

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

**CLÁUDIA GAZZANA SCHNEIDER**

**UTILIZAÇÃO DE CRISOTILA  
MODIFICADA QUIMICAMENTE  
COMO CARGA EM POLIETILENO  
DE ALTA DENSIDADE**

**Prof. Dr. Ronilson Vasconcelos Barbosa**

**Orientador**

**Profa. Dra. Raquel Santos Mauler**

**Co-orientadora**

**Porto Alegre, 29 de Outubro de 2008**

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

CLÁUDIA GAZZANA SCHNEIDER

UTILIZAÇÃO DE CRISOTILA  
MODIFICADA QUIMICAMENTE  
COMO CARGA EM POLIETILENO  
DE ALTA DENSIDADE

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

Prof. Dr. Ronilson Vasconcelos Barbosa

Orientador

Profa. Dra. Raquel Santos Mauler

Co-orientadora

Porto Alegre, 29 de Outubro de 2008

A presente tese foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre setembro de 2004 e agosto de 2008, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob orientação do Professor Doutor Ronilson Vasconcelos Barbosa e co-orientação da Professora Doutora Raquel Santos Mauler. A tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Química pela seguinte banca examinadora:

**Comissão Examinadora:**

Prof. Dr. César Liberato Petzhold  
IQ/UFRGS

Prof. Dr. Ricardo Vinicius Bof de Oliveira  
IQ/UFRGS

Prof. Dra. Nara Regina de Souza Basso  
PUC/RS

Dra. Adriane Simanke  
Braskem/RS

Prof. Dr. Ronilson Vasconcelos Barbosa  
Orientador

Profa. Dra. Raquel Santos Mauler  
Co-orientadora

Cláudia Gazzana Schneider

## **AGRADECIMENTOS**

- Ao Prof. Ronilson Vasconcelos Barbosa, pela orientação, dedicação e apoio dado durante a realização deste trabalho;
- À Prof<sup>a</sup>. Raquel Santos Mauler, pela co-orientação e apoio deste trabalho;
- Aos meus pais, Roberto Schneider e Elaine Marisa Gazzana Schneider, que me deram amor, educação e incentivo, sem os quais não teria alcançado felicidade e sucesso;
- Ao meu esposo, Carlos José Perez Gorga, pelo apoio, companheirismo, paciência e, além disso, carinho nas horas difíceis;
- Ao meu irmão, Ricardo Gazzana Schneider, que sempre me incentivou a ir atrás dos meus sonhos;
- Ao Prof. Vitor Paulo Pereira, do Instituto de Mineralogia da UFRGS, pelos ensinamentos dispensados e pelas palavras amigas que me foram muito úteis;
- Ao Vinicius, do Laboratório K-215, pelas análises de TGA realizadas;
- A todos os colegas e amigos do Instituto de Química da UFRGS, em especial a Patrícia e Cristiane, pela amizade;
- A CAPES e ao CNPq pelo auxílio financeiro.

## RESUMO

Neste trabalho foram avaliadas as propriedades dos compósitos a base de polietileno de alta densidade com a adição de crisotila não modificada e crisotila modificada quimicamente com dois tipos de organossilanos (octiltriétoxissilano e octadeciltrimetoxissilano), variando a concentração destes organossilanos na crisotila. A crisotila funcionalizada foi utilizada para obtenção de compósitos com PEAD e foi avaliado o desempenho destes materiais comparando com a matriz polimérica pura. A utilização de dois organossilanos diferentes teve por objetivo avaliar o efeito do tamanho das cadeias carbônicas laterais presentes no mesmo, sua interação com o polímero e relacionar este efeito com as variações nas propriedades do polímero.

Os compósitos foram preparados em percentuais variados para que pudesse ser avaliado como a concentração da carga atua no processamento e como influencia as propriedades do mesmo. Os compósitos obtidos do processamento foram caracterizados através de propriedades mecânicas, dinâmico-mecânicas, térmicas e morfológicas.

Os resultados mostram que a adição de crisotila melhora as propriedades finais do polietileno de alta densidade e que a modificação química da superfície da carga com diferentes organossilanos influencia nestas propriedades também.

Os resultados indicam que os dois organossilanos utilizados neste trabalho atuam de maneiras diferentes. O organossilano com cadeia orgânica mais curta (octiltriétoxissilano) tem um efeito maior no módulo de Young (melhorando a resistência mecânica do material no momento da solicitação de um esforço), enquanto que o organossilano com cadeia orgânica maior (octadeciltrimetoxissilano) influencia mais na capacidade de deformação do compósito (alongamento na ruptura), melhorando esta propriedade.

De acordo com os resultados obtidos das análises e também o custo da crisotila, podemos concluir que este é um material muito promissor para a aplicação na obtenção de compósitos de PEAD. Também devemos ressaltar que este tipo de compósito com crisotila nunca havia sido obtido. Deste modo, quando foi realizada uma vasta revisão bibliográfica nenhum material relacionado a esta aplicação foi encontrado, o que mostra o grande campo de aplicação que este trabalho poderá ter.

## ABSTRACT

In this work it was studied the behavior of the properties of the composites of high density polyethylene with the addition of the chrysotile in modified and chrysotile modified chemically with two organossilanes (octyltriethoxysilane and octadecyltrimethoxysilane) types. The modified chrysotile was used o, for to be obtained composites with HDPE and to evaluate the acting of these when compared to the same polymeric matrix. The use of two different organossilanes had for objective to evaluate the effect of the size of the lateral carbonic chains presents in the same, its interaction with the polymers and to relate this effect with the variations in the properties of the polymers.

The composites were prepared in percentile varied so that it could be evaluated as the concentration of the load it acts in the processing and as it influences the properties of the same. The obtained composites of the processing were characterized through mechanical, dynamic-mechanical, thermal and morphologic properties.

The results showed that the chrysotile addition improves some properties of the high density polyethylene and that the chemical modification of the surface of the load with different organossilanes influences in these properties.

The results indicate that the two organossilanes used in this work act in different ways. The organossilane with organic chain more it tans (octyltriethoxysilane) has a larger effect in the module of Young (improving the mechanical resistance of the material in the moment of the solicitation of an strength), while the organossilane with larger organic chain (octadecyltrimethoxysilane) it influences more in the capacity of deformation of the composite (elongation at rupture), improving this property.

In agreement with the obtained results of the analyses and also the cost of the chrysotile, we can conclude that this is a very promising material for the application in the obtaining of composites of HDPE. We should also point out that this composite type with chrysotile had never been obtained. This way, when a vast bibliographical revision was accomplished any related material the this application it was found, what shows the great application field that this work can have.

## ÍNDICE GERAL:

1.	INTRODUÇÃO.....	01
2.	OBJETIVOS.....	05
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	06
3.1.	MATRIZES TERMORRÍGIDAS E TERMOPLÁSTICAS.....	06
3.2.	CARGAS.....	07
3.2.1.	Propriedades dos componentes individuais e composição.....	10
3.2.2.	Grau de interação entre as fases.....	11
3.2.3.	Razão de aspecto e porosidade da carga.....	13
3.2.4.	Grau de dispersão.....	14
3.3.	PROPRIEDADES DAS PARTÍCULAS DE CARGA.....	15
3.3.1.	Tamanho de partícula e sua distribuição.....	15
3.3.2.	Área superficial e energia livre de superfície.....	16
3.4.	INTERAÇÃO POLÍMERO CARGA.....	18
3.4.1.	Mecanismos de adesão da interface polímero/carga.....	19
3.4.2.	Cristalização dos compósitos.....	21
3.4.3.	Mecanismo de reforço por fibras.....	22
3.4.3.1.	Reforço por fibras contínuas.....	23
3.4.3.2.	Reforço por fibras descontínuas.....	25
3.4.4.	Fibra de vidro.....	27
3.5.	AMIANTO.....	29
3.5.1.	Fenômeno da serpentinização.....	31
3.5.2.	Disposição das fibras nas rochas.....	32
3.5.3.	Amianto crisotila.....	33
3.5.4.	Legislação sobre o uso do amianto no Brasil.....	38
3.6.	POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE (PEAD).....	40
4.	EXPERIMENTAL.....	42
4.1.	MATERIAIS.....	42
4.2.	PREPARAÇÃO DOS COMPÓSITOS.....	43
4.3.	TÉCNICAS ANALÍTICAS UTILIZADAS NA CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	44
4.3.1.	Difração de Raios X.....	44
4.3.2.	Espectroscopia no infravermelho.....	45
4.3.3.	Análise termogravimétrica (TGA).....	46
4.3.4.	Análise elementar de CHN.....	47
4.3.5.	Avaliação das curvas de torque.....	47

4.3.6.	Propriedades mecânicas dos compósitos.....	47
4.3.7.	Análise dinâmico-mecânica (DMA).....	48
4.3.8.	Calorimetria diferencial de varredura (DSC).....	49
4.3.9.	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	50
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	52
5.1.	DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	52
5.2.	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO.....	53
5.3.	ANÁLISE DE TGA.....	57
5.4.	ANÁLISE ELEMENTAR DE CHN.....	60
5.5.	AVALIAÇÃO DAS CURVAS DE TORQUE.....	62
5.5.1	Octiltriétoxisilano.....	62
5.5.2	Octadeciltrimetóxisilano.....	65
5.6.	PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS COMPÓSITOS.....	67
5.6.1	Octiltriétoxisilano.....	67
5.6.1.1.	Adição de 20 % de Octiltriétoxisilano.....	73
5.6.1.2.	Teste da Lavagem da Crisotila.....	74
5.6.1.3.	Teste com corpos de prova injetados.....	75
5.6.2.	Octadeciltrimetóxisilano.....	76
5.7.	PROPRIEDADES DINÂMICO-MECÂNICAS.....	81
5.7.2.	Octiltriétoxisilano.....	86
5.7.3.	Octadeciltrimetóxisilano.....	98
5.8.	PROPRIEDADES TÉRMICAS.....	108
5.8.1.	Octiltriétoxisilano.....	109
5.8.2.	Octadeciltrimetóxisilano.....	111
5.9.	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	114
5.9.1.	Octiltriétoxisilano.....	114
5.9.2.	Octadeciltrimetóxisilano.....	121
6.	CONCLUSÕES.....	126
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	130
8.	ANEXOS.....	137



## ÍNDICE DE TABELAS:

<b>Tabela I</b>	Principais cargas utilizadas em polímeros e algumas de suas características.....	9
<b>Tabela II</b>	Composição de fibras de vidro utilizadas na manufatura de compósitos.....	28
<b>Tabela III</b>	Variedades de amianto.....	31
<b>Tabela IV</b>	Características do amianto crisotila.....	34
<b>Tabela V</b>	Descrição das principais bandas do espectro na região do infravermelho da crisotila pura.....	53
<b>Tabela VI</b>	Descrição das principais bandas do espectro na região do infravermelho do octiltriétoxisilano e octadeciltrimetoxisilano.....	55
<b>Tabela VII:</b>	Resultados de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio presente nas amostras de crisotila pura e modificada quimicamente com octiltriétoxisilano.....	61
<b>Tabela VIII</b>	Propriedades mecânicas do PEAD puro e compósito de PEAD/crisotila não modificada e modificada quimicamente com 1, 5 e 10 % (m/m) de octiltriétoxisilano.....	68
<b>Tabela IX</b>	Propriedades mecânicas dos compósitos com 5% de crisotila modificada quimicamente com octiltriétoxisilano	73
<b>Tabela X</b>	Propriedades mecânicas do compósito com adição de 5% de crisotila modificada quimicamente com 5% (m/m) de octiltriétoxisilano, lavada e não lavada com acetona..	75
<b>Tabela XI</b>	Propriedades mecânicas de alguns compósitos com corpos de prova injetados.....	76
<b>Tabela XII</b>	Propriedades mecânicas do PEAD puro e compósitos de PEAD/crisotila modificada quimicamente com 1, 5 e 10 % (m/m) de octadeciltrimetoxisilano.....	77
<b>Tabela XIII</b>	Resultados de módulo de armazenamento para o PEAD puro e para os compósitos de PEAD/crisotila não modificada em algumas temperaturas analisadas.....	83

<b>Tabela XIV</b>	Principais transições observadas para a curva módulo de perda <i>versus</i> temperatura (Figura 37) para o PEAD puro e PEAD/Crisotila não modificada.....	84
<b>Tabela XV</b>	Resultados de módulo de armazenamento para o PEAD puro e para os compósitos de e PEAD/crisotila modificada quimicamente com 1% (m/m) de octiltriétoxissilano em algumas temperaturas analisadas..	88
<b>Tabela XVI</b>	Resultados de módulo de armazenamento para o PEAD puro e para os compósitos de e PEAD/crisotila modificada quimicamente com 5% (m/m) de octiltriétoxissilano em algumas temperaturas analisadas..	89
<b>Tabela XVII</b>	Resultados de módulo de armazenamento para o PEAD puro e para os compósitos de e PEAD/crisotila modificada quimicamente com 10% (m/m) de octiltriétoxissilano em algumas temperaturas analisadas..	90
<b>Tabela XVIII</b>	Principais transições observadas para a curva do módulo de perda <i>versus</i> temperatura (Figura 38) para o PEAD puro e PEAD/crisotila modificada quimicamente com 1% (m/m) de octiltriétoxissilano.....	93
<b>Tabela XIX</b>	Principais transições observadas para a curva do módulo de perda <i>versus</i> temperatura (Figura 39) para o PEAD puro e PEAD/Crisotila modificada quimicamente com 5% (m/m) de octiltriétoxissilano.....	94
<b>Tabela XX</b>	Principais transições observadas para a curva do módulo de perda <i>versus</i> temperatura (Figura 40) para o PEAD puro e PEAD/Crisotila modificada quimicamente com 10% (m/m) de octiltriétoxissilano.....	95
<b>Tabela XXI</b>	Resultados de módulo de armazenamento para o PEAD puro e para os compósitos de e PEAD/crisotila modificada quimicamente com 1% (m/m) de octadeciltrimetoxissilano em algumas temperaturas analisadas.....	100

<b>Tabela XXII</b>	Resultados de módulo de armazenamento para o PEAD puro e para os compósitos de e PEAD/crisotila modificada quimicamente com 5% (m/m) de octadeciltrimetoxisilano em algumas temperaturas analisadas.....	101
<b>Tabela XXIII</b>	Resultados de módulo de armazenamento para o PEAD puro e para os compósitos de e PEAD/crisotila modificada quimicamente com 10% (m/m) de octadeciltrimetoxisilano em algumas temperaturas analisadas.....	101
<b>Tabela XXIV</b>	Principais transições observadas para a curva de módulo de perda <i>versus</i> temperatura (Figura 51) para o PEAD puro e PEAD/Crisotila modificada quimicamente com 1% (m/m) de octadeciltrimetoxisilano.....	104
<b>Tabela XXV</b>	Principais transições observadas para a curva de módulo de perda <i>versus</i> temperatura (Figura 52) para o PEAD puro e PEAD/Crisotila modificada quimicamente com 5% (m/m) de octadeciltrimetoxisilano.....	105
<b>Tabela XXVI</b>	Principais transições observadas para a curva de módulo de perda <i>versus</i> temperatura (Figura 53) para o PEAD puro e PEAD/Crisotila modificada quimicamente com 10% (m/m) de octadeciltrimetoxisilano.....	106
<b>Tabela XXVII</b>	Temperatura de fusão, temperatura de cristalização e cristalinidade para os compósitos PEAD/Crisotila não modificada e PEAD/ Crisotila modificada quimicamente com 1, 5 e 10% (m/m) de octiltriétoxisilano.....	110
<b>Tabela XXVIII</b>	Temperatura de fusão, temperatura de cristalização e cristalinidade para os compósitos PEAD/Crisotila não modificada e PEAD/ Crisotila modificada quimicamente com 1, 5 e 10% (m/m) de octadeciltrimetoxisilano.....	112

## ÍNDICE DE FIGURAS:

<b>Figura 1</b>	Componentes de um compósito polimérico.....	10
<b>Figura 2</b>	Compósito com fibras alinhadas submetidas a uma força $F_c$ .	23
<b>Figura 3</b>	Gráfico de tensão <i>versus</i> deformação dos componentes do compósito (fibra e matriz) mostrado na Figura 2.....	24
<b>Figura 4</b>	Transferência de tensões na interface, em função do comprimento da fibra.....	26
<b>Figura 5</b>	Fibra descontínua incorporada a uma matriz polimérica.....	26
<b>Figura 6</b>	Veios compactos de fibras no interior da rocha serpentinito.	32
<b>Figura 7</b>	Fibras naturais da crisotila em rocha.....	36
<b>Figura 8</b>	Fotografia de antigorita + crisotila (origem: Silésia na Alemanha).....	37
<b>Figura 9</b>	Fotografia da antigorita e crisotila (origem: Lavras do Sul-RS).....	37
<b>Figura 10</b>	Fotografia da crisotila com as fibras (origem: Quebec no Canadá).....	38
<b>Figura 11</b>	Fórmula estrutural do octiltriétoxisilano.....	42
<b>Figura 12</b>	Fórmula estrutural do octadeciltrimetoxisilano.....	43
<b>Figura 13</b>	Esquema da reação da crisotila com o octiltriétoxisilano, onde HO-SiR representa a crisotila.....	43
<b>Figura 14</b>	Difratograma de Raios X da crisotila pura e do respectivo padrão da crisotila.....	52
<b>Figura 15</b>	Espectro no infravermelho da crisotila pura.....	53
<b>Figura 16</b>	Espectro no infravermelho do octiltriétoxisilano.....	54
<b>Figura 17</b>	Espectro no infravermelho do octadeciltrimetoxisilano.....	55
<b>Figura 18</b>	Espectro no infravermelho da crisotila pura e modificada com 1, 5 e 10% (m/m) de octiltriétoxisilano.....	56
<b>Figura 19</b>	Ampliação da região de 1000 a 600 $\text{cm}^{-1}$ do espectro no infravermelho da crisotila pura e modificada com 1, 5 e 10% (m/m) de octiltriétoxisilano.....	57
<b>Figura 20</b>	Curvas termogravimétricas da crisotila não modificada quimicamente.....	58

<b>Figura 21</b>	Curvas termogravimétricas da crisotila modificada quimicamente com 10% (m/m) de octiltriétoxissilano.....	59
<b>Figura 22</b>	Curvas termogravimétricas da crisotila modificada quimicamente com 10% (m/m) de octadeciltrimetoxissilano..	59
<b>Figura 23</b>	Curvas de torque para o PEAD puro e os compósitos PEAD/crisotila não modificada.....	62
<b>Figura 24</b>	Curvas de torque para o PEAD puro e os compósitos PEAD/crisotila modificada quimicamente com 1% (m/m) octiltriétoxissilano.....	63
<b>Figura 25</b>	Curvas de torque para o PEAD puro e os compósitos PEAD/crisotila modificada quimicamente com 5% (m/m) octiltriétoxissilano.....	64
<b>Figura 26:</b>	Curvas de torque para o PEAD puro e os compósitos PEAD/crisotila modificada quimicamente com 10% (m/m) octiltriétoxissilano.....	64
<b>Figura 27</b>	Curvas de torque para o PEAD puro e os compósitos PEAD/crisotila modificada quimicamente com 1% (m/m) octadeciltrimetoxissilano.....	65
<b>Figura 28</b>	Curvas de torque para o PEAD puro e os compósitos PEAD/crisotila modificada quimicamente com 5% (m/m) octadeciltrimetoxissilano.....	66
<b>Figura 29</b>	Curvas de torque para o PEAD puro e os compósitos PEAD/crisotila modificada quimicamente com 10% (m/m) octadeciltrimetoxissilano.....	66
<b>Figura 30</b>	Gráfico de teor de carga no compósito <i>versus</i> torque.....	67
<b>Figura 31</b>	Gráfico da tensão no ponto de ruptura <i>versus</i> % de crisotila para compósitos de PEAD/crisotila não modificada e PEAD/crisotila modificada com os octiltriétoxissilano nos diversos percentuais de organossilano utilizados.....	69
<b>Figura 32</b>	Gráfico da tensão de escoamento <i>versus</i> % de crisotila para compósitos de PEAD/crisotila não modificada e PEAD/crisotila modificada com os octiltriétoxissilano nos diversos percentuais de organossilano utilizados.....	69

<b>Figura 33</b>	Gráfico do alongamento na ruptura <i>versus</i> % de crisotila para compósitos de PEAD/crisotila não modificada e PEAD/crisotila modificada com os octiltriétoxissilano nos diversos percentuais de organossilano utilizados.....	70
<b>Figura 34</b>	Gráfico do módulo de Young <i>versus</i> % de crisotila para compósitos de PEAD/crisotila não modificada e PEAD/crisotila modificada com os octiltriétoxissilano nos diversos percentuais de organossilano utilizados.....	70
<b>Figura 35</b>	Gráfico da tensão no ponto de ruptura <i>versus</i> % de crisotila para compósitos de PEAD/crisotila não modificada e PEAD/crisotila modificada com os octadeciltrimetoxissilano nos diversos percentuais de organossilano utilizados.....	78
<b>Figura 36</b>	Gráfico da tensão de escoamento <i>versus</i> % de crisotila para compósitos de PEAD/crisotila não modificada e PEAD/crisotila modificada com os octadeciltrimetoxissilano nos diversos percentuais de organossilano utilizados.....	78
<b>Figura 37</b>	Gráfico do alongamento na ruptura <i>versus</i> % de crisotila para compósitos de PEAD/crisotila não modificada e PEAD/crisotila modificada com os octadeciltrimetoxissilano nos diversos percentuais de organossilano utilizados.....	79
<b>Figura 38</b>	Gráfico do módulo de Young <i>versus</i> % de crisotila para compósitos de PEAD/crisotila não modificada e PEAD/crisotila modificada com os octadeciltrimetoxissilano nos diversos percentuais de organossilano utilizados.....	79
<b>Figura 39</b>	Módulo de armazenamento <i>versus</i> temperatura para o PEAD puro e PEAD/Crisotila não modificada.....	82
<b>Figura 40</b>	Módulo de perda <i>versus</i> temperatura para o PEAD puro e PEAD/crisotila não modificada.....	83
<b>Figura 41</b>	Curvas de Tan $\delta$ <i>versus</i> temperatura para o PEAD puro e PEAD/crisotila não modificada.....	85
<b>Figura 42</b>	Módulo de armazenamento <i>versus</i> temperatura, para o PEAD puro e PEAD/crisotila modificada quimicamente com 1% (m/m) de octiltriétoxissilano.....	86

