P.; *J. Applied Polymer Science*; 2002, **84**, 1555
2. Nascimento, R. S. V.; *The potential of Brazilian oil shale as a filler for thermoplastics – Ph.D. Thesis*, Cranfield Institute of Technology School of Industrial Sciences. 1987
3. Mark, H.F.; Bikales, N.M.; Overberger, C.G.; Menges, G.; *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*; Vol. 7; John Wiley & Sons; New York; 1987
4. Kojima, Y.; Usuki, A.; Kawasumi, M.; Okada, A.; *Journal Polymer Science; Part A; Polym. Chem.*; **31**, 1993, 983
5. Liu, Z.H.; Zhu, X.G.; Li, Q.; Qi, Z.N.; Wang, F.S.; *Polymer*, 1998; **39**; nº 10; 1863-1868
6. Krishnamoorti, R.K.; Vaia, R.A.; Giannelis, E.P.; *Chem. Mater.*; **8**; 1996; 1728
7. Krumova, M.; Lopez, D.; Benavente, R.; et al.; *Polymer*, 41; 2000; 9265-9272
8. Suzuki, M.; Yoshida, T.; et al.; *Polymer*, 41; 2000; 4531-4536
9. Brandrup, J.; Immergut, E. H.; Grulke, E. A. ; *Polymer Handbook*; 4^a Edition; John Wiley & Sons, Inc., 1999
10. Lee, S. Y. ; Kim, S. C.; *Journal of Applied Polymer Science*; 1998; **68**; 1245-1256
11. Hummel, D.O.; *Atlas of polymer and Plastics Analysis*; Vol. 2; New York; 1988
12. Badawy. M.,M.; *Polymer Testing*; 2000; **19**; 341-348
13. Barbosa, R.V., Baumhardt Neto, R., Mauler, R. S., Gorga, C.J.P.; *Polymer Testing*; 2001, **20**, 357
14. Fu, Q.; Wang, G.; Shen, J.; *Journal of Applied Polymer Science*, 1993, **49**.
15. Li, D. M.; Zheng, W. G.; Qi, Z. N.; *Journal Material Science*, 1994, **29**, 3754
16. Fu, Q.; Wang, G.; Liu, C.; *Polymer*, 1995, **36**, 2397 –2401
17. Wu, S.; *Journal Polymer Science and Polymer Physics*, 1983, **21**, 699
18. Zhang, A.; Wang, L.; Zhou, Y.; *Polymer Testing*, 2003, **22**, 133-141

19. Ismail, H.; Freakley, P. K.; Sheng, E.; *European Polymer Journal*, 1995, **11**, 1049 – 1056;
20. Furtado, C.R.G.; Leblanc, J.L.; Nunes, R.C.R.; *European Polymer Journal*, 1999, **35**, 1319 - 1325
21. Petratu, F.; Popa, M.; Tudose, R.; *Influence of Charging Materials on the Rheological Behavior of High-Density Polyethylene Melts*; *Polym.-Plastics Technol. Eng.*; 1999; **38(4)**; 659
22. Suwanprateeb, J.; Tiemprattee, S.; Kangwantrakool, S.; Hemachandra, K.; *Journal Applied Polymer Science*, 1998, **70(9)**, 1717
23. Norma ASTM E 380
24. Mark, H.F.; Bikales, N.M.; Overberger, C.G.; Menges, G.; *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*; Vol. 17; John Wiley & Sons; New York; 1989
25. March, J.; *Advanced Organic Chemistry*, John Wiley & Sons; 3^a Ed; New York; 1985
26. Carey, A. F.; Sunberg, R. J.; *Advanced Organic Chemistry*; Plenum Press; New York; Second Edition; 1984
27. Carroll, F. A.; *Perspectives on Structure and Mechanism in Organic Chemistry*; Brooks/Cole Publishing Company; New York; 1998
28. Mark, H.F.; Bikales, N.M.; Overberger, C.G.; Menges, G.; *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*; Vol. 4; John Wiley & Sons; New York; 1986
29. McCrone, W.C.; Draftz, R.G.; Delly, J.G.; *Particle Atlas Two*; Ann Arbor Science Publishers; Mich.; 1973
30. Mark, H.F.; Othmer, D.F.; Overberger, C.G.; Seaborg, G.T.; *Encyclopedia of Chemical technology*; Vol. 10; John Wiley & Sons; New York; 1980
31. Gregg, G.J.; Sing, K.S.W.; *Adsorption, Surface Area, and Porosity*; Academic Press Inc; New York; 1967
32. Allen, T.; *Particle Size Measurement*; Chapman and Hall; London, 1974
33. Brunauer, S.; Emmett, P.H.; Teller, E.; *Journal American Chemical Soc.*; 1938, **60**; 309
34. Irani, R.R.; Callis, C.F.; *Particle Size: Measurement Interpretation and Application*; John Wiley & Sons; New York; 1963