<b>Figura 43</b>	Módulo de armazenamento <i>versus</i> temperatura, para o PEAD puro e PEAD/crisotila modificada quimicamente com 5% (m/m) de octiltriétoxissilano.....	86
<b>Figura 44</b>	Módulo de armazenamento <i>versus</i> temperatura, para o PEAD puro e PEAD/Crisotila modificada quimicamente com 10% (m/m) de octiltriétoxissilano.....	87
<b>Figura 45</b>	Módulo de perda <i>versus</i> temperatura para o PEAD puro e PEAD/crisotila modificada quimicamente com 1% (m/m) de octiltriétoxissilano.....	91
<b>Figura 46</b>	Módulo de perda <i>versus</i> temperatura para o PEAD puro e PEAD/Crisotila modificada quimicamente com 5% (m/m) de octiltriétoxissilano.....	92
<b>Figura 47</b>	Módulo de perda <i>versus</i> temperatura para o PEAD puro e PEAD/Crisotila modificada quimicamente com 10% (m/m) de octiltriétoxissilano.....	92
<b>Figura 48</b>	Curvas de $\text{Tan } \delta$ <i>versus</i> temperatura para o PEAD puro e PEAD/crisotila modificada quimicamente com 1% (m/m) de octiltriétoxissilano.....	96
<b>Figura 49</b>	Curvas de $\text{Tan } \delta$ <i>versus</i> temperatura para o PEAD puro e PEAD/crisotila modificada quimicamente com 5% (m/m) de octiltriétoxissilano.....	96
<b>Figura 50</b>	Curvas de $\text{Tan } \delta$ <i>versus</i> temperatura para o PEAD puro e PEAD/crisotila modificada quimicamente com 10% (m/m) de octiltriétoxissilano.....	97
<b>Figura 51</b>	Módulo de armazenamento <i>versus</i> temperatura para o PEAD puro e PEAD/Crisotila modificada quimicamente com 1% (m/m) de octadeciltrimetoxissilano.....	98
<b>Figura 52</b>	Módulo de armazenamento <i>versus</i> temperatura para o PEAD puro e PEAD/Crisotila modificada quimicamente com 5% (m/m) de octadeciltrimetoxissilano.....	99
<b>Figura 53</b>	Módulo de armazenamento <i>versus</i> temperatura para o PEAD puro e PEAD/Crisotila modificada quimicamente com 10% (m/m) de octadeciltrimetoxissilano.....	99

<b>Figura 54</b>	Módulo de perda <i>versus</i> temperatura para o PEAD puro e PEAD/Crisotila modificada quimicamente com 1% (m/m) de octadeciltrimetoxisilano.....	103
<b>Figura 55</b>	Módulo de perda <i>versus</i> temperatura para o PEAD puro e PEAD/Crisotila modificada quimicamente com 5% (m/m) de octadeciltrimetoxisilano.....	103
<b>Figura 56</b>	Módulo de perda <i>versus</i> temperatura para o PEAD puro e PEAD/Crisotila modificada quimicamente com 10% (m/m) de octadeciltrimetoxisilano.....	104
<b>Figura 57</b>	Curvas de Tan $\delta$ <i>versus</i> temperatura para o PEAD puro e PEAD/Crisotila modificada quimicamente com 1% (m/m) de octadeciltrimetoxisilano.....	107
<b>Figura 58</b>	Curvas de Tan $\delta$ <i>versus</i> temperatura para o PEAD puro e PEAD/Crisotila modificada quimicamente com 5% (m/m) de octadeciltrimetoxisilano.....	107
<b>Figura 59</b>	Curvas de Tan $\delta$ <i>versus</i> temperatura para o PEAD puro e PEAD/Crisotila modificada quimicamente com 10% (m/m) de octadeciltrimetoxisilano.....	108
<b>Figura 60</b>	Termograma da crisotila não modificada quimicamente.....	113
<b>Figura 61</b>	Micrografias para a crisotila não modificada quimicamente. (a) aumento de 1000 X e (b) aumento de 4000 X.....	114
<b>Figura 62</b>	Micrografias para a crisotila modificada quimicamente com (a) e (b) 1% (m/m) de octiltriétoxisilano, (c) e (d) 5% (m/m) de octiltriétoxisilano e (e) e (f) 10% (m/m) de octiltriétoxisilano, nas ampliações 1000 e 4000 X, respectivamente.....	115
<b>Figura 63</b>	Micrografias para o PEAD puro, aumento de (a) 1000 e (b) 4000 X.....	116
<b>Figura 64</b>	Micrografias para os compósitos de PEAD/crisotila não modificada com (a) e (b) 0,1% e (c) e (d) 5% de carga, nas ampliações de 1000 X e 4000 X, respectivamente.....	117



<b>Figura 65</b>	Micrografias para os compósitos de PEAD/crisotila modificada quimicamente com 1% (m/m) de octiltriétoxissilano com (a) e (b) 0,1 % e (c) e (d) 5% de carga, nas ampliações de 1000 X e 4000 X, respectivamente.....	118
<b>Figura 66</b>	Micrografias para os compósitos de PEAD/crisotila modificada quimicamente com 5% (m/m) de octiltriétoxissilano com (a) e (b) 0,1 % e (c) e (d) 5% de carga, nas ampliações de 1000 X e 4000 X, respectivamente.....	119
<b>Figura 67</b>	Micrografias para os compósitos de PEAD/crisotila modificada quimicamente com 10% (m/m) de octiltriétoxissilano com (a) e (b) 0,1 % e (c) e (d) 5% de carga, nas ampliações de 1000 X e 4000 X, respectivamente.....	120
<b>Figura 68</b>	Micrografias para a crisotila modificada quimicamente com (a) e (b) 1% (m/m) de octadeciltrimetoxissilano, (c) e (d) 5% (m/m) de octadeciltrimetoxissilano e (e) e (f) 10% (m/m) de octadeciltrimetoxissilano, nas ampliações 1000 e 4000 X, respectivamente.....	122
<b>Figura 69</b>	Micrografias para os compósitos de PEAD/crisotila modificada quimicamente com 1% (m/m) de octadeciltrimetoxissilano com (a) e (b) 0,1 % e (c) e (d) 5% de carga, nas ampliações de 1000 X e 4000 X, respectivamente.....	123
<b>Figura 70</b>	Micrografias para os compósitos de PEAD/crisotila modificada quimicamente com 5% (m/m) de octadeciltrimetoxissilano com (a) e (b) 0,1 % e (c) e (d) 5% de carga, nas ampliações de 1000 X e 4000 X, respectivamente.....	124

<b>Figura 71</b>	Micrografias para os compósitos de PEAD/crisotila modificada quimicamente com 10% (m/m) de octadeciltrimetoxisilano com (a) e (b) 0,1 % e (c) e (d) 5% de carga, nas ampliações de 1000 X e 4000 X, respectivamente.....	125
<b>Anexo 1</b>	Espectro no infravermelho da crisotila pura.....	137
<b>Anexo 2</b>	Espectro no infravermelho do octiltriétoxisilano.....	138
<b>Anexo 3</b>	Espectro no infravermelho do octadeciltrimetoxisilano.....	139
<b>Anexo 4</b>	Espectro no infravermelho da Crisotila pura e modificada com 1, 5 e 10% (m/m) de octiltriétoxisilano.....	140
<b>Anexo 5</b>	Ampliação da região de 1500 a 2000 $\text{cm}^{-1}$ do espectro no infravermelho da crisotila pura e modificada com 1, 5 e 10% (m/m) de octiltriétoxisilano.....	141
<b>Anexo 6</b>	Termograma para o PEAD puro e PEAD/Crisotila não modificada quimicamente.....	142
<b>Anexo 7</b>	Termograma para o PEAD puro e PEAD/Crisotila modificada quimicamente com 1% (m/m) de octiltriétoxisilano.....	142
<b>Anexo 8</b>	Termograma para o PEAD puro e PEAD/Crisotila modificada quimicamente com 5% (m/m) de octiltriétoxisilano.....	143
<b>Anexo 9</b>	Termograma para o PEAD puro e PEAD/Crisotila modificada quimicamente com 10% (m/m) de octiltriétoxisilano.....	143
<b>Anexo 10</b>	Termograma para o PEAD puro e PEAD/Crisotila modificada quimicamente com 1% (m/m) de octadeciltrimetoxisilano.....	144
<b>Anexo 11</b>	Termograma para o PEAD puro e PEAD/Crisotila modificada quimicamente com 5% (m/m) de octadeciltrimetoxisilano.....	144
<b>Anexo 12</b>	Termograma para o PEAD puro e PEAD/Crisotila modificada quimicamente com 10% (m/m) de octadeciltrimetoxisilano.....	145

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

- $\alpha$ : Transição relacionada a fase cristalina do material
- A: Área da secção transversal da fibra;
- ASTM: American Society for Testing and Materials;
- CHN: Análise elementar (carbono, hidrogênio, nitrogênio);
- CP: Crisotila pura;
- CS: Crisotila quimicamente modificada com organossilano;
- d: Diâmetro;
- D: Distribuição do tamanho de partícula;
- $d_i$ : Menor diâmetro para a distribuição de tamanho;
- dip: Distância interplanar;
- DNPM: Departamento Nacional de Produção Mineral;
- $D_m$  : Capacidade de uma monocamada;
- $\Delta H$ : Variação de entalpia;
- DMA: Análise dinâmico mecânica;
- DSC: Calorimetria diferencial de varredura;
- $\epsilon$ : Deformação;
- E: Deformação definida pela regra das misturas;
- $\phi$ : Fração de volume;
- F: Força;
- $F_c$ : Força aplicada no compósito;
- $F_m$ : Força aplicada na matriz polimérica;
- FE: Fase estacionária;
- FM: Fase móvel;
- $F_f$ : Força aplicada nas fibras;
- $\gamma$ : Transição relacionada a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ )
- Hz: Hertz;
- IPN: Rede polimérica interpenetrante;
- IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry;
- IV: Infravermelho;
- $J/m^2$ : Joule por metro quadrado;
- JCPDS: Joint Committee on Powder Diffraction Standards;

L: Comprimento da fibra;  
L<sub>c</sub>: Comprimento crítico da fibra;  
 $\lambda$ : Comprimento de onda;  
L/D: Relação entre largura e comprimento;  
MEV: Microscópio eletrônico de varredura;  
N<sub>i</sub>: Número de partículas na distribuição de tamanho;  
 $\eta_0$ : Direção de aplicação da força sobre as fibras que compõe o compósito;  
OMS: Organização Mundial de Saúde;  
PEAD: Polietileno de alta densidade;  
% wt: Percentagem em peso de carga;  
% vol: Percentual volumétrico de carga;  
pH: Potencial hidrogeniônico;  
phr: Partes de carga por 100 partes de resina;  
PP: Polipropileno;  
PVC: Poli(cloreto de vinila);  
 $\sigma$ : Tensão;  
 $\sigma_f$ : Diâmetro da fibra;  
t: Toneladas;  
T: Temperatura;  
 $\tau$ : resistência ao cisalhamento;  
 $\tau_i$ : Resistência ao cisalhamento da interface ou da matriz;  
 $\theta$ : Ângulo formado entre a aplicação da força e a direção das fibras no compósito;  
T<sub>g</sub>: Temperatura de transição vítrea;  
T<sub>m</sub>: Temperatura de fusão;  
TGA: Análise termogravimétrica;  
TG: termogravimetria;  
 $\Psi$ : Propriedade em avaliação do material em estudo;  
V: Fração volumétrica;  
W<sub>i</sub>: Fração peso de partículas em uma distribuição de tamanho;

# 1. INTRODUÇÃO

---

Desde a II Guerra Mundial tem havido uma grande expansão das indústrias de polímeros e produtos plásticos, adotando-se novos usos e tecnologias para estes materiais em velocidade surpreendente. Rapidamente os polímeros têm substituído materiais tradicionais como os metais, o vidro e a madeira nos mais diversos campos de aplicação, incluindo as indústrias automobilística, eletroeletrônica, da construção civil e em produtos com aplicações espaciais e militares. Nos dias de hoje, com a introdução de novos consumidores, a necessidade de novos materiais para atender o crescente consumo das pessoas, também a necessidade da indústria em desenvolver materiais mais baratos e que atendam uma faixa mais ampla de especificações, torna a área de polímeros um campo versátil com capacidade de atender a estas necessidades.

Esta versatilidade associada à ampla faixa de aplicação dos materiais poliméricos é possível pela síntese de novos polímeros (com estrutura química diferenciada) e pela modificação de polímeros já existentes. Neste último caso, têm-se como exemplos os copolímeros <sup>(1)</sup> as misturas poliméricas (blendas) <sup>(2, 3)</sup>, os compósitos <sup>(4)</sup> e os aditivos <sup>(5)</sup>.

Estas modificações introduzidas nos materiais poliméricos permitem o surgimento de novas aplicações destes materiais, onde podem ser obtidas a partir da adição de material inorgânico em polímeros (compósitos). Se estes compósitos apresentarem características similares às do polímero puro, o material inorgânico é denominado de “carga”, sendo adicionado apenas para redução de custos para a confecção de um determinado produto <sup>(2)</sup>. Caso a adição do material inorgânico produza materiais com propriedades melhores do que aquelas do polímero puro, o mesmo é denominado de carga reforçante ou agente de reforço. As propriedades destes compósitos são governadas principalmente pelo percentual de carga utilizado, condições de processamento, e interações na interface entre a fase inorgânica e a fase orgânica (polímero) <sup>(3, 6)</sup>.

É conhecido que em misturas polímero/carga, as propriedades resultantes dos compósitos estão intimamente relacionadas com a

compatibilidade entre cada um dos componentes, a qual depende da estrutura química e da interação entre as mesmas. Em um compósito, a interação entre o polímero (matriz) e a carga deve ser mais forte que a dos componentes puros <sup>(4)</sup>, facilitando a dispersão da carga na matriz polimérica, evitando assim a aglomeração da carga no compósito. Esta aglomeração é influenciada por vários fatores, tais como, condições de processamento e características da partícula (energia livre superficial) <sup>(5, 7, 8)</sup>. A formação e extensão da aglomeração são determinadas pela magnitude relativa das forças de adesão e as forças de separação no polímero fundido durante a homogeneização do compósito. Estas duas forças são influenciadas pelo diâmetro da partícula e o cisalhamento desenvolvido no fundido <sup>(9)</sup>.

A limitação de algumas propriedades mecânicas dos polímeros, é um dos fatores limitantes de uma possível aplicação destes, devido às especificações necessárias para uma determinada utilização. Associado a isto, a aparente fragilidade dos plásticos também é um fator que inibe a sua aplicação. Foi demonstrado que os plásticos podem ser reforçados pela incorporação de partículas em forma de fibras, que pode ser considerado um modo efetivo para melhorar as propriedades de impacto em peças poliméricas. Ainda, é possível melhorar as propriedades de impacto de polímeros através da incorporação de não elastômeros, isto é, plásticos reforçados com cargas inorgânicas <sup>(10, 11)</sup>.

As fibras são as cargas mais eficazes para melhorar as propriedades mecânicas dos polímeros em virtude da elevada razão de aspecto que possuem, entre a resistência mecânica e o diâmetro. A presença de fibras restringe a deformação da matriz e faz com que as solicitações recebidas sejam transferidas da matriz para as fibras através de tensões de cisalhamento na interface <sup>(12, 13)</sup>.

As poliolefinas são importantes polímeros na indústria em geral <sup>(1)</sup>. Uma poliolefina é um termoplástico muito versátil, devido ao amplo espectro de suas propriedades, as quais são alteradas conforme as condições de obtenção do material, tais como catalisadores utilizados ou pressão <sup>(14)</sup>.

Uma das poliolefinas mais utilizadas atualmente é o *polietileno* (ou *polimetileno*, de acordo com a denominação oficial da IUPAC) <sup>(15)</sup> é quimicamente o polímero mais simples. É representado pela cadeia:  $\{CH_2-$

$\text{CH}_2)_n$ . Devido à alta produção mundial, é também um dos mais baratos, sendo um dos tipos de plásticos mais comuns em diversas aplicações industriais. É quimicamente inerte, sendo obtido a partir da polimerização do eteno (de fórmula química  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ), de onde deriva seu nome. Este polímero pode ser produzido por diferentes reações de polimerização, como, por exemplo, a polimerização por radicais livres, polimerização por coordenação de íons ou polimerização catiônica <sup>(16)</sup>. Cada um destes mecanismos de reação pode produzir um tipo diferente de polietileno <sup>(17)</sup>. Podendo ser um polímero de cadeia linear, ramificada ou não <sup>(15, 16)</sup>.

O polietileno de alta densidade (PEAD) teve sua produção comercial iniciada na década de 50 e, dentre os três tipos de polietileno, é o que apresenta a maior capacidade instalada de produção mundial. O principal segmento de aplicação do PEAD no Brasil é o de filmes destinados à produção de sacolas de supermercados e sacos picotados em rolos, que, em 2002, corresponderam à cerca de 40% da demanda total de PEAD <sup>(18, 19)</sup>. O segmento de sopro é o segundo principal, correspondendo a cerca de 35% da demanda de PEAD. No segmento de injeção, o PEAD sofre forte concorrência do PP <sup>(18, 19)</sup>.

Muitos tipos de cargas podem ser incorporados ao PEAD, e neste trabalho foi escolhido a crisotila (um tipo de amianto), o qual ainda não teve este tipo de aplicação estudada. Acredita-se que o amianto foi formado na Pré-História, numa fase secundária da formação da crosta terrestre. Nesse período, foi alterado física e quimicamente pela pressão, pelo calor e pela água que lentamente infiltrava na superfície das rochas <sup>(20)</sup>. Associada ao magnésio e à sílica, a água transformou a rocha hospedeira no que se chama de serpentinito mineral, que se cristalizou nas fendas da rocha-mãe, formando veios de fibras paralelas, com 1 a 40 mm de comprimento <sup>(21)</sup>.

Além de ser um material relativamente barato e de fácil extração, a estrutura fibrosa do amianto confere a ele propriedades físicas e químicas especiais, que o torna virtualmente indestrutível. Caracteriza-se por possuir propriedades que se destacam quando comparadas com outros materiais: alta resistência mecânica (comparada ao aço); elevada superfície específica, a qual indica o grau da abertura do material; incombustibilidade; baixa condutividade térmica; resistência a produtos químicos, particularmente estável em diferentes

valores de pH; capacidade de filtrar microorganismos e outras substâncias nocivas; boa capacidade de filtração; boa capacidade de isolamento elétrico e acústico; elevada resistência dielétrica; durabilidade, resistindo ao desgaste e abrasão; flexibilidade; afinidade com cimentos, resinas e isolantes plásticos; possui parede externa de caráter básico e compatível com a água e facilidade para ser tecido ou fiado <sup>(22)</sup>.

O amianto é um mineral natural encontrado em 2/3 da crosta terrestre. No Brasil, existe em abundância e com alto grau de pureza. São mais de 30 variedades, mas somente seis delas são utilizadas comercialmente em mais de três mil produtos. <sup>(23)</sup>

A Crisotila é uma matéria-prima muito útil à indústria e à tecnologia moderna. Nenhum dos substitutos conhecidos engloba todas as características do amianto crisotila em termos de aplicação, qualidade e preço. O mercado do cimento-amianto, composto por telhas onduladas, chapas planas e tubos, absorve 85% da produção mundial da fibra <sup>(24, 25)</sup>. O segundo maior consumidor é o segmento de materiais de fricção e papelão hidráulico, que fabrica pastilhas e lonas de freio, discos de embreagem e juntas de motores, representando 10% de participação.



## 2. OBJETIVOS

---

O trabalho proposto pretende desenvolver um novo compósito para melhorar o desempenho de uma poliolefina utilizada em ramos industriais, através do desenvolvimento de novas formulações, com a comparação de todos os resultados obtidos, visando à melhoria das propriedades mecânicas e/ou redução de custo ou ainda facilidades no seu processamento, ou se possível à combinação de dois ou mais fatores. Esta melhoria pode ser relacionada ao aumento da adesão interfacial entre polímero/carga. Com esse objetivo, associam-se resultados e pesquisas em diversos tipos de compósitos com crisotila nas formulações com PEAD. Para tanto, os seguintes objetivos específicos foram explorados:

- Avaliar as propriedades mecânicas, dinâmico-mecânicas, térmicas e morfológicas das misturas de PEAD/crisotila e PEAD/crisotila modificada quimicamente em função da concentração da carga utilizada e do percentual de organossilano utilizado na modificação química da crisotila, além da utilização de organossilanos com diferentes grupos laterais;
- Avaliar o efeito da cadeia alifática presente no organossilano nas propriedades finais dos compósitos, utilizando organossilanos com cadeias de hidrocarbonetos com 8 e 18 átomos de carbonos.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

---

#### 3.1. MATRIZES TERMORRÍGIDAS E TERMOPLÁSTICAS

Plástico é um material polimérico sólido à temperatura ambiente. Os plásticos podem ser classificados como termorrígidos ou termoplásticos. Os termorrígidos também são conhecidos por termofixos, termoendurecidos, polímeros em rede ou em retículos <sup>(6)</sup>. Estes, quando sujeitos a aplicação de temperatura e/ou pressão, amolecem e fluem adquirindo a forma do molde e reagem quimicamente formando ligações cruzadas entre as cadeias solidificando-se permanentemente. Subseqüentes aplicações de temperatura e/ou pressão não têm mais influência, pois os materiais estão curados quimicamente, tendo como características principais a insolubilidade, infusibilidade e não-reciclabilidade. Assim, os termorrígidos são moldados ainda na forma de pré-polímero (antes da cura, sem ligações cruzadas, não podendo ser novamente transformado) <sup>(14)</sup>.

Os termoplásticos são polímeros que sob o efeito de temperatura (T) e/ou pressão (P), amolecem, fluem, podendo ser moldados nestas condições. Retirada à solicitação (T e/ou P), se solidificam adquirindo a forma do molde. Novas aplicações de temperatura e/ou pressão reiniciam o processo de conformação, permitindo que este tipo de material assuma novas formas, sendo estes materiais recicláveis. Dependendo de sua estrutura e composição química podem ser solúveis em vários tipos de solventes <sup>(14)</sup>. Os termoplásticos são polímeros que podem apresentar alta massa molecular, sendo constituído de cadeias lineares que, em alguns casos, apresentam algum grau de ramificação, sendo este determinado, principalmente, pelo processo de obtenção do material <sup>(26)</sup>.

Compósitos com matriz termoplástica podem ser obtidos a partir de poliamidas ou polipropileno, tendo sido utilizados já há algum tempo com reforço particulado ou fibras de vidro curtas na indústria automobilística <sup>(27)</sup>, reforço este que resulta em melhoria nas propriedades mecânicas e de impacto do compósito final e em alguns casos permitindo uma redução de custo no compósito final, embora atualmente novas alternativas a esses materiais estejam em estudo <sup>(26)</sup>.

É inevitável que comparações de vantagens e desvantagens entre compósitos obtidos com matrizes termorrígidas e termoplásticas sejam feitas tanto em relação ao processamento como quanto às propriedades.

O interesse em obter matrizes termoplásticas de melhor desempenho estrutural e térmico sempre tem sido objeto da atenção de pesquisadores <sup>(28)</sup>, principalmente devido à maior tenacidade à fratura inerente destes polímeros em relação a matrizes termorrígidas <sup>(26, 29)</sup>.

As propriedades dos termoplásticos são influenciadas pelo grau de cristalinidade, pela morfologia e pela orientação da rede polimérica, as quais são diretamente relacionadas às condições de processamento <sup>(29)</sup>.

### **3.2. CARGAS**

Com a crise do petróleo nos anos 60 e 70 os materiais poliméricos, que tiveram grande desenvolvimento científico, sofrem agora devido aos preços elevados frente a seus substitutos. Para reduzir os custos de fabricação, os transformadores (fabricantes de peças) adotaram um procedimento antigo como meio de viabilização econômica: o uso de cargas minerais de baixo custo como aditivos em plásticos e borrachas para fins não reforçantes <sup>(28)</sup>. A necessidade despertou o interesse maior pelo uso técnico de cargas, levando a um grande desenvolvimento nesta área, de modo que hoje as cargas se constituem no aditivo mais empregado (em termos percentuais de consumo) nos plásticos <sup>(5)</sup>. A visão de servir apenas como enchimento foi ficando ultrapassada, pela possibilidade de grandes alterações nas propriedades dos plásticos; caso sejam adicionadas cargas adequadas em concentrações apropriadas. Algumas vezes, também as cargas podem ter outras funções específicas como: retardamento de chama, nucleação heterogênea, cor, tixotropia, lubrificação e para alterar as propriedades térmicas e/ou elétricas do material final <sup>(5)</sup>.

Cargas podem ser definidas como materiais sólidos, não solúveis, finamente divididos, que são adicionados aos polímeros em quantidades suficientes para diminuir os custos e/ou alterar suas propriedades físicas. Além de poderem aumentar a viscosidade do material fundido, dificultando o processamento, as cargas geralmente diminuem a resistência ao impacto e

muitas vezes contribuem para uma maior propagação de trincas, diminuindo a resistência à fadiga <sup>(28)</sup>. Por outro lado, a presença de cargas melhora a estabilidade dimensional e diminui a retração no resfriamento ou na cura <sup>(30)</sup>.

As cargas podem constituir a parte principal ou a secundária de um compósito. A estrutura das partículas de carga pode variar de massas irregulares até formas de geométricas precisas como esferas, poliedros, ou fibras curtas <sup>(31)</sup>. As cargas podem ser utilizadas para propósitos não decorativos, embora estas possam atribuir cor ou opacidade incidentalmente a um compósito. Embora elementos aditivos que provêm tamanho a medicamentos, cosméticos e detergentes são freqüentemente chamados de carga, eles são mais corretamente nomeados se forem considerados diluentes, desde que o propósito deles seja ajustar a dose ou concentração de um compósito, no lugar de modificar suas propriedades ou reduzir seu custo.

Embora o uso de diluentes simples anteceda a história registrada, certamente, o uso de cargas para modificar as propriedades de compósitos pode ser visto, pelo menos desde tempos romanos, quando os artesãos usaram pó de mármore em gesso para produzir afrescos e estátuas. O uso de carga em papel e em camadas de papel surgiu na metade do século XIX. Carga funcionais (introduzindo propriedades novas em um compósito, em lugar de modificar propriedades pré existentes) foram desenvolvidas comercialmente no começo do século XX quando Goodrich acrescentou negro de fumo à borracha, e Baekeland formulou plásticos de fenol-formaldeído com farinha de madeira <sup>(32)</sup>.

Quanto à aparência física, as cargas <sup>(5)</sup> podem ser classificadas em:

- *carga fibrosa*: esta pode apresentar uma elevada razão de aspecto (relação entre a maior e a menor dimensão de um corpo =  $L/D$ ), tendo isso uma influência direta nas propriedades mecânicas finais do compósito formado. Geralmente a adição deste tipo de carga a uma matriz polimérica que seja compatível com a carga, causa um efeito de reforço do compósito final;

- *carga não fibrosa ou particulada*: esta pode se apresentar na forma de escamas, de partículas anisométricas, ou seja, partículas em que uma ou duas dimensões características são muito maiores que a terceira. Geralmente a adição deste tipo de carga é realizada visando uma redução de

custos, mas quando se consegue uma melhor compatibilidade entre a carga e a matriz, ou com a utilização de um ou mais agentes de compatibilização consegue-se aliada à redução de custos uma melhoria das propriedades mecânicas finais do compósito formado.

As cargas podem também ser classificadas de acordo com a fonte, função, composição, ou morfologia (ver Tabela I). Nenhum destes esquemas de classificação é completamente adequado devido à sobreposição e ambigüidade das categorias <sup>(12)</sup>. Ainda assim, se cargas forem estudadas sistematicamente, algum método de classificação é necessário <sup>(30)</sup>.

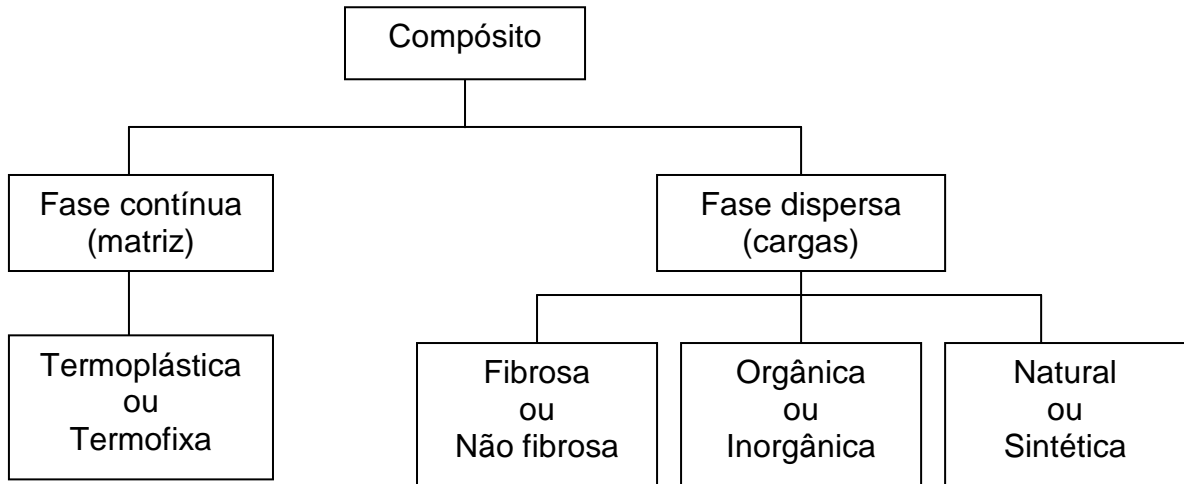
**Tabela I:** Principais cargas utilizadas em polímeros e algumas de suas características.

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

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

Um aspecto de fundamental importância é a concepção da carga como componente de um material conjugado e não como um simples aditivo de polímero. Neste caso refere-se a *compósito polimérico*, definido como uma combinação de dois ou mais materiais, cada qual permanecendo com suas características individuais em uma estrutura bifásica: a fase contínua ou matriz, representada pelo polímero; e a fase dispersa, representada pelas cargas,

reforçantes ou não <sup>(30)</sup>. O esquema da Figura 1 ilustra os componentes dos compósitos.



**Figura 1:** Componentes de um compósito polimérico.

As propriedades dos compósitos poliméricos dependem basicamente dos seguintes fatores <sup>(5)</sup>:

- Propriedades dos componentes individuais e composição;
- Grau de interação entre as fases;
- Razão de aspecto e porosidade da carga;
- Grau de mistura entre os componentes.

### 3.2.1. Propriedades dos componentes individuais e composição

Ao se adicionar uma carga a um polímero para formar um material conjugado bifásico, a primeira idéia é a de que as propriedades em avaliação do material final sejam intermediárias entre as propriedades dos dois componentes. Isto é a regra das misturas, em que a propriedade “ $\Psi$ ” de um compósito é dada por:

$$\psi = \psi_a \times V_a + \psi_b \times V_b$$

onde os índices “a” e “b” referem-se aos dois componentes, “V” é a fração volumétrica e  $\Psi$  é a propriedade em avaliação do material em estudo. A regra

das misturas, com raras exceções, só é verificada na prática nos casos onde a adesão entre os componentes é perfeita. No outro extremo, a equação abaixo foi proposta para os casos onde não há adesão:

$$\psi = \frac{\psi_a \times \psi_b}{\psi_a \times V_a + \psi_b \times V_b}$$

Estas equações são simples, mas existem muitos outros modelos envolvendo fatores empíricos, que consideram o nível de adesão entre os componentes e também fatores inerentes à carga como a razão de aspecto ou o tamanho de partícula. De qualquer modo, a previsão de propriedades dos compósitos por equações ou modelos é bastante limitada pelas particularidades de cada sistema e pela própria dificuldade de se ter certas propriedades (como resistência à tração) de cargas não fibrosas <sup>(27)</sup>.

### **3.2.2. Grau de interação entre as fases**

O grau de adesão entre as fases pode ser avaliado qualitativamente em um compósito moldado pela resistência à deformação do compósito. Caso esta propriedade seja superior à do polímero puro, assumindo que esta seja mais resistente que o polímero, significa que a matriz plástica transferiu parte das tensões para a fase dispersa. Esta transferência de tensões ocorre através da região de contato entre o polímero e a carga, chamada de interface, e é resultado de deformação longitudinal entre a carga e a matriz e do contato por fricção entre os componentes. Existe um valor máximo de tensão de cisalhamento que pode ser transferido ao reforço, e esta, depende dos efeitos de fricção.

De acordo com este entendimento, a interface assume papel decisivo nas propriedades mecânicas do material final, de modo que uma boa adesão resulta em boas propriedades mecânicas. Esta adesão está relacionada com as propriedades químicas das cargas, bem como com as conformações moleculares e constituição química da matriz e, caso não seja perfeita, surgirão inevitavelmente vazios na região interfacial, induzindo a uma certa perda nas propriedades mecânicas do material <sup>(28)</sup>.

Considerando a falta de afinidade inerente entre o polímero (orgânico) e a carga (geralmente inorgânica), a modificação superficial da carga com agentes de acoplamento tem grande importância no desenvolvimento do compósito. O agente de acoplamento promove a união química entre as fases ou altera a energia superficial da carga para permitir um molhamento eficiente desta pela matriz. Este último caso é importante quando se têm polímeros hidrofóbicos (como as poliolefinas) com cargas polares hidrofílicas <sup>(33, 34)</sup>.

O agente de acoplamento mais eficiente é o do tipo organossilano, que possui uma parte inorgânica que se une ao reforço e uma parte orgânica que reage ou é compatível com a matriz polimérica. O agente de acoplamento pode ser adicionado à carga pura e esta é incorporada ao polímero na etapa de mistura ou processamento <sup>(28)</sup> ou pode ser colocado diretamente no processo de extrusão do material que formará o compósito. A força adesiva entre o agente organossilano e a carga depende dos seguintes fatores:

- Grupo silício-funcional: Este afeta a polaridade da carga, geralmente deixando hidrofílica (as características de molhamento) da carga e a velocidade de reação;
- Grupo organo-funcional: Define o tipo de união carga-polímero, podendo ser por ligação química, interação polar, molhamento ou pela formação de retículo polimérico interpenetrante;
- Aditivos: tais como solventes, catalisadores, anti-oxidantes, anti-chama, agente de fluxo, desmoldante, etc.;
- Secagem: a secagem após o tratamento é utilizada para remover excesso de água e completar reações funcionais;
- Natureza da carga: A reatividade da carga com grupos organossilano depende de suas características superficiais e químicas, variando de altamente reativa (como vidro, sílica e mica), que possuem grupos polares que apresentam grande afinidade com o agente organossilano, até pouco reativa (como negro de fumo e carbonato de cálcio), composto principalmente por fases orgânicas que não tende a formar interações químicas com o agente organossilano.



Além de serem utilizados como agentes de acoplamento, os organossilanos encontram outros usos tecnológicos, tais como (a) melhorar as propriedades adesivas entre polímeros e outros tipos de superfícies, (b) para conferir uma camada hidrofóbica em vidro e concreto e (c) para conferir um mecanismo de cura em determinados tipos de polímeros como poliuretanos, epóxi, polietileno e poliéster<sup>(30)</sup>.

Abdelmouleh<sup>(35)</sup> e colaboradores testaram fibras de celulose funcionalizadas com organossilano para a melhoria da interação entre estas e a matriz polimérica. Compósitos apresentam desvantagens devido ao caráter altamente hidrofílico<sup>(36)</sup> das fibras (mesmo modificadas quimicamente), que são associadas a uma matriz polimérica hidrofóbica, resultando uma baixa compatibilidade entre eles. Também pode ocorrer a perda de propriedades mecânicas dos compósitos obtidos desta maneira. A baixa adesão conduz a uma transferência de esforço fraca da matriz para as fibras que induzem a um baixo efeito reforçante. Para reduzir o caráter hidrofílico de fibras de celulose e melhorar as propriedades de adesão destas, é necessária uma modificação química da superfície das mesmas dando um caráter hidrofóbico às mesmas<sup>(33, 35)</sup>.

### **3.2.3. Razão de aspecto e porosidade da carga**

Razão de aspecto pode ser definida como a razão entre o comprimento e o diâmetro de fibras ou de partículas. Já a porosidade define a resistência do produto à penetração do polímero. A estrutura porosa consiste em vazios na superfície e espaços entre as fibras e poros, ou canais, que atravessam o produto. A porosidade da carga possui importância destacada devido à dificuldade existente na sua avaliação e quantificação.

A distribuição da transferência de tensões é mais eficiente quando a razão de aspecto da carga é alta. Sendo assim, o reforço mais eficiente seria obtido com o uso de cargas fibrosas, seguido por escamas ou flocos e finalmente por partículas de formato próximo ao esférico, onde a razão de aspecto é aproximadamente 1. O aumento na razão de aspecto, além de

provocar aumentos na resistência à tração, aumenta também o módulo elástico do compósito obtido.

No caso de compósitos fibrosos, existe um comprimento de fibra crítico para se alcançar boas propriedades mecânicas, pelo fato das extremidades das fibras serem pontos de concentração de tensões que provocam fragilização do material. Quando se utilizam comprimentos elevados e se consegue obter no compósito um alinhamento no sentido da solicitação do esforço, as fibras passam a suportar as tensões diretamente, elevando a resistência mecânica do material <sup>(30)</sup>.

Quando se utilizam cargas porosas como o negro de fumo ou diatomito, conseguem-se bons níveis de resistência devido a uma adesão mecânica mais eficiente e até difusão das macromoléculas na estrutura da carga, permitindo o “agarramento mecânico”. No caso do negro de fumo não só a porosidade mas também o seu caráter hidrofóbico contribuem para o reforço das propriedades mecânicas de compósitos.

#### **3.2.4. Grau de dispersão**

Pode ser definido como o quão bem o material foi homogeneizado durante o seu beneficiamento, neste caso, durante as etapas de preparação e produção do compósito.

Uma boa dispersão das partículas na matriz é uma das condições necessárias para se ter boas propriedades mecânicas do produto final. Há uma tendência natural das cargas em formarem agregados ou aglomerados, impedindo o seu envolvimento completo pela matriz, o que gera pontos de fragilidade onde ocorrerão às concentrações de tensões e conseqüente redução nas propriedades mecânicas do material. A mistura deve ser realizada em equipamentos que promovam boa dispersão como uma extrusora de rosca dupla ou misturadores internos <sup>(5)</sup>. Em determinados processos, como a dispersão de pigmentos para tingimento de materiais plásticos, se utiliza antes do processo de extrusão um misturador intensivo, que ao aquecer o polímero na presença da carga, consegue incorporar a carga neste, devido à alta velocidade das pás, difundindo e dispersando a mesma antes da extrusão.

### **3.3. PROPRIEDADES DAS PARTÍCULAS DE CARGA**

Muitas propriedades influenciam o comportamento que a partícula terá quando adicionada a matriz polimérica para a formação do compósito, tais como: morfologia de partícula, tamanho, e distribuição das partículas. Muitas cargas, como terra de diatomácea, púmice, e carbonato de cálcio, têm características morfológicas que permitem identificar estes materiais microscopicamente com grande precisão, até mesmo uma única partícula. Podem ser facilmente encontradas microfotografias, descrições e outras fontes de consulta para identificação de uma partícula na literatura científica <sup>(32)</sup>.

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

Por causa da diversidade de formas das partículas de carga, é difícil atribuir valores de tamanho de partícula claramente expressos em termos de uma dimensão como comprimento ou diâmetro. Então, o tamanho de partícula de carga é normalmente avaliado como uma dimensão estimada: o diâmetro esférico equivalente, o diâmetro de uma esfera que tem o mesmo volume da partícula. O grau para o qual uma partícula diverge de uma esfera pode ser expresso como seu coeficiente de esfericidade <sup>(9)</sup>.

#### **3.3.1. Tamanho de partícula e sua distribuição**

Dispositivos para medir o tamanho da partícula de carga atribuem às partículas várias medidas de tamanho. São correlacionados os valores desta variação (distribuição de tamanho) e são freqüentemente analisadas como percentual de peso acumulado *versus* diâmetro. Porém, correlacionados

como o número de partículas em distribuições de tamanho, os dados podem ser convertidos em distribuição de peso pela equação seguinte:

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

Onde:

D = distribuição do tamanho de partícula

$W_i$  = fração peso de partículas em uma distribuição de tamanho;

$N_i$  = número de partículas na distribuição de tamanho;

$d_i$  = menor diâmetro para a distribuição de tamanho.

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

Porém, o desvio padrão só é aplicado a distribuições normais que parecem só acontecer para distribuições de tamanho estreitas de partículas classificadas. A maioria das distribuições de tamanho de partícula é feita para classificações de tamanho de partícula maiores <sup>(37)</sup>.

A distribuição de tamanho da carga, cujas partículas são maiores que 40  $\mu\text{m}$  e que têm esfericidade moderada pode ser medida convenientemente peneirando. Para carga, cujas partículas percorrem a faixa de 0,5 a 300  $\mu\text{m}$ , é preferida à técnica de Coulter <sup>(37, 38)</sup>, que mede a diferença de condutividade elétrica entre cada partícula individual e uma solução. Suas principais vantagens são: alta resolução, alta precisão (método de referência), alta veracidade. Distribuições de tamanho de partícula menores que 0,5  $\mu\text{m}$  são medidas através de microscopia, sedimentação, ou métodos de espalhamento de radiação <sup>(37, 39)</sup>.

### **3.3.2. Área superficial e energia livre de superfície**

Área superficial é a área disponível da carga, isto é, a superfície total da partícula distribuída entre rachaduras, fendas, e poros. Os valores obtidos por diferentes métodos de medição da área superficial de uma

determinada carga podem variar significativamente. Apesar destas variações, área superficial é uma propriedade muito importante. Isto ajuda a determinar a facilidade de dispersão, a reologia, e o percentual de carga ótimo nas formulações.

A superfície externa da carga pode ser calculada pelo seu diâmetro esférico equivalente e seu coeficiente de esfericidade, mas este método provê pequena informação sobre a área atual da carga que influencia processos físicos e químicos. Na prática, área de superfície é normalmente determinada <sup>(40)</sup> pela quantidade de um gás adsorvido em uma monocamada na superfície da carga, isto é, a capacidade de uma monocamada  $D_m$  de ser absorvida pela superfície da carga. Deste valor pode ser determinada a área de superfície específica <sup>(41)</sup> que é uma área por unidade de peso e normalmente é expressa em  $m^2/g$ .

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

A energia livre de superfície de uma carga é uma função da área superficial e da composição. Pode ser derivada do ângulo de contato de líquidos em superfícies de carga, o calor de imersão da carga em líquidos, ou através de métodos de adsorção <sup>(42)</sup>. Muitas cargas comerciais podem ser revestidas ou tratadas para modificar a energia livre de superfície delas.