35. Furnas, C.C.; *Ind. Eng. Chem.*; 1931; **23**; 1052
36. McLean, V.; *Chemical Additives for the Plastics Industry*; Noyes Data Corporation; New Jersey, 1987
37. Norma ASTM D 523-67
- 38.. Norma ASTM D 97
39. Kaufman, S. H.; *Introduction to Polymer Science and Tecnology: An SPE Textbook*, Jonh Wiley & Sons, New York, 1997
40. Mascia, L.; *Thermoplastics: Materials Engineering*; 2^a Ed.; Elsevier Applied Science; London, 1989
41. Cheremisinoff, P. N.; *Handbooh of Polymer Science and Technology: Composites and Specialty Applications*; Vol. 4; Marcel Dekker, Inc.; New York; 1989
42. Hutley, J.T.; Darlington, M.W. ; *Poly. Commun.*; 1985; **26**; 264-267
43. Bicerano, J.; *Prediction of polymer Properties*; 2^a Ed.; Marcel Dekker, Inc.; New York; 1996
44. Pearson, J.R. A.; *Mechanics of Polymer Processing*; Elsevier Applied Science; London; 1985
45. Hiemenz P. C.: *Polymer Chemistry – The Basic Concepts*; Marcell Dekker , Inc. ; New York ; 1984
46. Atkins, P. W.; *Physical Chemistry*; Oxford University Press; New York 2001
H Berry, R. S.; Rice, S. A.; Ross, J.; *Physical Chemistry*; Jonh Wiley & Sons; New York ;1980
47. Stevens, M. P.; *Polymer Chemistry – An Introduction*; Oxford University Press; New York; Second Edition; 1990
48. Lucas, E. F.; Soares, B. G.; Monteiro, E. E. C.; *Caracterização de Polímeros - Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica*; E-Papers; Rio de Janeiro, 2001
49. Boyd, R.H.; *Polymer*, 1985; **26**; 323-347
50. Woo, L.; Ling, M.T.K.; Westphal, S.P.; *Thermochemica Acta*; 1994; **243**; 147-154

51. Barbosa, R. V.; Soares, B. G.; Gomes, A. S.; *Journal Applied Polymer Science*; 1993, **47**; 1418
52. Koopsmans, R. J.; Van Der Linden, R.; Vansant, E. F.; *Polymer Engineering and Science*; 1982; **22(14)**; 878-882
53. Pavia, D.L.; Lampman, G.M.; Kriz, G.S.; *Introduction to Spectroscopy*, Brooks/Cole; Canada; 2001
54. Silverstein, R.M.; Bassler, G.C.; Morrill, T.C.; *Spectrometric Identification of Organic Compounds*; John Wiley & Sons; Fifth Edition; New York; 1991
55. Nagata, K.; Kodama, S.; Kawasaki, H.; Deki, S.; Mizahata, M.; *Journal of Applied Polymer Science*; 1995; **56**; 1313