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

O percentual ótimo de carga em uma formulação é normalmente determinado equilibrando as propriedades físicas funcionais do compósito global contra seu custo, analisando uma gama de formulações. Esta

determinação pode ter resultados bem mais rápidos com a ajuda de modelos onde se podem fazer previsões baseadas na geometria do empacotamento das partículas de carga. Algumas determinações experimentais sempre são necessárias por causa do erro introduzido pelas simplificações assumidas nos modelos, mas os modelos podem ser usados para estabelecer valores mínimos e máximos do percentual de carga em uma suposta formulação.

Para quantidades grandes de carga, o percentual máximo possível com distribuições de tamanho de partículas conhecidas é calculado. Este método <sup>(43)</sup> assume que os interstícios (vazios) entre partículas estão ocupados por partículas menores, e que o vazio entre estas está ocupado por partículas ainda menores. Assim, uma vasta distribuição de tamanho de partícula pode ser colocada em um volume muito pequeno.

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

Existe outro conceito muito útil no estudo de cargas que é conhecido como “propriedades funcionais da carga”, que são as características que a carga confere ao compósito para aumentar seu desempenho ou sua utilidade econômica. Embora as propriedades que são requeridas através de compósitos variem de uma aplicação para outra, uma determinada propriedade física ou química da carga pode ou não ser funcional e depende das exigências da aplicação na qual é usada. Uma quantificação de propriedades funcionais por custo unitário, então, provê um critério válido para comparação da carga a ser utilizada <sup>(26)</sup>.

### **3.4. INTERAÇÃO POLÍMERO CARGA**

Pode-se dizer que um compósito polimérico nada mais é do que um material formado por polímeros ou por um polímero e outra classe de material. Um compósito é normalmente formado por uma matriz e um reforço ou carga de enchimento, dependendo da função da carga adicionada, se é para a melhoria de alguma propriedade ou apenas para redução de custo. O material da matriz irá transmitir os esforços mecânicos aos reforços (mantendo-

os em posição e contribuindo com certa ductilidade) enquanto eles irão suportar os esforços no compósito (são materiais de alta rigidez e resistência no geral, quando são usados para este fim). Há basicamente quatro tipos de materiais compósitos poliméricos: compósitos partículas (asfalto/carbonato de cálcio); compósitos fibras (kevlar/ poliéster); compósitos laminares (laminados de fibras/resina) e compósitos naturais (madeira).

Os compósitos mais utilizados no mercado atualmente são os formados por uma matriz termorrígida como uma resina epóxi <sup>(44)</sup>, por exemplo, e fibras para seu reforço <sup>(12)</sup>. A fibra é incorporada à matriz geralmente com o propósito de torná-la mais resistente.

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

#### **3.4.1. Mecanismos de adesão da interface polímero/carga**

O termo adesão é geralmente utilizado para se referir à atração entre substâncias, sendo uma manifestação de forças atrativas entre os átomos e/ou superfícies. A natureza da adesão, no contexto dos compósitos, é dependente dos seguintes fatores <sup>(26)</sup>:

- presença de grupos funcionais superficiais da fibra produzidos por algum tipo de tratamento superficial;
- orientação, arranjo atômico, cristalinidade e propriedades químicas (morfologia) do reforço;
- conformação molecular e constituição química da matriz; e
- arranjo geométrico das fibras.

Em compósitos, cada sistema reforço/matriz vai possuir uma característica interfacial específica, e esta energia interfacial é a manifestação direta de forças intermoleculares. Existem modelos que tentam descrever o

mecanismo de adesão considerando-se a microestrutura dos materiais envolvidos no processo:

*Interdifusão:* A ligação entre duas superfícies pode ser formada por interdifusão de átomos ou moléculas que ocorre na interface. A adesão em compósitos, neste caso, dependerá do entrelaçamento molecular, do número de moléculas envolvidas e da resistência da ligação molecular. A interdifusão pode ser promovida pela presença de solventes e a quantidade de difusão dependerá da conformação molecular. Por exemplo, a adesão entre fibras de vidro e resinas por meio de agentes de ligação à base de organossilano ou por outro meio químico é explicada por interdifusão e por formação de ligações interpenetrantes (IPN) na região de interface <sup>(26)</sup>.

*Atração eletrostática:* A diferença de carga eletrostática entre constituintes na interface pode contribuir para a adesão, devido à força de atração entre estas cargas. A resistência da interface dependerá da densidade de carga. Embora esta atração possa não ter uma contribuição significativa à resistência da interface, pode ser importante quando a superfície da fibra é tratada com agentes de ligação. Esse tipo de adesão explica por que acabamentos organossilanos são especialmente efetivos para certos reforços que têm natureza neutra, ou mesmo ácida, como por exemplo vidro, sílica e alumina, mas são menos efetivos, com superfícies alcalinas, como magnésio, asbestos e carbonato da cálcio <sup>(26)</sup>.

*Ligação química:* A teoria da ligação química é a mais antiga e a mais conhecida de todas as teorias de adesão. A reação química na interface é de particular interesse em compósitos com matriz polimérica, porque oferece uma explicação razoável para a utilização de agentes de ligação em fibras de vidro, e os tratamentos superficiais oxidativos em fibras de carbono, para a utilização com matrizes termoplásticas e termorrígidas. Uma ligação é formada entre um grupamento químico na superfície da fibra e um grupo químico compatível na matriz <sup>(26)</sup>.

A ligação química promovida por agentes de acoplamento adicionados ao compósito <sup>(33, 34)</sup> é o mais eficiente mecanismo de adesão, pois



basicamente funciona como uma ponte entre a interface da matriz polimérica e a carga <sup>(45)</sup>, e é dependente da quantidade e do tipo de ligações químicas existentes após a formação do compósito.

A modificação da superfície das partículas de carga (que são normalmente inorgânicas) por agentes de acoplamento conduz a uma melhor união (soldagem química) entre a matriz polimérica e a carga, ou modifica a energia superficial da carga, permitindo um alto grau de molhamento da carga pela matriz polimérica <sup>(45)</sup>.

### **3.4.2. Cristalização dos compósitos**

Quando se leva em consideração uma partícula de carga imersa em um polímero termoplástico semicristalino no estado fundido, sugere-se a presença de um sítio de nucleação de onde se iniciará o crescimento de cristais ao longo da partícula de carga, este processo de crescimento pode ser descrito de duas maneiras. A primeira, onde o processo de nucleação apresenta uma tendência unidirecional, quando a partícula de carga apresentar o formato de fibras, pois o processo de cristalização inicia-se em um ponto qualquer da superfície e se alastra por esta seguindo a direção da fibra, até que toda a fibra estará enclausurada neste domínio cristalino. O segundo caso, quando não se tem uma direção definida, a partícula de carga apresenta um formato esférico ou próximo deste. Neste caso, a cristalização pode iniciar-se em qualquer ponto da superfície. A expansão também pode ocorrer em qualquer direção, mas como no primeiro caso acabará por recobrir toda a partícula de carga. Este fenômeno chama-se transcristalização, um processo de cristalização em condições brandas que ocorre quando um polímero fundido está sendo resfriado em contato com outros materiais <sup>(46)</sup>.

Alguns autores supõem que para a transcristalização ocorrer é necessário que a taxa de cristalização na superfície da partícula de carga seja superior à taxa de cristalização da matriz polimérica. Isto pressupõe que a cristalização sobre esta será menos favorável que a cristalização sobre a partícula de carga, podendo ser uma das razões da capacidade de transferência de tensão da matriz polimérica para a partícula de carga <sup>(46)</sup>.

A transcristalização é um fenômeno bastante freqüente na interface e depende dos seguintes fatores <sup>(46)</sup>:

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

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

### **3.4.3. Mecanismo de reforço por fibras**

Os reforços para compósitos podem se apresentar na forma de fibras contínuas, picadas e na forma de partículas. As fibras se constituem em um meio efetivo de reforço porque apresentam menor número de defeitos que em sua forma mássica. Acredita-se que foi Griffith que primeiro demonstrou esse fato na prática em 1920 <sup>(47)</sup>. À medida que se tornam mais finos, os materiais tendem a apresentar um menor número de defeitos que possam induzir a falhas.

As fibras, entretanto, não têm utilidade estrutural se não forem aglutinadas por uma matriz. A configuração geométrica das mesmas, ou seja, o pequeno diâmetro e o grande comprimento permitem um alto valor na relação área superficial/volume <sup>(12)</sup>.

Os componentes de um compósito exercem funções específicas, dependendo de suas próprias características. As fibras, embora possuam alta resistência, não podem ser empregadas isoladamente para se ter um componente moldado, pois precisam de um meio para segurá-las. Em vista disso, embebem-se as fibras em uma matriz contínua suficientemente rígida para manter a forma, prevenir distorções e o colapso das fibras. A matriz de um compósito representa a superfície final determinando importantes propriedades

como resistência a agentes químicos, comportamento térmico e elétrico, aparência superficial e, muito importante, a capacidade de transferência das tensões externas para a fase dispersa. A função da fase dispersa recaem no aspecto rigidez/estabilidade dimensional, podendo também melhorar as resistências tênsil e ao impacto do material <sup>(30)</sup>.

A previsão das propriedades mecânicas de um compósito com fibras longas e inteiramente alinhadas no sentido da solicação é possível, mas a questão torna-se mais difícil quando a força não está sendo aplicada ao longo do eixo das fibras. A previsão das propriedades das fibras curtas é ainda mais difícil, visto que se tem uma distribuição complexa de tamanhos e de orientação <sup>(12)</sup>.

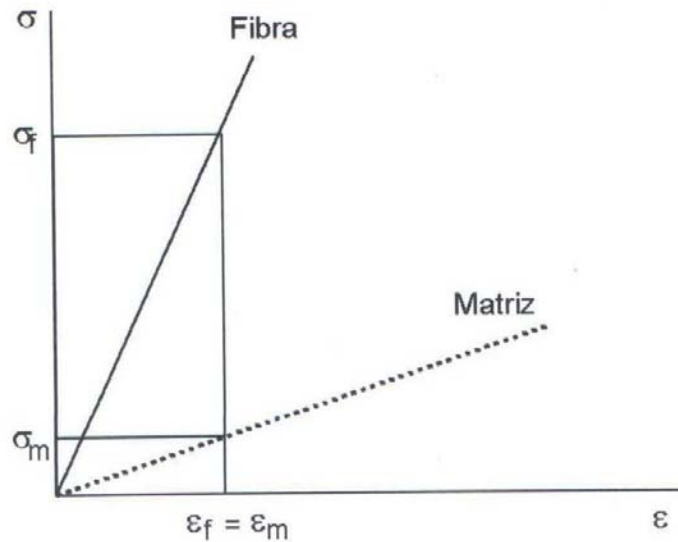
#### 3.4.3.1. Reforço por fibras contínuas

Considerando a Figura 2 <sup>(30)</sup>, em que se tem um compósito moldado constituído de uma matriz e certo percentual de fibras contínuas, arranjadas uniaxialmente no sentido da solicação.



**Figura 2:** Compósito com fibras alinhadas submetidas a uma força  $F_c$ .

Tendo em vista também que não há deslizamento na interface fibra-matriz, quando houver a aplicação de uma força " $F_c$ " haverá uma deformação no material, de modo que a deformação da matriz é numericamente igual à deformação das fibras conforme a Figura 3.



**Figura 3:** Gráfico de tensão *versus* deformação dos componentes do compósito (fibra e matriz) mostrado na Figura 2.

Se a carga total for dividida entre as fibras e a matriz <sup>(27)</sup>:

$$F_c = F_m + F_f$$

onde os índices m e f representam matriz e fibras, respectivamente. Como:

$$F = \sigma \cdot A$$

Tem-se:  $F_c = \sigma_m \cdot A_m + \sigma_f \cdot A_f$

Daí:  $\sigma_c = \sigma_m \cdot \left( \frac{A_m}{A_c} \right) + \sigma_f \cdot \left( \frac{A_f}{A_c} \right)$

Considerando  $\frac{A_m}{A_c} = \frac{V_m}{V_c} =$  fração de volume ( $\phi$ ), chega-se à mesma expressão da regra das misturas:

$$\sigma_c = \sigma_m \cdot \phi_m + \sigma_f \cdot \phi_f$$

da mesma forma, como  $\epsilon_m = \epsilon_f = \epsilon_c$ , tem-se <sup>(48)</sup>

$$E_c = E_m \cdot \phi_m + E_f \cdot \phi_f$$

Como normalmente  $E_f \gg E_m$ , a maior parte da força aplicada será suportada pelas fibras, sendo necessário haver a ruptura das fibras para ocorrer à fratura do material.

Se as fibras estão alinhadas uniaxialmente em um certo ângulo com relação ao sentido da aplicação da força, as propriedades do material serão dependentes deste ângulo, variando de um valor máximo a um ângulo de  $0^\circ$  até um valor mínimo a um ângulo de  $90^\circ$ . Vários modelos foram propostos para se ter uma previsão teórica. O mais simples é o modelo de Krenchel <sup>(48, 49)</sup>:

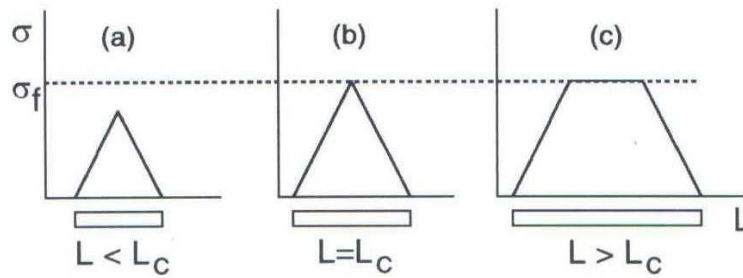
$$E = \eta_0 \cdot E_f \cdot \phi_f + E_m \cdot \phi_m$$

onde  $\eta_0 = \cos^4 \theta$ , sendo  $\theta$  o ângulo entre a força aplicada e a direção das fibras no compósito.

A partir das equações acima, observa-se que as propriedades intrínsecas das fibras têm um papel decisivo no comportamento mecânico dos materiais poliméricos e devem ser consideradas na escolha do elemento de reforço que comporá o compósito.

#### **3.4.3.2. Reforço por fibras descontínuas**

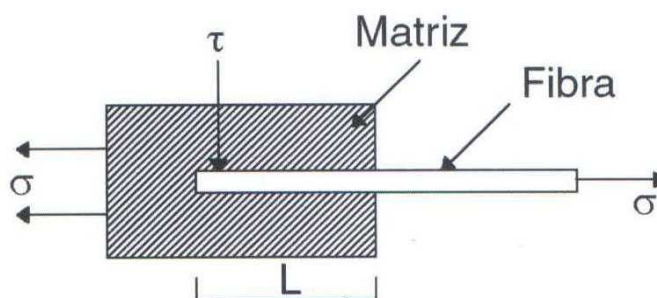
Quando o compósito contém fibras descontínuas, as propriedades do material são dependentes do comprimento das fibras e de sua adesão com a matriz. A resistência da interface assume grande importância. Normalmente a fratura do material ocorre devido à quebra da interface e não devido à quebra de um dos componentes <sup>(12)</sup>. As tensões recebidas pela matriz são transferidas para as fibras a partir de suas extremidades conforme a Figura 4. Como as extremidades suportam menos tensão do que no meio da fibra, a ligação com a matriz é quebrada justamente nestes pontos. A conclusão é que quanto menor o tamanho das fibras, maior o número de extremidades para uma mesma concentração e diâmetro, resultando em propriedades mecânicas inferiores.



**Figura 4:** Transferência de tensões na interface, em função do comprimento da fibra <sup>(30)</sup>.

Também de acordo com a Figura 4, as fibras podem suportar uma tensão de tração máxima transferida (sua própria resistência à tração) e isto ocorre a partir de certo comprimento da fibra: o comprimento crítico  $L_c$ . Se o comprimento da fibra utilizada for muito maior do que o comprimento crítico, a região de platô onde a tensão suportada pela fibra é máxima torna-se parte significativa, elevando a resistência do material (Figura 4C). Do mesmo modo, se a fibra utilizada tiver comprimento muito menor do que o crítico, a transferência de tensões para os elementos de reforço é limitada a valores baixos e o material apresenta resistência mecânica inferior. Nestes casos a fibra não quebra durante as solicitações.

Para entender a importância da adesão neste sistema considere a Figura 5 <sup>(30)</sup> em que uma fibra de diâmetro  $d$  está embebida em uma matriz até o comprimento  $L$ .



**Figura 5:** Fibra descontínua incorporada a uma matriz polimérica.

Ao se aplicar uma força de tração na fibra haverá uma oposição ao deslizamento na matriz dado pela resistência ao cisalhamento da interface. Na aplicação de uma certa força de tração, para que não haja deslizamento da

fibra é preciso que a força cisalhante seja numericamente igual à força tênsil. Em termos de tensões tem-se <sup>(48)</sup>:

$$\frac{\sigma \cdot \pi \cdot d^2}{4} = \tau \cdot \pi \cdot d \cdot L$$

A tensão de tração em cada ponto da fibra (ao longo do eixo x) seria dada então pela expressão:

$$\frac{\sigma(x) \cdot \pi \cdot d^2}{4} = \tau \cdot \pi \cdot d \cdot x$$

Em  $x = L_c/2$ , tem-se  $\sigma = \sigma_f$  e  $\tau = \tau_i$  onde  $\tau_i$  é a resistência ao cisalhamento da interface ou da matriz, a que for menor. Conseqüentemente:

$$\frac{L_c}{d} = \frac{\sigma_f}{2 \cdot \tau_i}$$

Com a expressão acima se verifica que o comprimento crítico é diretamente proporcional ao diâmetro da fibra e inversamente proporcional a resistência da interface. Ou seja, quanto menor o diâmetro e melhor a adesão com a matriz, menor o comprimento da fibra necessário para que reforce eficazmente o polímero. Abaixo do comprimento crítico a fibra não quebra e sim a interface, pois a transferência de tensões é baixa. Acima do comprimento crítico pode ocorrer ruptura das fibras.

A partir destas considerações, pode-se dizer que as propriedades de um polímero com cargas fibrosas dependem fundamentalmente dos seguintes fatores:

- Razão de aspecto da fibra;
- Fração volumétrica presente;
- Orientação;
- Resistência da interface (adesão com a matriz);

#### **3.4.4. Fibra de vidro**

O tipo de fibra mais utilizado em compósitos com matriz polimérica é a de vidro, devido principalmente ao seu baixo custo, alta resistência à tração, e grande inércia química <sup>(50, 51)</sup>. As desvantagens dessa

fibra são associadas ao relativo baixo módulo de elasticidade, auto-abrasividade e à baixa resistência à fadiga quando agregada a compósitos <sup>(52)</sup>. Composições típicas de fibras de vidro são mostradas na Tabela II <sup>(26)</sup>.

**Tabela II:** Composição de fibras de vidro utilizadas na manufatura de compósitos.

Constituintes	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O
Vidro E	55,2	14,8	7,3	3,3	18,7	-
Vidro C	65	4	5	3	14	8,5
Vidro S	65	25	-	10	-	-

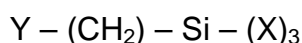
Há duas variáveis de processo para produção de fibras de vidro, mas ambas utilizam vidro fundido que atravessa uma fieira, onde são produzidas as fibras. No primeiro processo, o vidro é primeiramente pelotizado para posterior fusão e formação das fibras. No segundo e mais usual processo, as fibras são fiadas diretamente do ponto de fusão. As fibras de vidro são isotrópicas e, portanto, o módulo de elasticidade nas direções axial e transversal ao filamento é idêntico. As fibras de vidro podem ser produzidas tanto na forma de filamentos contínuos quanto na forma de fibras picadas <sup>(26)</sup>.

Após o processo de fiação, as fibras são recobertas com um material de encimagem, os filamentos são impregnados com uma solução aquosa de compostos - geralmente orgânicos -, que tem a função de proteger a superfície da fibra e garantir a sua perfeita aderência ao material que ela vai reforçar. Existem diversos tipos de encimagem, dependendo do fim a que se destina a fibra. Fibras destinadas a processos de tecelagem, como por exemplo, trançagem, são recobertas com um material lubrificante, que pode ser removido posteriormente por queima. As fibras de vidro podem ser também recobertas com agentes ligantes de forma a promover adesão química entre a matriz polimérica e a superfície da fibra. Estes agentes ligantes são usualmente organossilanos <sup>(53)</sup> que apresentam uma estrutura do tipo X<sub>3</sub>SiR. O grupo R é susceptível de ligação a um grupo na matriz, e os grupos X podem hidrolisar na presença de água para formar um silanol, e condensam na superfície da fibra de vidro formando siloxanos <sup>(53)</sup>.



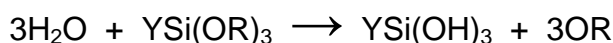
Castellano <sup>(54)</sup> e demais colaboradores mostraram que organossilanos constituem um grupo privilegiado de reagentes utilizados industrialmente para modificar a superfície de fibras de vidro e prevê, por uma variedade de estruturas disponíveis, meios úteis de adaptar a modificação que o agente organossilano deve causar à natureza da matriz polimérica <sup>(51)</sup>.

A adesão de fibras de vidro à matrizes poliméricas é promovida por meio de promotores de ligação do tipo organossilanos. Estes compostos orgânicos formam uma ligação estável entre materiais orgânicos e inorgânicos, pois sua estrutura possui grupos de afinidade orgânica e inorgânica, conforme representa a matriz genérica <sup>(26)</sup>:



Onde: Y = grupos com afinidade orgânica, e X = grupos com afinidade inorgânica.

O grupo X pode ser [-O-CH<sub>3</sub>] (metóxido) ou [-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>] (etóxido), que podem ser convertidos em grupo silanol [-SiOH] por meio de hidrólise, conforme reação química mostrada simplificada pela equação abaixo, e se condensam formando ligações covalentes estáveis com grupos óxidos presentes no vidro.



O grupo Y, de afinidade orgânica, é um grupo orgânico reativo do tipo amina, epóxi, metacrilato e estireno, que reage com o polímero que irá aderir ao substrato <sup>(26)</sup>.

### 3.5. AMIANTO

O amianto (ou com menos freqüência asbesto) é uma fibra mineral natural que pertence ao grupo dos silicatos cristalinos hidratados. Asbestos têm origem grega e significa "incombustível". A palavra amianto é de origem latina (amianthus) e quer dizer "incorruptível", demonstrando dois notáveis predicados físicos destas fibras minerais. As duas palavras são

sinônimas, porém o termo amianto é mais empregado nos países de línguas neolatinas, entre eles o Brasil <sup>(55)</sup>.

Em 1862, o amianto foi apresentado em uma exposição pública realizada em Londres. Em 1883, a revista inglesa "The Engineer" trazia um artigo intitulado "Asbestos e suas aplicações", de autor desconhecido, onde foi comentado o uso do amianto no revestimento e no isolamento de caldeiras de máquinas a vapor, introduzidas por John Bell em 1879. Essas máquinas foram depois adotadas pelas marinhas inglesas e alemãs <sup>(56)</sup>.

O amianto foi amplamente utilizado nas décadas de 40 e 50 na América do Norte, Europa, Austrália e Japão como isolante térmico e elemento de proteção contra o fogo. A aplicação era feita por jateamento (*spray*) de fibras e pó de amianto, principalmente em construções metálicas, em caldeiras, geradores, vagões e cabinas de navios e trens, visando a proteger passageiros e instalações dos efeitos de um eventual incêndio. Durante a aplicação, os trabalhadores eram expostos a quantidades excessivas de fibras em suspensão no ar. Nos países citados, o amianto utilizado era proveniente de anfíbio, que está proibido em todo mundo por causa dos malefícios à saúde dos trabalhadores <sup>(57, 58)</sup>.

Existem diversas variedades do amianto, distinguindo-se umas das outras, quer pelas propriedades físicas apresentadas, quer por suas composições químicas e mineralógicas <sup>(22)</sup>.

A variedade de asbesto mais importante, sob o ponto de vista comercial, é a crisotila (pertencente ao grupo das serpentinas), que vem a corresponder a 96% do total da produção mundial. A ampla aplicação da crisotila prende-se ao fato de a mesma possuir elevada resistência à tração, além de notáveis características de flexibilidade, insulação térmica e elétrica, etc. Tais propriedades permitem o emprego desta fibra na fiação, manufatura de tecidos, confecção de materiais de fibro-cimento, peças de fricção e outras <sup>(59, 60)</sup>.

As outras variedades comerciais de amianto pertencem ao grupo dos anfíbólios e recebem as denominações mineralógicas de antofilita, amosita, crocidolita, tremolita e actinolita. A Tabela III mostra as diversas espécies de amianto <sup>(59, 60, 61)</sup>.

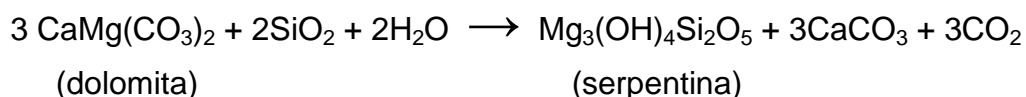
**Tabela III:** Variedades de amianto.

Grupo das serpentinas	Monoclínico	Crisotila
	Monoclínico	Picrotila
Grupo dos anfibólios	Ortorrômbico	Antofilita
	Ortorrômbico	Amosita
	Monoclínico	Actinolita
	Monoclínico	Tremolita
	Monoclínico	Crocidolita

Serpentina é o nome dado a um grupo de minerais de filossilicato hidratado de magnésio e ferro  $(Mg,Fe)_3Si_2O_5(OH)_4$  <sup>(22)</sup>, minerais comuns constituintes de rochas. Pode conter quantidades menores de outros elementos como o cromo, manganês, cobalto e níquel. Em mineralogia e gemologia, o termo pode referir-se a qualquer uma das cerca de 20 variedades pertencentes ao grupo da serpentina. Existem três importantes minerais polimorfos da serpentina: antigorita, crisotila e lizardita <sup>(61, 62)</sup>.

### 3.5.1. Fenômeno da serpentinização

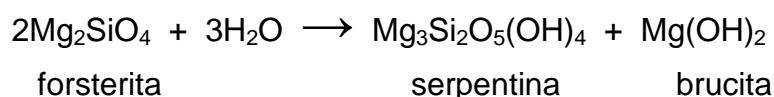
Aproximadamente 96% do amianto produzido no mundo é da variedade crisotila e a maior parte desta encontra-se ligada a depósitos minerais, cujas rochas hospedeiras são de natureza ultrabásica. A fração de crisotila não derivada de rochas ultrabásicas é proveniente de fenômenos de serpentinização principalmente sobre calcários dolomíticos. Abaixo temos a reação de transformação de dolomita em serpentina <sup>(61)</sup>:



A serpentinização sobre rochas ultrabásicas é um assunto sério e bastante controvertido, existe atualmente, uma enorme bibliografia e uma diversidade de idéias a respeito deste assunto. Segundo a opinião geral, a serpentinização é um fenômeno de auto hidratação onde, a água, constituinte da serpentina, seria proveniente do próprio magma ultrabásico que interviria

numa fase mais tardia pouco após a cristalização das olivinas e piroxênios. Esta modificação de um produto magmático por um líquido residual, oriundo do próprio magma, se enquadra na classe dos fenômenos de *autometamorfismo* <sup>(61)</sup>.

Serpentina é um mineral comum e amplamente distribuído: normalmente como uma alteração de silicatos de magnésio, especialmente olivina, piroxênio e anfibólio. A partir da forsterita pode-se formar pela reação <sup>(22)</sup>.



As serpentinas têm como principal variedade a crisotila (que, em grego, significa "fibra de ouro"). Também conhecida como amianto branco, essa variedade corresponde à cerca de 98,5% de todo amianto consumido no mundo. Suas fibras são curvas e sedosas. Na Figura 6 podem ser observados veios de fibras no interior da rocha.



**Figura 6:** Veios compactos de fibras no interior da rocha serpentinito <sup>(21)</sup>.

### 3.5.2. Disposição das fibras nas rochas

As fibras de amianto são encontradas em seus depósitos sob três formas, denominadas: *Fibra-Cross*, *Fibra-Slip* e *Fibra-Mass* <sup>(61)</sup>.

*Fibra-Cross:* É a mais comum das formas de deposição de fibras, enfeixando-as, lado a lado, e dispendo-as perpendicularmente às paredes rochosas que limitam o veio. Embora a posição em noventa graus da fibra com a rocha seja a mais comum, existem, com freqüência, inúmeros casos, onde a movimentação

de blocos causa um pequeno desvio destas fibras de sua atitude perpendicular. Em outros casos, pressões rochosas comprimindo fibras em seu sentido longitudinal fazem com que estas se dobrem ou até mesmo se quebrem em sua posição média.

A forma de deposição, ora discutida, é muito comum em depósitos de amianto crisotila associados às rochas serpentínicas, onde as fibras encontram-se preenchendo fraturas, falhas e planos de clivagem, segundo modelos em “stockwork”. Os depósitos de amianto de natureza tabular apresentam, usualmente, veios preenchidos por fibras “cross” e paralelos aos planos estruturais.

*Fibra-Slip*: Os movimentos de escorregamento diferencial entre blocos rochosos, em virtude de tensões de cisalhamento e falhas, são os responsáveis por deposições de fibras minerais paralelas e acompanhando as fraturas em que se formam. As paredes das rochas, que sofreram tais deslocamentos, apresentam, com freqüência, superfícies polidas. A ocorrência de *fibras-slip* é, na maioria das vezes, um fenômeno puramente local. Embora estas fibras sejam, em média, bastante longas, apresentam-se também com características quebradiças, prejudicando, assim, a qualidade do material produzido.

*Fibra-Mass*: Este tipo de inter-relacionamento de fibras destaca-se pela total ausência de orientação das mesmas. Tal geometria caótica é bastante comum nas diversas classes de amianto anfibólio.

### **3.5.3. Amianto crisotila**

A crisotila é um silicato hidratado de magnésio, cuja composição química pode ser representada pela fórmula  $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Nada mais é que a forma fibrosa do mineral serpentina <sup>(56)</sup>. Além da sílica e magnésia, a crisotila normalmente contém em sua estrutura diferentes proporções de cátions ferrosos e férricos, além de níquel, manganês, alumínio, etc. A fórmula empírica da crisotila é  $\text{Mg}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$ . A composição da crisotila é: 26,31% de Mg, 20,27% de Si, 1,45% de H e 51,96% de O. Onde: 43,63% é MgO, 43,36% é  $\text{SiO}_2$  e 13,00% é  $\text{H}_2\text{O}$ . A crisotila é constituída de camadas de filossilicatos (silicatos em folhas) <sup>(59)</sup>.

A crisotila tem uma estrutura única e altamente organizada  $Mg_6Si_4O_{10}(OH)_8$  <sup>(63)</sup>, constituída de bicamadas de brucita  $Mg(OH)_2$  e silicato ( $SiO_2$ ), enroladas coaxialmente e formam uma fibrila <sup>(64, 65)</sup>. As fibras de crisotila são constituídas naturalmente por fibrilas cilíndricas agrupadas paralelamente e preenchidas por material não cristalino. A superfície da crisotila é constituída por grande massa de sítios doadores,  $Mg(OH)_2$ , possuindo atividade catalítica <sup>(66)</sup>.

As características mais comuns do amianto crisotila encontram-se resumidas na Tabela IV <sup>(20)</sup>.

**Tabela IV:** Características do amianto crisotila.

Estrutura	Veios <i>cross</i> ou <i>slip</i> no serpentinito
Composição	Silicatos hidratados de magnésio
Fórmula Química	$3 MgO . 2 SiO_2 . 2 H_2O$
Habito	Fibrosos asbestiforme
Sistema cristalino	Monoclínico prismático
Cor	Branco, esverdeado, cinza, amarelado
Brilho	Sedoso
Dureza	2,5 a 4,0
Densidade	2,4 a 2,6
Clivagem	(010) perfeita
Propriedades ópticas	Biaxial positiva. Extinção paralela
Índice de refração	1,50 a 1,55
Flexibilidade	Elevada
Tensão à tração	Alta $\pm 80.000$ lb/polegada <sup>2</sup>
Friabilidade	Ótima
Conteúdo Magnético	0 a 5,2
Impurezas	Ferro, cromo, níquel, cádmio
Resistência ao calor	Boa, friável a altas temperaturas

A crisotila pertence ao grupo espacial A2/m (4 moléculas por célula unitária). Esse mineral tem a forma acicular (em forma de agulhas) e é translúcido (permite a passagem de luz).

As propriedades físicas da fibra de crisotila, resistência mecânica, características térmicas, elétricas, etc, são largamente influenciadas pela sua composição estequiométrica. Assim, um alto conteúdo de magnésio pode ser o responsável por uma excepcional resistência térmica a elevadas temperaturas. Qualidades elétricas das fibras podem ser influenciadas em virtude de diferentes graus de hidratação.

Silicato hidratado de magnésio, também chamado de "serpentina", "amianto branco" ou "crisotila", não oferece risco mensurável à saúde humana em níveis de exposição inferiores a 1 fibra/mL de sangue. A estrutura fibrosa da crisotila é flexível, fina e sedosa sendo rapidamente eliminada pelo sistema respiratório. Geralmente ocorre associada a rochas ultramáficas (dunito, peridotito, serpentinito) e podem formar jazidas de grande porte, com reservas da ordem de milhões de toneladas <sup>(21)</sup>.

Estudos de biopersistência do amianto crisotila (tempo de permanência da fibra nos pulmões) evidenciam o fato do produto ter baixo potencial de toxicidade porque o núcleo de sua molécula é composto de magnésio, o que a torna biossolúvel <sup>(66)</sup>. A unidade que mede o nível de exposição fibra/mL de sangue, pode ser definida como a concentração máxima de fibras a que o trabalhador pode estar exposto durante sua vida profissional trabalhando diariamente 8 horas diárias e 40 horas semanais, sem que haja o risco de contrair a doença profissional derivada desta exposição a crisotila.

Em temperaturas acima de 800°C, o amianto crisotila sofre decomposição térmica transformando-se em forsterita. Esse fenômeno tem grande importância, pois a forsterita não é fibrosa, sendo inócua à saúde humana.

As inúmeras qualidades do amianto permitem sua aplicação em cerca de 3.000 produtos industriais diversos. Suas principais características são <sup>(23, 66)</sup>:

- Não é combustível;
- Possui resistência mecânica à tração superior à do aço (esta é a mais importante característica física das fibras de amianto);
- Não sofre decomposição química;
- Não oxida;

- Resistente aos efeitos de produtos químicos e microorganismos;
- Apresenta boa capacidade de filtragem e de isolamento elétrico e acústico;
- Tem grande durabilidade e flexibilidade;
- Estável em ambientes com diferentes valores de pH;
- É fácil de ser tecido ou fiado;
- Apresenta parede externa de caráter básico e compatível com a água;
- Possui elevada resistência dielétrica (isolante da eletricidade).

A Figura 7 mostra as fibras contidas em um pedaço de rocha.



**Figura 7:** Fibras naturais da crisotila em rocha <sup>(23)</sup>.

O estado de Goiás é o único produtor brasileiro de fibras de crisotila, provenientes da mina de Cana Brava, localizada ao norte do estado, sendo a principal atividade econômica do município de Minaçu. Em 2003, a produção brasileira foi de 231.117 toneladas (t) de fibras de crisotila, correspondendo a um crescimento de 18,7% em relação ao ano anterior. O preço médio da fibra no mercado interno girou em torno de R\$ 1131,00/t, dependendo da qualidade da fibra, o preço máximo chegou a R\$ 2812,00/t e o mínimo a R\$ 378,00/t <sup>(67)</sup>.

A seguir são apresentadas fotografias de amostras (Figuras 8, 9 e 10) de serpentinas existentes no Departamento de Mineralogia e Petrologia (DEMIPE) do Instituto de Geociências da UFRGS.





**Figura 8:** Fotografia de antigorita + crisotila (origem: Silésia na Alemanha).



**Figura 9:** Fotografia da antigorita e crisotila (origem: Lavras do Sul-RS).

A antigorita é um mineral da família dos anfibólios, que depois de alterada (transformada) por processos geológicos origina a crisotila. Nas Figuras 8 e 9 é possível ver duas fases distintas: A fase preta é a antigorita e a fase branca é a crisotila das amostras.



**Figura 10:** Fotografia da crisotila com as fibras (origem: Quebec no Canadá).

#### **3.5.4. Legislação sobre o uso do amianto no Brasil**

O Brasil acumula experiências extremamente importantes na área de saúde ocupacional relacionada à utilização do amianto. Para assegurar um ambiente sadio de trabalho, uma legislação rigorosa e acordos tripartites firmados entre o governo, trabalhadores e empresários, exigem rígidas medidas de controle de alta tecnologia e eficiência.

Com assistência e aval do Ministério do Trabalho, os sindicatos da categoria e a indústria do fibrocimento firmam acordos que instituem o uso controlado do amianto e estabelecem limites máximos de concentrações de fibras em suspensão no ar. Atualmente esse índice é de 0,30 fibra/cm<sup>3</sup> com 50% dos postos de trabalho em até 0,10 fibra/cm<sup>3</sup> a partir de 01/01/99. O índice estabelecido pela legislação brasileira e o sugerido de imediato pela Organização Mundial de Saúde (OMS) é de 2 fibras/cm<sup>3</sup> <sup>(68)</sup>.

Em 1991, o Ministério do Trabalho proíbe a utilização do amianto pelo processo de spray (mesmo não sendo utilizado no Brasil), através da Portaria 01, de 28 de maio.

Em 1995, após intensos estudos e trabalhos das comissões, o Congresso Nacional aprova a Lei 9055/95 <sup>(68)</sup> que garante o uso seguro e controlado do amianto crisotila, obrigando a adoção de medidas de controle e segurança na sua manipulação e industrialização. Além disso, proíbe o uso de

todos os outros tipos de amianto e também, o uso do pó de amianto a granel (Lei Federal 9.055 de junho de 1995) <sup>(68)</sup>.

O Decreto Nº 2.350, de 15 de outubro de 1997, regulamenta a Lei nº 9.055, de 1º de junho de 1995, e dá outras providências: a extração, a industrialização, a utilização, a comercialização e o transporte de asbesto/amianto, no território nacional, ficam limitados à variedade crisotila. A importação de asbesto/amianto, da variedade crisotila, em qualquer de suas formas, somente poderá ser realizada após autorização do Departamento Nacional de Produção Mineral - DNPM do Ministério de Minas e Energia. A partir disso, todos os produtos que contenham asbesto/amianto da variedade crisotila, importado ou de produção nacional, somente poderão ser comercializados se apresentarem marca de conformidade do Sistema Brasileiro de Certificação. Nos termos do art. 4º da Lei nº 9.055 de 1995, o controle e o monitoramento dos riscos de exposição ao asbesto/amianto da variedade crisotila e às fibras naturais e artificiais poderão ser executados por intermédio de instituições públicas ou privadas, credenciadas pelo Ministério do Trabalho <sup>(68)</sup>.

A partir de 03 de julho de 2000, a lei Nº 9.976 <sup>(68)</sup> dispõe ainda de outras providências para o sistema gerencial de controle do amianto, nas indústrias que utilizem esta tecnologia, com obrigatoriedade de:

- a) utilização de amianto somente do tipo crisotila;
- b) ambiente fechado com filtração de ar para o manuseio do amianto seco;
- c) locais controlados nas operações de preparação e remoção de diafragmas de amianto;
- d) segregação de resíduos do amianto, tratamentos e destinações adequadas, com registro interno de todas as etapas;
- e) vestiários adequados para o acesso às áreas do amianto por pessoas designadas;
- f) vigilância da saúde na prevenção de exposição ocupacional ao amianto com procedimentos bem definidos de toda ação de controle; e
- g) disponibilidade de equipamento de proteção individual e uniforme específicos para operações nesta área.

### 3.6. POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE (PEAD)

O PEAD é um produto da homopolimerização do etileno, ou da copolimerização deste com uma pequena quantidade de uma  $\alpha$ -olefina, com isso apresentando um baixo percentual de ramificações. O PEAD é altamente cristalino (acima de 90 %)<sup>(14, 69)</sup>, pois apresenta um baixo teor de ramificações. Esse polímero contém menos que uma cadeia lateral por 200 átomos de carbono da cadeia principal, sua temperatura de fusão cristalina é aproximadamente 132°C. Esta  $\alpha$ -olefina é colocada no processo visando uma alteração na cristalinidade do material final e, portanto, também provocando uma variação na sua densidade, situando-se entre 0,95 e 0,97 g/cm<sup>3</sup> <sup>(14, 69)</sup>. A massa molecular numérica média para uso industrial situa-se na faixa de 50.000 a 250.000 <sup>(17, 70)</sup>, mas existindo PEAD de ultra alta massa molecular, podendo chegar a 15.000.000. Esta variação nas propriedades do material final é que define o uso do PEAD nos diversos segmentos da indústria, como, por exemplo, filmes soprados, produção de tubos, revestimentos de caçamba de caminhões, etc <sup>(15)</sup>. Essa resina tem alta resistência ao impacto, inclusive em baixas temperaturas, e boa resistência contra agentes químicos. Atualmente o PEAD é o quarto termoplástico mais vendido e a segunda resina mais reciclada no mundo.

A linearidade das cadeias e, conseqüentemente, a maior densidade do PEAD fazem com que a orientação, o alinhamento e o empacotamento das cadeias sejam mais eficientes; as forças intermoleculares (Van der Waals) possam agir mais intensamente, e, como conseqüência, a cristalinidade seja maior que no caso do PEBD. Sendo maior a cristalinidade, a fusão poderá ocorrer em temperatura mais alta <sup>(71)</sup>.

Enquanto as propriedades elétricas são pouco afetadas pela densidade e pela massa molecular do polímero, as propriedades mecânicas sofrem uma forte influência do peso molecular, do teor de ramificações, da estrutura morfológica e da orientação <sup>(72)</sup>.

O peso molecular tem influência sobre as propriedades do PEAD, principalmente devido ao seu efeito na cinética de cristalização, cristalinidade final e ao caráter morfológico da amostra. O efeito da massa molecular depende de sua extensão. O PEAD de baixa massa molecular é frágil e quebra

sob baixas deformações, sem desenvolver “pescoço” no ensaio de tração. Na faixa de peso molecular entre 80.000 e 1.200.000, típica para PEAD comercial, sempre ocorre formação de “pescoço”. Além disso, o peso molecular também exerce influência sobre a resistência ao impacto. Amostras com baixa massa molecular são frágeis, porém com o aumento da massa molecular, a resistência ao impacto aumenta e é bastante alta para o PEAD com peso molecular na faixa de  $5 \times 10^5$  a  $10^6$  (73).

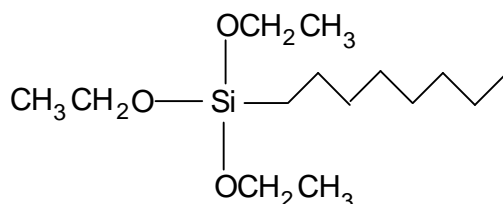
## 4. EXPERIMENTAL

---

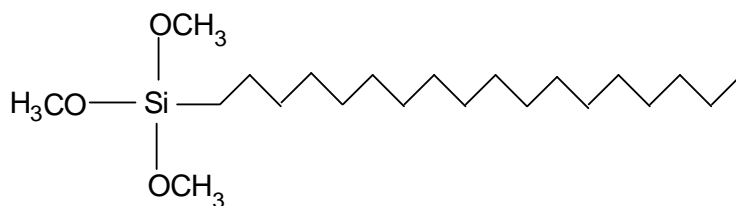
### 4.1. MATERIAIS

Para este trabalho foi utilizado como matriz para os compósitos estudados o Polietileno HF-0147 fornecido pela Braskem. O HF-0147 é uma resina de Polietileno de Alta Densidade de alto peso molecular produzida pelo processo Spherilene® e destinada à extrusão de filmes de até 40 µm. Este apresenta uma excelente processabilidade e uma boa compatibilidade com pigmentos amarelos, além de conferir ao filme obtido ótima soldabilidade e elevadas resistências à tração, ao rasgo, à perfuração e ao impacto <sup>(16)</sup>. O HF-0147 apresenta um índice de fluidez de 0,35 g/10min a 190°C e 5,0 kg ou 8,5 g/10min medido na mesma temperatura do anterior, mas utilizando um peso de 21,6 Kg <sup>(74)</sup>. A densidade deste polímero foi determinada, sendo obtido o valor de 0,947g/cm<sup>3</sup> <sup>(16, 75)</sup>.

A crisotila utilizada neste trabalho foi comprada como cadarço e é usada pela indústria como fibra para vedação de equipamentos pesados. Os organossilanos utilizados neste trabalho foram o A137 (octiltriétoxissilano) foi fornecido pela Crompton (São Paulo) e o octadeciltrimetoxissilano fornecido pela Aldrich e foram utilizados como recebidos. Nas Figuras 11 e 12 são apresentadas as estruturas químicas do octiltriétoxissilano e do octadeciltrimetoxissilano, respectivamente.

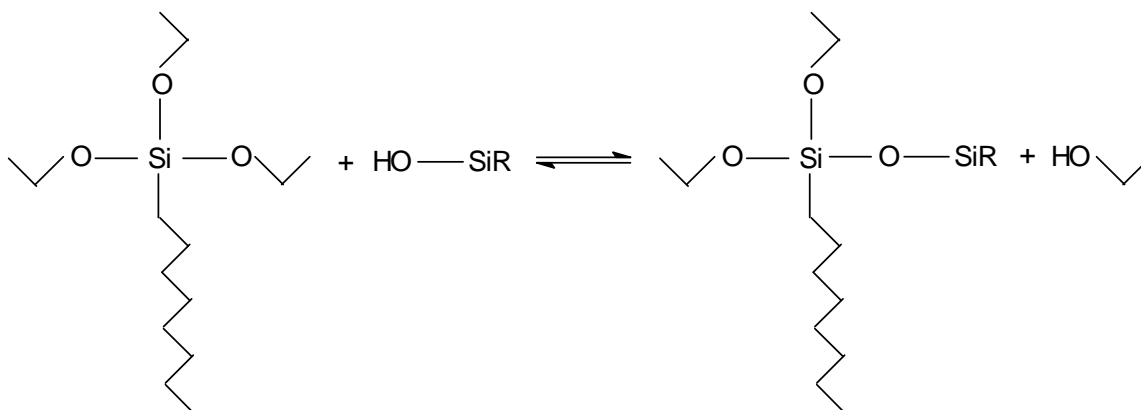


**Figura 11:** Fórmula estrutural do octiltriétoxissilano.



**Figura 12:** Fórmula estrutural do octadeciltrimetoxissilano.

Neste trabalho a crisotila foi seca a 100°C e após este processo foram separadas 10 g do material seco e a este, adicionados 400 mL de água e a mistura foi cisalhada por 15 minutos na velocidade de 1500 rpm. Após esta fase, a mistura foi transferida para um becker com água deionizada e deixada sob agitação magnética por 30 minutos, à temperatura ambiente, para a retirada dos resíduos de ferro. Após este tempo foi adicionado ácido acético até se atingir o pH 2. No caso de adição de organossilano, adicionou-se a concentração prevista (1, 5 ou 10% (m/m)) e agitou-se por mais 30 minutos. A crisotila modificada foi então filtrada, lavada com água e etanol e seca a 50°C por 48 horas, ou até peso constante. Na Figura 13 pode ser visto um esquema da modificação química da crisotila.



**Figura 13:** Esquema da reação da crisotila com o octiltriétoxissilano, onde HO-SiR representa a crisotila.

## 4.2. PREPARAÇÃO DOS COMPÓSITOS

Os compósitos PEAD/carga foram preparados em um misturador Haake Rheomix 600 à 160°C. A velocidade dos rotores foi fixada em 50 rpm e

o tempo de mistura foi de 15 minutos. Foram preparados compósitos com percentuais de carga variando entre 0,1 a 5 %.

Para os testes realizados com corpos de prova injetados, as condições de injeção dos corpos de prova foram:

- Temperatura: 240 °C;
- Temperatura do molde: 40 °C;
- Pressão de injeção: 300 Bar;
- Tempo de injeção: 10 s;
- Pressão pós-injeção: 150 Bar;
- Tempo pós- injeção: 5 s;

### **4.3. TÉCNICAS ANALÍTICAS UTILIZADAS NA CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS**

#### **4.3.1. Difração de Raios X**

A difração de raios X é a técnica mais eficiente na identificação e estudo de substâncias cristalinas, possibilitando, a determinação do sistema cristalino e do grupo espacial de uma substância. Por isso, é uma ferramenta fundamental no estudo cristalográfico e cristal químico, pois permite identificar os planos atômicos (faces identificadas pelos índices de Miller) existentes nas substâncias cristalinas e definir as distâncias existentes entre estes planos <sup>(76)</sup>. Também é possível determinar as posições dos átomos (coordenadas atômicas) destas substâncias. Para a identificação de materiais cristalinos utiliza-se um difratômetro, que possui uma fonte de raios X, que pode ser, por exemplo, de Cu, Co, Ag, Cr, Fe e Mo. Os elétrons ao interagirem com uma determinada fonte geram os raios X característicos, cujos comprimentos de onda ( $\lambda$ ) dependem do tipo de fonte. Uma determinada fonte pode ser um pouco mais precisa do que outra para a análise de uma determinada substância em função das distâncias entre os planos de átomos existentes nesta substância. Os ângulos em que o cristal pode difratar os raios X dependem dos espaços interplanares do retículo cristalino <sup>(76)</sup>.



A análise de difração de raios X foi realizada em um Difratorômetro Siemens Bruker AXS, modelo D5000, do Laboratório de difratometria de Raios X do Instituto de Geociências da UFRGS. Para a análise foi necessário cerca de um grama de amostra pulverizada em gral de porcelana e de ágata. A amostra pulverizada foi colocada em um porta-amostras, que foi introduzido no difratômetro. Foi utilizado um ânodo de Cu, a uma tensão de 40 kV e uma corrente de 25 mA. As amostras foram analisadas no intervalo de 2 a  $72^{\circ} 2\theta$ , em temperatura ambiente.

#### 4.3.2. Espectroscopia no infravermelho

A espectroscopia no infravermelho (espectroscopia IV) é um tipo de espectroscopia de absorção a qual usa a região do infravermelho do espectro eletromagnético. Como as demais técnicas espectroscópicas, ela pode ser usada para identificar um composto ou investigar a composição de uma amostra.

A espectroscopia no infravermelho se baseia no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibração específicas, as quais correspondem a níveis de energia da molécula (chamados nesse caso de *níveis vibracionais*). Tais frequências dependem da forma da superfície de energia potencial da molécula, da geometria molecular, das massas dos átomos e eventualmente do acoplamento vibracional <sup>(43)</sup>.

Se a molécula absorver luz com 'exatamente' a mesma energia de uma dessas vibrações, então a luz será absorvida desde que sejam atendidos a determinadas condições. Para que uma vibração apareça no espectro IV, a molécula precisa sofrer uma variação no seu momento dipolar durante essa vibração. Em particular, na aproximação de Born-Oppenheimer e aproximações harmônicas, isto é, quando o hamiltoniano molecular correspondente ao estado padrão eletrônico pode ser aproximado por um oscilador harmônico quântico nas vizinhanças da geometria molecular de equilíbrio, as frequências vibracionais de ressonância são determinadas pelos modos normais correspondentes à superfície de energia potencial do estado eletrônico padrão. Não obstante, as frequências de ressonância podem ser em

uma primeira aproximação relacionadas ao comprimento da ligação e às massas dos átomos em cada extremidade.

A espectroscopia no infravermelho não é somente usada para a caracterização ou reconhecimento dos materiais, mas também se podem obter várias informações sobre a sua estrutura.

Para a obtenção dos espectros de infravermelho, as amostras foram previamente purificadas (conforme técnica descrita no item 3.1). A crisotila foi cisalhada (em um liquidificador) com água deionizada, a mistura resultante foi transferida para um Becker e deixada sob agitação magnética, por 30 minutos, à temperatura ambiente, para a retirada dos resíduos de ferro. Após a purificação, as amostras foram filtradas e secas à 50°C por 24 horas.

Os espectros FTIR foram obtidos utilizando-se o equipamento Bomem MB-Series, da Hartman & Braun, e preparados através do processo de formação de pastilhas de KBr.

#### **4.3.3. Análise termogravimétrica (TGA)**

Em termogravimetria (TG) a análise da massa da amostra em uma atmosfera controlada é medida como uma função de temperatura ou de tempo. A TG pode ser usada para monitorar qualquer reação que envolva uma fase de gás como a oxidação ou desidratação. O tamanho da amostra varia de uns poucos mg a 10 mg dependendo do equipamento usado. Os estudos podem ser realizados a temperaturas de até 1550°C. Este método é útil para determinar a pureza e a água na amostra, os conteúdos de carbono e orgânicos e para o estudo das reações de decomposição <sup>(77, 78)</sup>.

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

Os instrumentos de Termogravimetria consistem em uma balança analítica sensível, um forno, um sistema de gás de purga e um sistema de manejo de dados. Um variado número de termobalanças oferece informação quantitativa sobre as amostras em uma faixa de massa de entre 1 mg e 100 g <sup>(81)</sup>. A balança mais comum tem uma faixa de 5 a 20 mg. Coloca-se a amostra

no recipiente sobre um fecho de quartzo. Qualquer mudança no peso da amostra causa um desvio do feixe, o qual é registrado por um dos fotodiodos.

Por intermédio desta técnica, é possível estudar as modificações sofridas por uma amostra ao decompor-se em ambientes com atmosfera variável como atmosferas de O<sub>2</sub> ou N<sub>2</sub>, ar atmosférico, etc. As análises de TGA foram realizadas em um aparelho TGA Q50, da TA e as condições são: de 30°C até 1000°C com uma taxa de aquecimento de 20°C/min.

#### **4.3.4. Análise elementar de CHN**

A análise de CHN consiste em passar as amostras a serem analisadas por duas colunas. A primeira coluna com uma temperatura de 925°C, onde a amostra queima e transforma o carbono em “CO<sub>2</sub>”, o hidrogênio em “H<sub>2</sub>O” e o nitrogênio em “NO”. Quando as amostras passam através da segunda coluna, à 650°C, o “NO” formado anteriormente se transforma em “N<sub>2</sub>”. Após estas duas colunas, as amostras passam por um detector de condutividade térmica, onde é feita a leitura dos resultados. As análises foram realizadas em um equipamento Perkin Elmer, modelo PE-2400.

#### **4.3.5. Avaliação das curvas de torque**

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

#### **4.3.6. Propriedades mecânicas dos compósitos**

As propriedades mecânicas (tensão *versus* deformação) correspondem a todas as propriedades que determinam a resposta dos

materiais às influências mecânicas externas, estas são manifestadas pela capacidade dos materiais submetidos a ensaios sofrerem deformações ou se romperem <sup>(79)</sup>.

Os ensaios que avaliam as características de um material normalmente utilizam as relações entre tensão e deformação no material ensaiado. Entretanto estes ensaios não são suficientes para descreverem totalmente as características do material em nível molecular. Na verdade, sua dependência diz respeito predominantemente às características supramoleculares do polímero, tais como massa molecular e sua distribuição, morfologia (e a história térmica a ela associada) <sup>(79, 80)</sup>.

Os ensaios mecânicos realizados neste trabalho foram realizados em uma máquina de ensaios EMIC DL-5000/1000 a uma velocidade de 50 mm por minuto para PEAD, com a utilização de uma célula de carga de 500 N. Estes foram realizados a temperatura ambiente, conforme a norma ASTM D882-83. Todos os corpos de prova foram preparados através de prensagem em uma prensa Caver a 160°C (matriz PEAD) e cortados de maneira a resultar um corpo de prova com as seguintes dimensões de ensaio: 80 mm de comprimento, 10 mm de largura e a espessura variando entre 0,25 e 0,40 mm, determinada pelas condições de prensagem. Em todos os ensaios de tensão *versus* deformação foram utilizados cinco corpos de prova.

#### **4.3.7. Análise dinâmico-mecânica (DMA)**

A análise de DMA é capaz de fornecer informações a respeito do comportamento viscoelástico do sistema, desmembrando o módulo em duas componentes: a componente elástica e a componente viscosa.

O DMA é muito sensível às transformações (ou movimentos) que ocorrem a nível molecular, sendo capazes de detectar não só movimentos significativos, como a T<sub>g</sub> (temperatura de transição vítrea), mas também movimentos discretos, conhecidos como transições secundárias. Estas transições estão associadas ou a um segmento da cadeia polimérica ou a uma estrutura formada pela cadeia polimérica. Por exemplo, as transições β e γ estão associados à estes movimentos de segmentos de cadeia ou de grupos laterais, em função da temperatura <sup>(81)</sup>.

O equipamento utilizado para estas análises foi o DMA Q800, da TA Instruments. As medidas foram realizadas a 1 Hz. A temperatura variou de -130°C até próximo do ponto de fusão de cada polímero, aproximadamente 130°C, e a taxa de aquecimento utilizada foi de 3°C/min. Os corpos de prova utilizados neste experimento tinham as seguintes dimensões 0,5 cm de largura, aproximadamente 1,0 cm de altura e entre 0,25 a 0,40 mm de espessura. Os corpos de provas foram obtidos pelo processo de prensagem. As condições de análise foram idênticas para todas as amostras.

#### **4.3.8. Calorimetria diferencial de varredura (DSC)**

O DSC (calorimetria diferencial de varredura) é baseado na medida da diferença do fluxo de calor (variação de entalpia) em uma amostra, quando esta é comparada a uma substância com  $\Delta H$  conhecido. Para se ter certeza que a temperatura na qual o pico aparecerá é realmente a temperatura correta, é necessário calibrar o instrumento com uma amostra padrão. Esta calibração é realizada com o compartimento contendo um cadinho vazio e outro contendo o cadinho com a substância padrão. Esta técnica mantém constante o calor fornecido. Porém ao invés de medir a diferença de temperatura durante uma transição que ocorre na amostra, mede a diferença de energia que ocorre com esta transição, com isso tanto a amostra quanto à referência ficam com a mesma temperatura. Esta técnica é muito utilizada para estudar as propriedades térmicas de diversos tipos de amostras, principalmente polímeros, além de permitir análises tanto qualitativas quanto quantitativas das amostras <sup>(81)</sup>.

No DSC, também pode ser determinada a capacidade calorífica das substâncias, através da comparação da capacidade calorífica da amostra com a do padrão, com isso podendo-se calcular a capacidade térmica absoluta da amostra <sup>(81)</sup>.

O equipamento utilizado para estas análises foi o Thermal Analyst 2100, da TA Instruments. As amostras foram pesadas, cerca de 6 mg, aquecidas de 40 a 180°C, sendo mantida uma isoterma de 5 minutos e resfriadas até 40°C a uma taxa de 10°C/min e novamente aquecida à taxa de 10°C/min para determinar a temperatura de fusão. A temperatura de fusão,  $T_m$ ,

foi obtida no segundo ciclo de aquecimento. Foi descontada a massa de carga adicionada ao compósito para o cálculo da cristalinidade. As amostras utilizadas para esta análise foram obtidas diretamente do processamento das mesmas sem que se realizasse nenhuma outra operação além do corte para se atingir a massa desejada. As condições de análise foram idênticas para todas as amostras.

#### **4.3.9. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

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

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

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

As técnicas mais utilizadas para este tipo de análise são a Microscopia Ótica e Eletrônica. No caso da microscopia ótica, o contraste da imagem é resultado da diferença de refletividade da luz nas diversas regiões da microestrutura, uma vez que o sistema é constituído basicamente pela fonte de iluminação e do sistema de lentes. Para materiais que são opacos a luz visível, como é o caso dos metais, da maioria dos cerâmicos e polímeros, somente a superfície pode ser observada e a mesma precisa ser cuidadosamente preparada de maneira a revelar os detalhes da microestrutura <sup>(82, 83)</sup>.

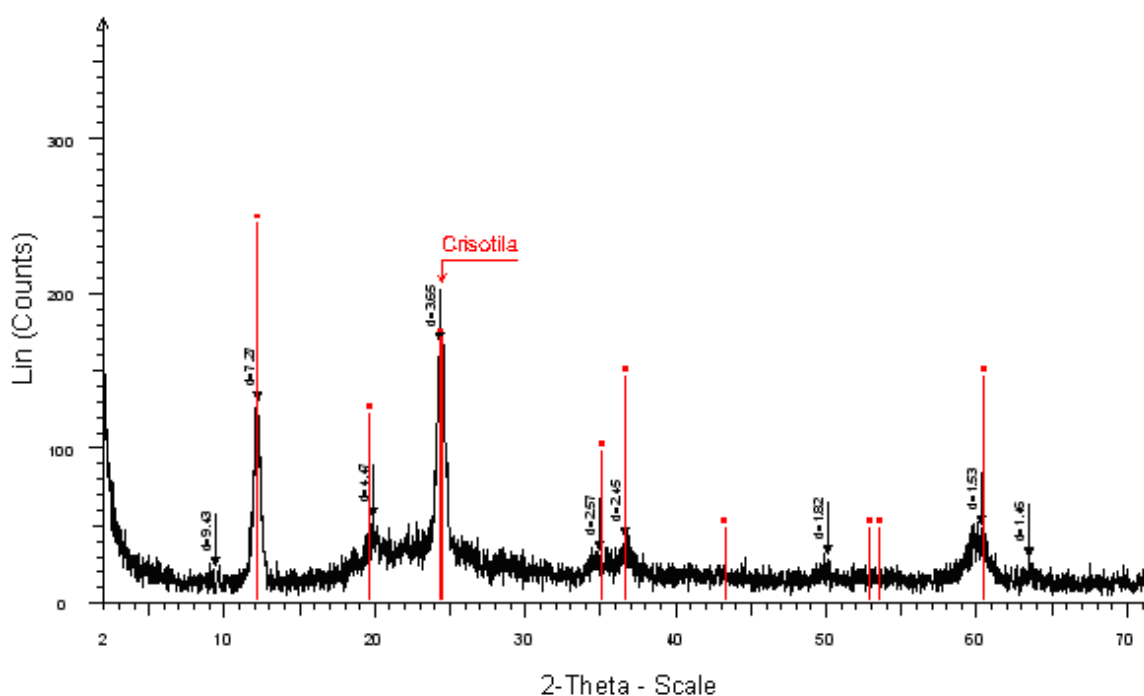
A microscopia eletrônica de varredura se apresenta como a técnica mais adequada, pois permite alcançar aumentos muito superiores ao da microscopia ótica. Dependendo do material pode atingir até 500.000 <sup>(83, 84)</sup> vezes, mas para a análise de materiais normalmente o aumento é da ordem de 10.000 vezes <sup>(84, 85)</sup>.

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

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A fim de confirmar que o polimorfo de serpentina utilizado neste trabalho é a crisotila, foi realizada análise por difração de raios X. O difratograma obtido relaciona graficamente a intensidade relativa dos picos com os valores em graus  $2\theta$ , conforme pode ser observado na Figura 14, na qual também está indicado o difratograma de uma amostra de crisotila padrão <sup>(76)</sup>.



**Figura 14:** Difratograma de Raios X da crisotila pura e do respectivo padrão da crisotila.

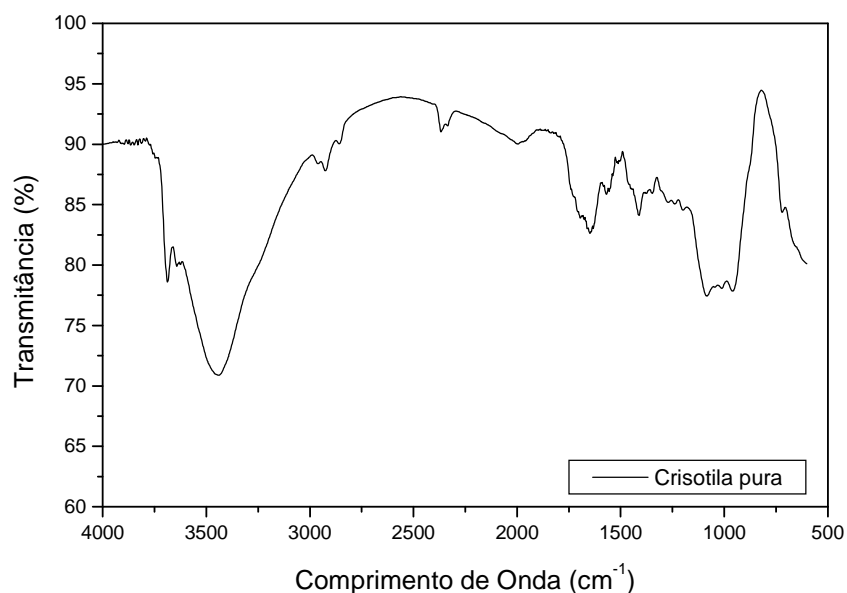
Através da análise do difratograma da Figura 14, é possível verificar a superposição dos picos da amostra analisada com os do padrão, confirmando que o polimorfo utilizado é a crisotila.

Os valores das distâncias interplanares (dip), calculados com base na equação de Bragg ( $n\lambda = 2(\text{dip})\text{sen}\theta$ ), foram colocados sobre os picos na Figura 14 e têm valores iguais aos verificados na literatura de análises deste mineral e listados na ficha padrão do Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) da crisotila <sup>(86)</sup>.



## 5.2. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

A partir da análise de espectroscopia na região do infravermelho, podemos verificar algumas bandas características da estrutura química da crisotila. Na Figura 15 (Anexo 1) está o espectro no infravermelho da crisotila pura.



**Figura 15:** Espectro no infravermelho da crisotila pura.

Na Tabela V, são apresentadas as principais bandas do espectro no infravermelho da crisotila pura.

**Tabela V:** Descrição das principais bandas do espectro na região do infravermelho da crisotila pura.

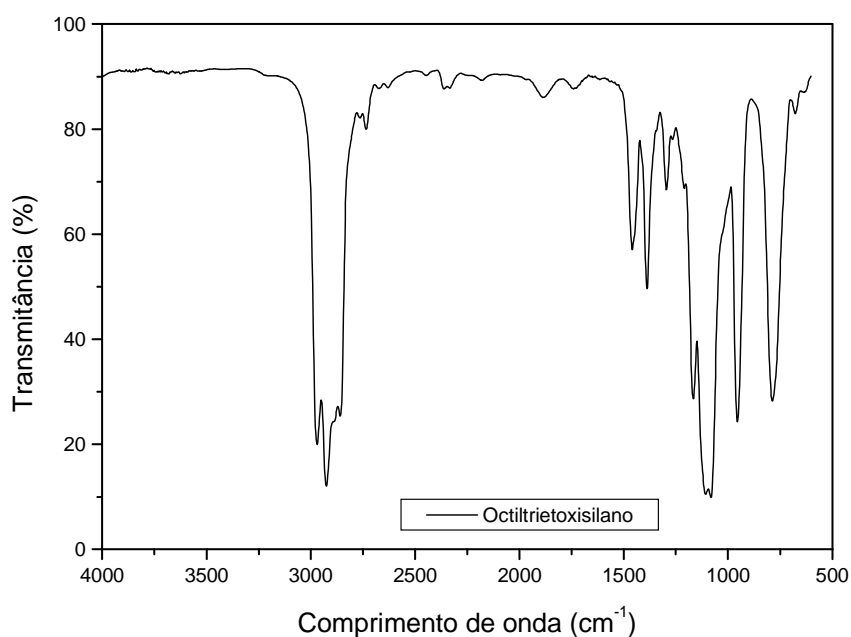
Bandas (cm <sup>-1</sup> )	Vibrações
3698 (forte)	Estiramento da ligação OH internas e externas <sup>(a)</sup>
3649 (fraco)	Estiramento OH internas e externas <sup>(a)</sup>
3447 (forte)	Estiramento de OH
2962 (fraco)	Estiramento de C-H
2924 (fraco)	Estiramento das ligações C-H da metila
2374 (fraco)	Harmônicos do CO <sub>2</sub> presente no ar
1088	Estiramento "Si – O – Si" perpendicular ao plano base
1015	Vibrações de "Si – O – Si" na base planar
961	Vibrações de "Si – O – Si" na base planar

<sup>(a)</sup> possível presença de dois grupos "OH" cristalograficamente diferentes na estrutura da crisotila

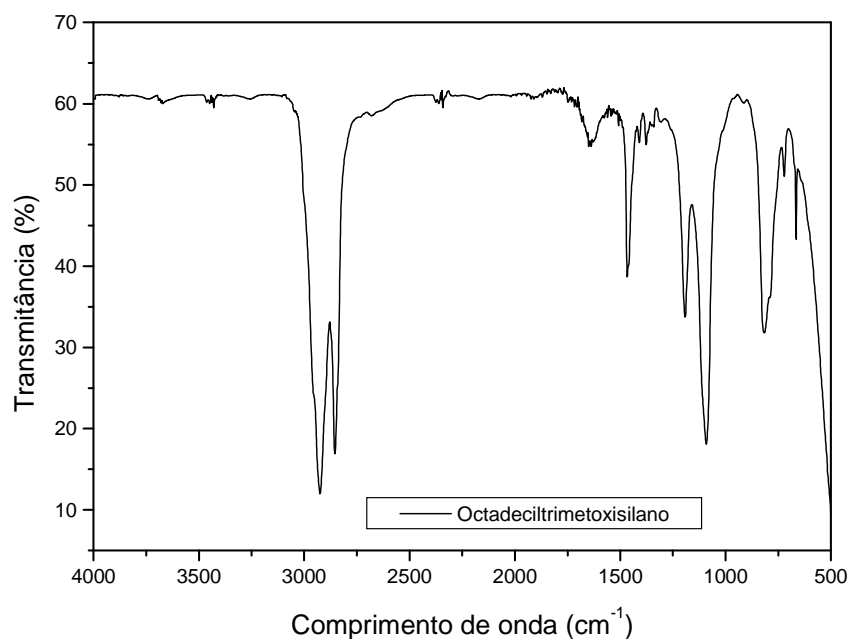
No espectro no IV da crisotila, podem ser vistas várias bandas bem definidas. O primeiro grupo de bandas aparece na região de 3700-3600  $\text{cm}^{-1}$ , o segundo grupo aparece na região de 1100-900  $\text{cm}^{-1}$  e a terceira região inclui as bandas próximas a 900  $\text{cm}^{-1}$ . Duas bandas observadas em 3698  $\text{cm}^{-1}$  (forte) e 3649  $\text{cm}^{-1}$  (fraco) aparecem na região de mais alta frequência e de acordo com Viti e Mellini <sup>(87)</sup> são atribuídas a vibrações de estiramento “Mg-OH” internas e externas. Estas duas bandas podem ser atribuídas à possível presença de dois grupos “OH” cristalograficamente diferentes na estrutura da crisotila.

Três bandas em aproximadamente 1088, 1015 e 961  $\text{cm}^{-1}$  são registradas na região de 1100-900  $\text{cm}^{-1}$  e estão relacionadas às vibrações de “SiO<sub>4</sub>” tetraédrica. Precisamente, a primeira banda (1088  $\text{cm}^{-1}$ ) é atribuída à vibração de estiramento “Si – O – Si”, perpendicular ao plano base, considerando que o ombro a 1015  $\text{cm}^{-1}$  e a faixa mais intensiva a 961  $\text{cm}^{-1}$  sejam das vibrações de “Si – O – Si” na base planar.

Nas figuras 16 e 17 (Anexo 2 e 3, respectivamente) podem ser vistos os espectros no infravermelho do octiltriétoxisilano e octadeciltrimetoxisilano, respectivamente:



**Figura 16:** Espectro no infravermelho do octiltriétoxisilano.



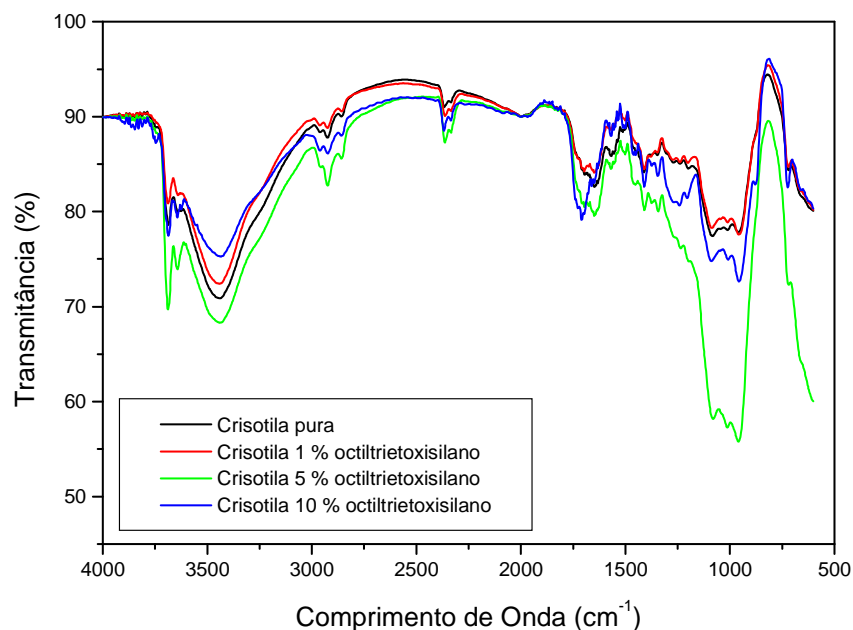
**Figura 17:** Espectro no infravermelho do octadeciltrimetoxissilano.

A partir do espectro no infravermelho dos organossilanos, é possível tirar algumas informações a respeito da estrutura dos mesmos. Na Tabela VI podem ser vistas as principais bandas, de acordo com a Figura 17.

**Tabela VI:** Descrição das principais bandas do espectro na região do infravermelho do octiltriethoxissilano e octadeciltrimetoxissilano <sup>(88, 43)</sup>.

Bandas (cm <sup>-1</sup> )	Vibrações
2925	deformação axial assimétrica de "CH <sub>2</sub> " e "CH <sub>3</sub> "
2844	deformação axial simétrica de "CH <sub>2</sub> "
1465	estiramento dos grupos "CH <sub>2</sub> " e "CH <sub>3</sub> "
1185-1095	deformação axial de "C – O"
1310-950	bandas intensas atribuídas a "Si – O"
680-910	vibrações axiais de "C – C"

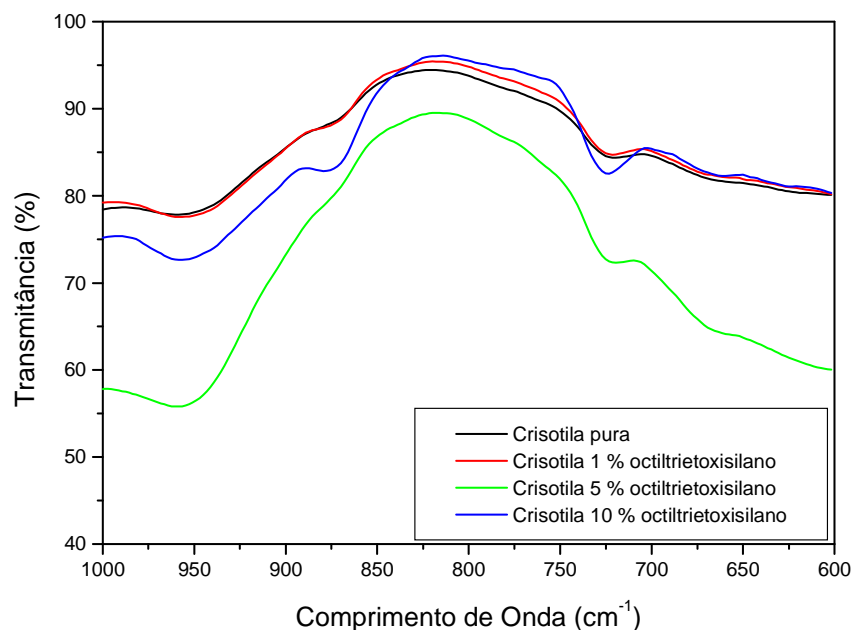
Na Figura 18 (Anexo 4) podem se vistos os espectros no infravermelho da crisotila pura e também das modificadas com 1, 5 e 10% (m/m) de octiltriethoxissilano.



**Figura 18:** Espectro no infravermelho da crisotila pura e modificada com 1, 5 e 10% (m/m) de octiltriétoxissilano.

Pode ser observado na Figura 18, que a adição do octiltriétoxissilano a crisotila causou poucas diferenças nos espectros de infravermelho, independente do percentual de octiltriétoxissilano adicionado a crisotila. Este fato se deve provavelmente a pouca quantidade, até 10 %, de octiltriétoxissilano adicionado na superfície da crisotila. A técnica de infravermelho se baseia na absorção de energia em um determinado comprimento de onda, por uma parte específica da molécula. Como a crisotila é opaca, o feixe não atravessa o material, o que ocorre é que apenas na parte da superfície lateral do material o feixe consegue atravessar e permitir uma análise, e não toda a superfície funcionalizada do material. As diferenças observadas entre os espectros são significativas apenas quando levamos em conta a intensidade das bandas.

Na Figura 19 (Anexo 5) uma ampliação da região de 1000 a 600  $\text{cm}^{-1}$  do espectro no infravermelho da sobreposição crisotila pura e modificada com 1, 5 e 10% (m/m) de octiltriétoxissilano.



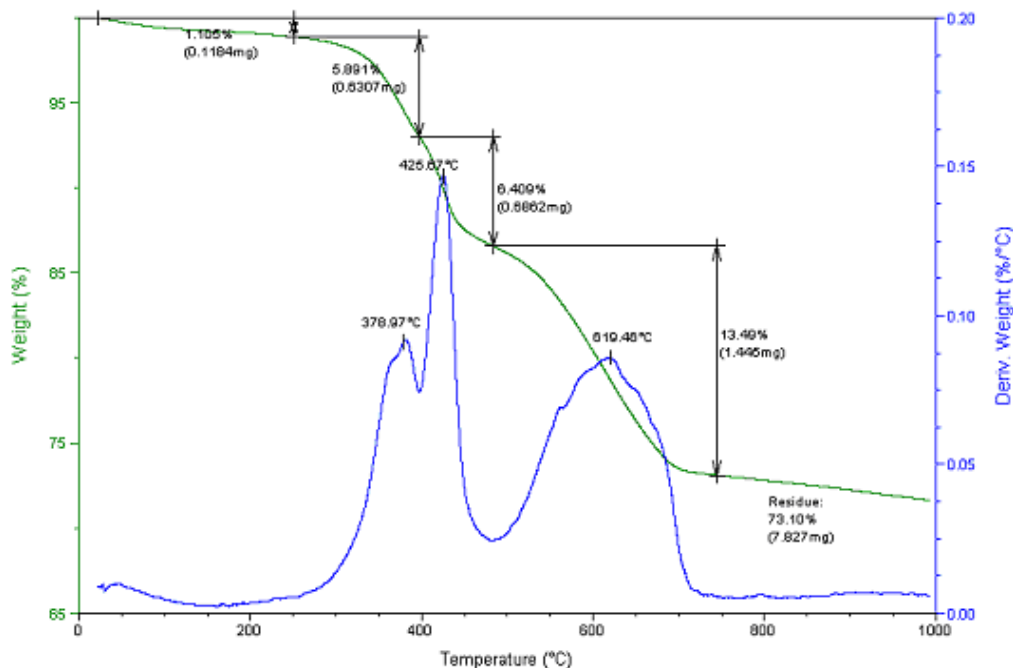
**Figura 19:** Ampliação da região de 1000 a 600  $\text{cm}^{-1}$  do espectro no infravermelho da crisotila pura e modificada com 1, 5 e 10% (m/m) de octiltriétoxissilano.

A partir da análise da Figura 19 é possível ver a ampliação da banda na região de 680-910  $\text{cm}^{-1}$ , que pode ser atribuída à vibração axial “C–C”. Na região de 870  $\text{cm}^{-1}$  é possível observar na crisotila modificada com 10% (m/m) de organossilano uma banda que pode estar associado à vibração da cadeia carbônica do organossilano.

### 5.3. ANÁLISE DE TGA

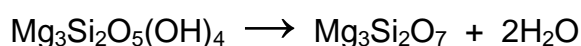
Nesta seção é feita uma análise dos dados obtidos das curvas de TG e DTG da crisotila não tratada (como foi entregue pelo fornecedor), crisotila modificada com 10% (m/m) de octiltriétoxissilano e crisotila modificada com 10% (m/m) de octadeciltrimetoxissilano, para verificar as modificações sofridas por estas amostras ao decompor-se.

Na Figura 20, é mostrado o termograma da crisotila não tratada, onde podem ser vistas as decomposições, referentes a perdas de massa da crisotila durante o aquecimento.



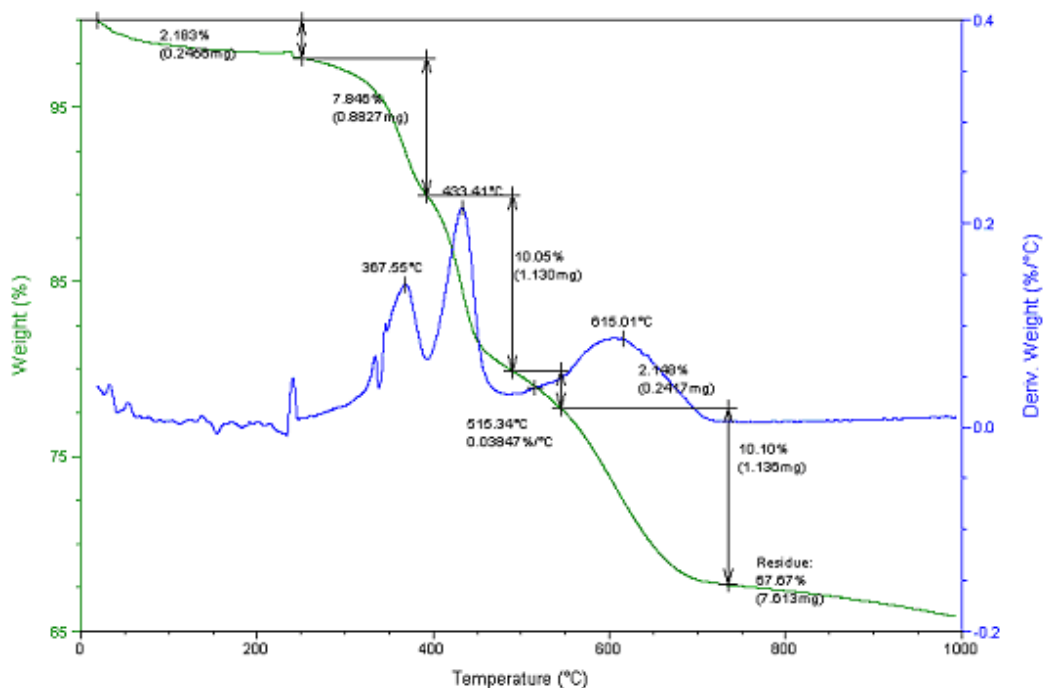
**Figura 20:** Curvas termogravimétricas da crisotila não tratada.

A partir da análise do gráfico acima, é possível ver que a crisotila decompõe em várias etapas durante o aquecimento <sup>(89, 90)</sup>. De acordo com a composição química da crisotila ( $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ ) é possível fazer algumas observações com respeito à análise do termograma apresentado. A primeira decomposição (de 30°C até aproximadamente 180°C) é referente à perda de água residual na crisotila. A segunda decomposição compreende dois picos (aproximadamente 379°C e 425,7°C) e possivelmente se deve a impurezas contidas na crisotila, devido ao seu beneficiamento industrial. De acordo com Gualtieri <sup>(91)</sup>, em 619,5°C, referente à terceira decomposição da amostra, corresponde à perda de hidroxilas constitucionais ( $OH^-$ ), ou seja, reações de dehidroxilação da crisotila <sup>(92, 93)</sup>:

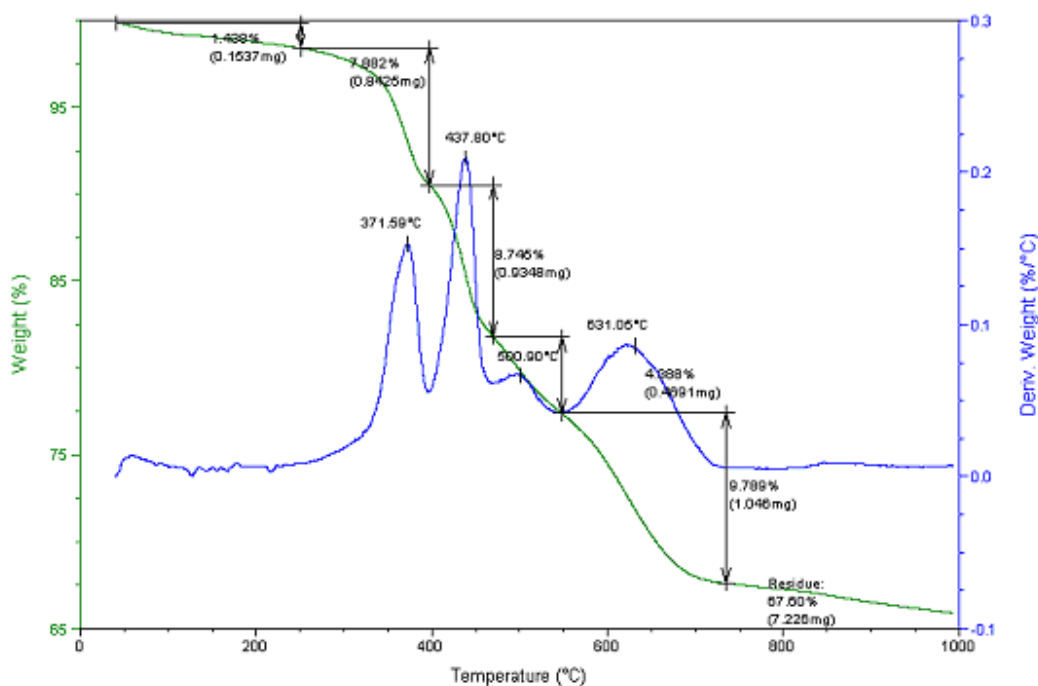


O total decomposto neste termograma foi de 26,9% e o resíduo foi de 73,10%.

Nas Figuras 21 e 22 podem ser vistas as análises de TGA para as amostras de crisotila modificadas quimicamente com 10% (m/m) de octiltriétoxissilano e octadeciltrimetoxissilano, respectivamente.



**Figura 21:** Curvas termogravimétricas da crisotila modificada quimicamente com 10% (m/m) de octiltriétoxissilano.



**Figura 22:** Curvas termogravimétricas da crisotila modificada quimicamente com 10% (m/m) de octadeciltrimetoxissilano.

A partir da análise dos termogramas da crisotila modificada quimicamente com 10% (m/m) de octiltriétoxissilano e 10% (m/m) de octadeciltrimetoxissilano, é possível verificar que além das decomposições da crisotila (Figura 20), aparece mais uma decomposição, em aproximadamente 515°C (Figura 21) e 500°C (Figura 22). Esta decomposição pode ser atribuída ao organossilano adicionado a crisotila. A decomposição ficou ainda mais evidente com a adição do octadeciltrimetoxissilano (Figura 22). Como este organossilano tem uma cadeia carbônica maior (quando comparado ao octiltriétoxissilano), este apresenta uma perda de massa mais intensa. O resíduo obtido para a crisotila modificada com octiltriétoxissilano e octadeciltrimetoxissilano foi de respectivamente, 67,7 e 67,6%.

A partir da análise desta curva é perceptível que o organossilano incorporado a crisotila altera o número de decomposições da mesma durante o aquecimento. A diferença de decomposição existente entre a crisotila não modificada e a crisotila modificada quimicamente com octiltriétoxissilano e octadeciltrimetoxissilano resulta do organossilano adicionado a esta carga, o que apresenta uma variação na decomposição das amostras analisadas em torno de 6%.

Como a decomposição das amostras varia entre 28% e 34%, aproximadamente, restando um resíduo de 66% a 72%, indica que este resíduo é devido à presença de um outro material inorgânico que é termicamente estável desde a temperatura ambiente até 1000°C. Este material termicamente estável provém da crisotila, que como foi dito anteriormente, é resistente a altas temperaturas.

#### **5.4. ANÁLISE ELEMENTAR DE CHN**

Análises de CHN foram realizadas com o objetivo de determinar o teor de organossilano que incorpora na crisotila. Para tal finalidade, os testes foram realizados com a crisotila pura e também com as crisotilas modificadas quimicamente com 1, 5 e 10% (m/m) de octiltriétoxiorganossilano, onde os resultados estão mostrados na Tabela VII.



**Tabela VII:** Resultados de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio presente nas amostras de crisotila não tratada e modificada quimicamente com octiltriétoxissilano.

<b>Amostra</b>	<b>C (%)</b>	<b>H (%)</b>	<b>N (%)</b>
Crisotila não tratada	2,81	1,70	-0,27
Crisotila tratada no laboratório	15,51	2,19	0,37
Crisotila lavada com acetona	8,88	2,15	-0,06
Crisotila / 1% octiltriétoxissilano	10,38	2,11	0,27
Crisotila / 5% octiltriétoxissilano	11,60	2,36	0,18
Crisotila / 10% octiltriétoxissilano	8,85	1,93	0,14

A partir dos resultados obtidos com a análise de CHN não foi possível determinar o teor de organossilano incorporado na fibra de crisotila. Os resultados obtidos mostram que a crisotila não tratada (como entregue pelo fornecedor) apresenta um pequeno percentual de carbono que possivelmente se deve a impurezas contidas na crisotila, devido ao seu beneficiamento industrial, e estas impurezas podem vir a atuar como um agente de plastificação interno. A crisotila tratada no laboratório apresenta uma quantidade bem maior de carbono (em torno de 15%), o que indica que o ácido acético utilizado para acidificar o meio reacional interage de alguma maneira com a fibra. A lavagem da fibra com acetona permite a retirada de uma parte do ácido presente na fibra. Já a partir da análise das fibras modificadas com octiltriétoxissilano, o teor de carbono diminuiu com a incorporação do organossilano.

A crisotila em sua fórmula original, não apresenta carbono nem nitrogênio. Como a análise de CHN mostra estes dois componentes, estes resultados parecem indicar que a crisotila já vem com algum produto adicionado (como no caso da fibra de vidro, comentado anteriormente), e que a incorporação do organossilano de alguma forma ajuda a eliminar este material, ou que algum componente existente na crisotila ajuda a decompô-la e os gases alteram os resultados, indicando a presença de carbono, hidrogênio e nitrogênio. Além disso, é possível correlacionar que a liberação de carbono na forma de gás carbônico é dificultada com o aumento da concentração de

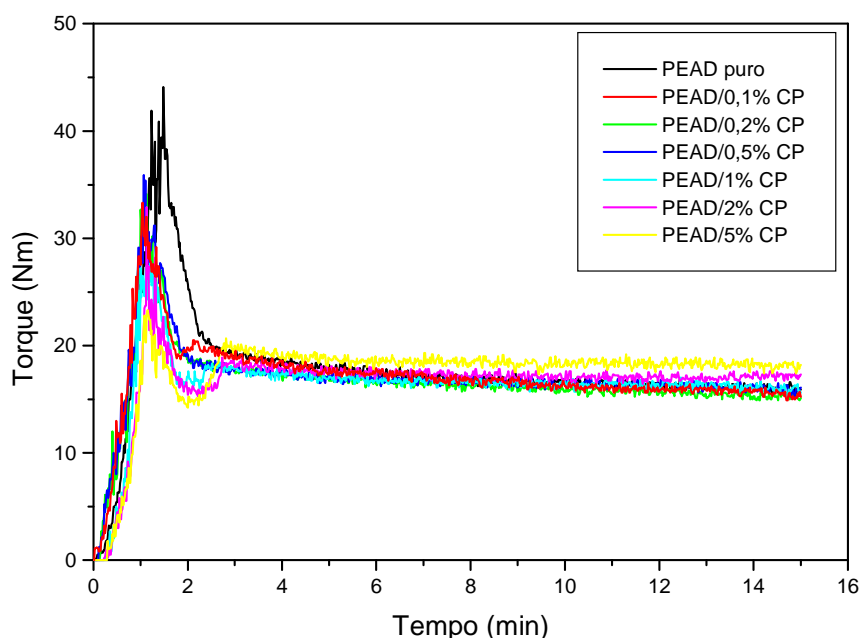
organossilano incorporado. Pela análise não é possível discutir sobre a presença de nitrogênio, pois a variação deste está dentro do erro experimental.

## 5.5. AVALIAÇÃO DAS CURVAS DE TORQUE

Em uma blenda polimérica imiscível ou em um compósito com carga, a viscosidade do sistema fundido é diretamente proporcional a adesão interfacial entre as fases. Ocorre a formação de domínios poliméricos característicos, a matriz polimérica, dentro da qual é dispersa a fase sólida, as fibras, as quais, por serem modificadas com agentes organossilanos possuem grupos reativos que serão pontos possíveis de ligação entre as fibras da crisotila e matriz polimérica <sup>(33)</sup>.

### 5.5.1. Octiltriétoxissilano

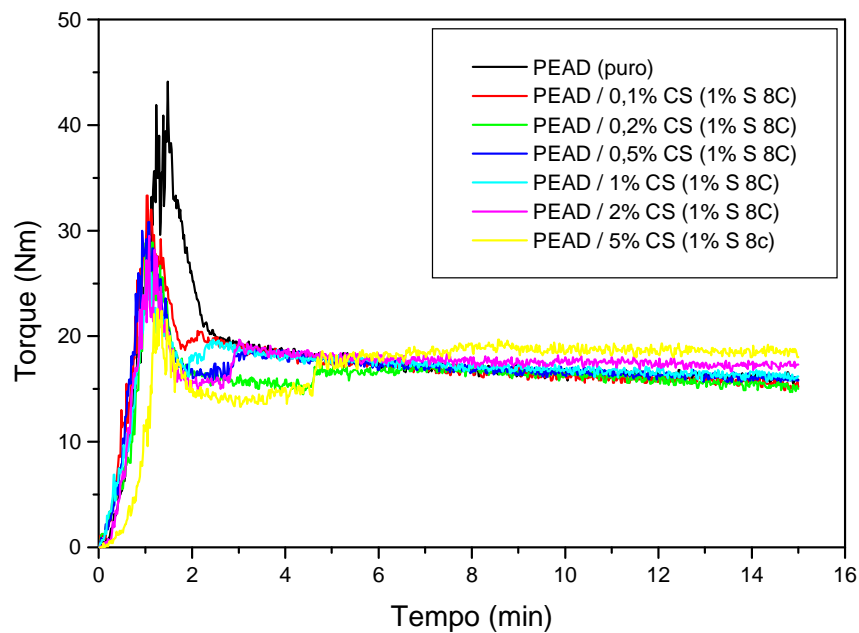
Na Figura 23, são apresentadas as curvas de torque para o PEAD e compósitos de PEAD/crisotila não modificada quimicamente em todas as concentrações de crisotila utilizadas neste trabalho.



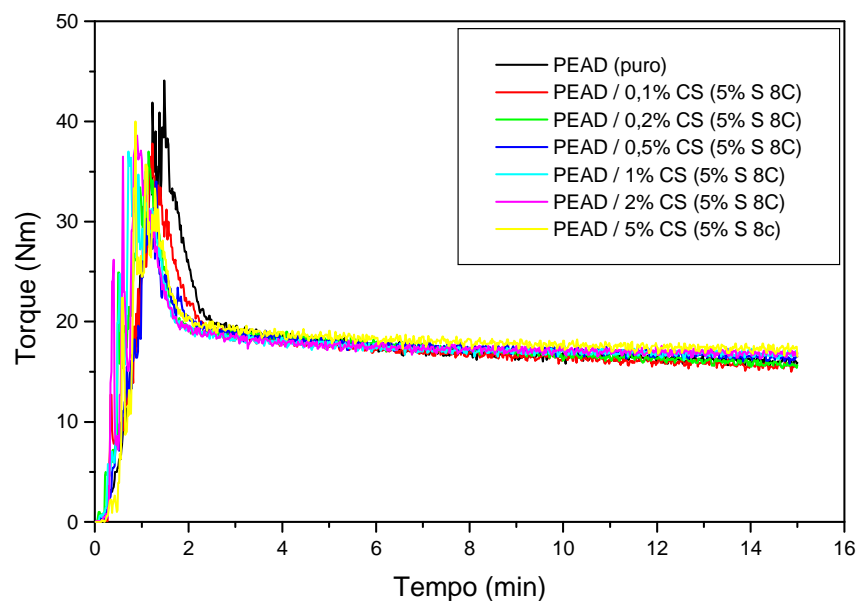
**Figura 23:** Curvas de torque para o PEAD puro e os compósitos PEAD/crisotila não modificada.

A partir das análises destas curvas de torque, é possível verificar que a adição de crisotila não modificada não altera significativamente o torque dos compósitos, quando comparado ao torque do polímero puro. É possível verificar também que o torque tende a aumentar com o aumento do percentual de carga no compósito e que não ocorrem reações de reticulação e nem de degradação da matriz polimérica.

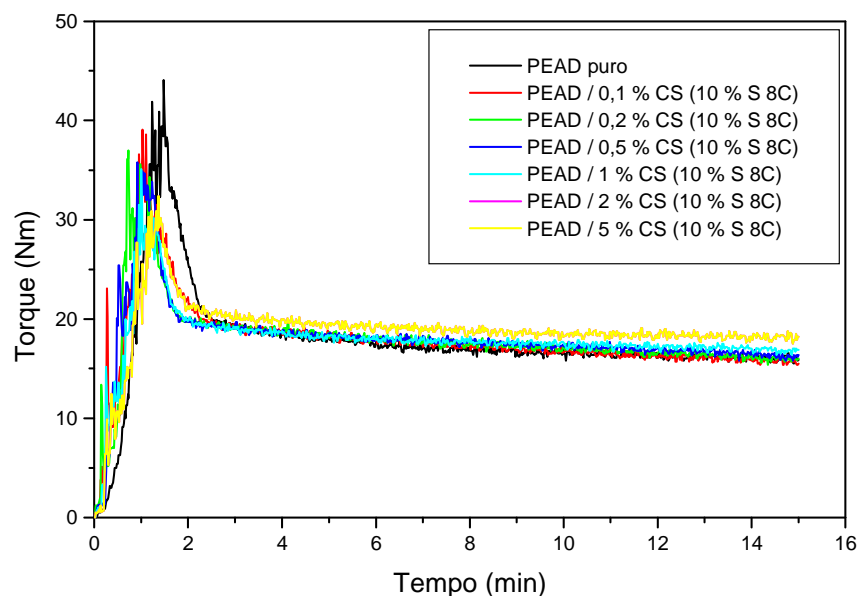
Nas Figuras 24, 25 e 26 estão mostradas as curvas de torque para o PEAD puro em comparação com os compósitos de PEAD/crisotila modificada com octiltrietoxissilano, nas concentrações de 1, 5 e 10 % (m/m) respectivamente.



**Figura 24:** Curvas de torque para o PEAD puro e os compósitos PEAD/crisotila modificada quimicamente com 1% (m/m) octiltrietoxissilano.



**Figura 25:** Curvas de torque para o PEAD puro e os compósitos PEAD/crisotila modificada quimicamente com 5% (m/m) octiltrietoxissilano.



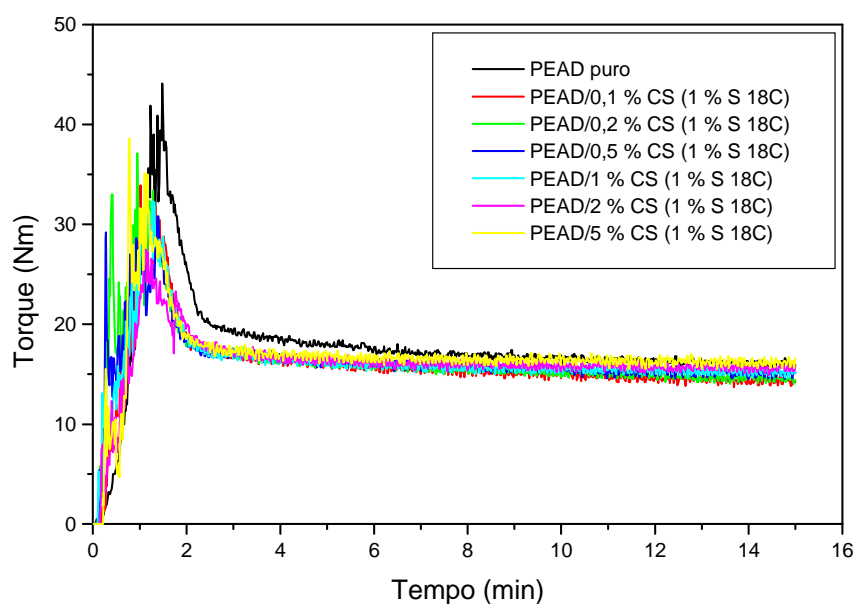
**Figura 26:** Curvas de torque para o PEAD puro e os compósitos PEAD/crisotila modificada quimicamente com 10% (m/m) octiltrietoxissilano.

A avaliação destas curvas de torque para os compósitos com crisotila modificada mostra que o torque não varia com a adição do organossilano na crisotila. Porém, é possível reparar que o torque dos compósitos cresce com o teor de carga adicionado. Nos percentuais mais

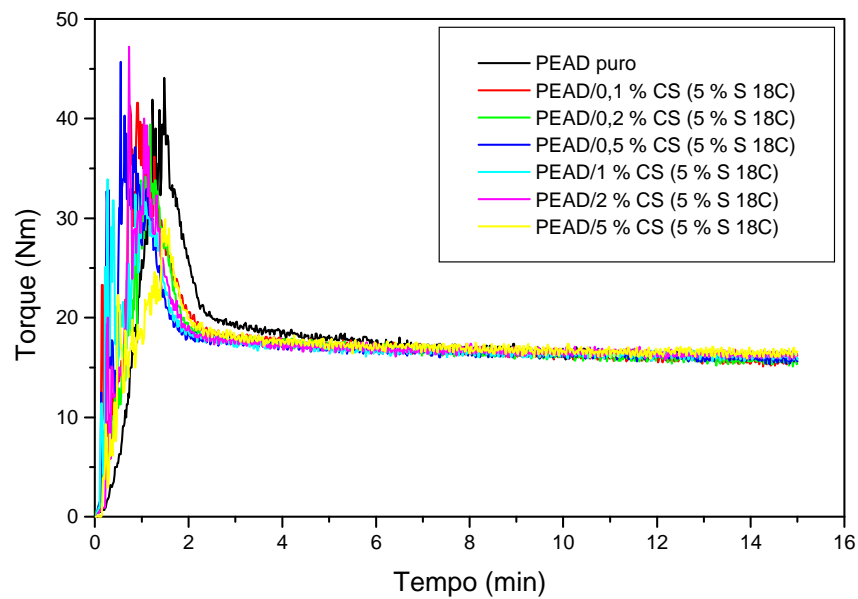
baixos de carga no compósito o efeito de elevação do torque não é significativo devido ao baixo percentual de carga presente, fazendo com que o compósito se comporte de maneira muito similar ao polímero puro. Já quando o percentual de carga é maior, acima de 0,5% (m/m), é possível notar o efeito da adição da crisotila, que não possui nenhum efeito de plastificação com a matriz polimérica e, por isso, aumentando a viscosidade desta durante a homogeneização do compósito e, por conseqüência, o torque final da mistura.

### 5.5.2. Octadeciltrimetoxisilano

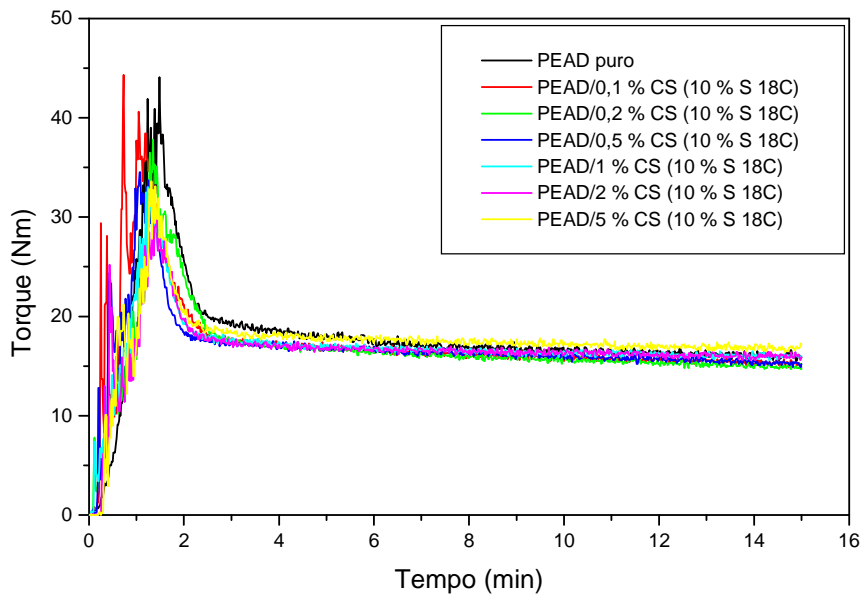
Nas Figuras 27, 28 e 29 estão ilustrados os gráficos de torque *versus* tempo para os compósitos de PEAD com crisotila modificada com octadeciltrimetoxisilano.



**Figura 27:** Curvas de torque para o PEAD puro e os compósitos PEAD/crisotila modificada quimicamente com 1% (m/m) octadeciltrimetoxisilano.



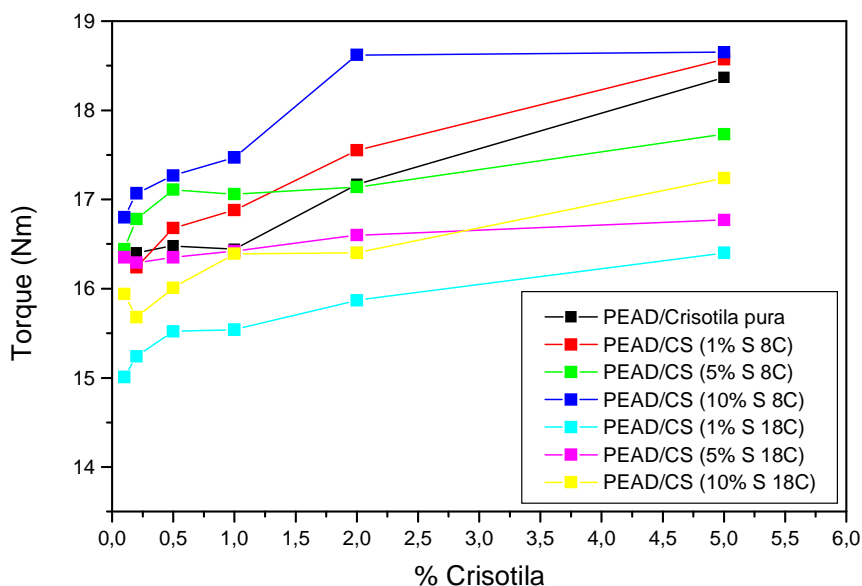
**Figura 28:** Curvas de torque para o PEAD puro e os compósitos PEAD/crisotila modificada quimicamente com 5% (m/m) octadeciltrimetoxisilano.



**Figura 29:** Curvas de torque para o PEAD puro e os compósitos PEAD/crisotila modificada quimicamente com 10% (m/m) octadeciltrimetoxisilano.

A partir da análise destes gráficos, é possível ver que a variação em relação ao torque dos compósitos é pequena quando comparados os dois tipos de organossilano utilizados. Para acompanhar melhor o aumento de torque causado pela adição de maiores quantidades de carga, foi construído

um gráfico comparativo dos torques médios dos compósitos *versus* percentual de crisotila adicionada para formação do compósito. Na Figura 30 pode ser visto um gráfico para melhor ilustrar que ocorre um incremento do torque quando se aumenta o teor de carga no compósito.



**Figura 30:** Gráfico de teor de carga no compósito *versus* torque.

A partir da análise da Figura 30, é possível ver que o torque dos compósitos aumenta com o teor de carga presente no compósito. Quando a quantidade de carga adicionada é pequena (0,1 e 0,2 %) não é alterado significativamente o valor do torque, mas quando o teor de carga é maior (de 1 a 5 %), é possível observar melhor o incremento ocorrido deste. Por outro lado, não é possível afirmar que o torque aumenta com a quantidade de organossilano incorporado na crisotila.

## 5.6. PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS COMPÓSITOS

### 5.6.1. Octiltrietoxissilano

As propriedades mecânicas dos compósitos PEAD/crisotila não modificada e PEAD/crisotila modificada quimicamente com octiltrietoxissilano em função da concentração de carga utilizada, estão descritas na Tabela VIII.

**Tabela VIII:** Propriedades mecânicas do PEAD puro e composto de PEAD/crisotila não modificada e modificada quimicamente com 1, 5 e 10 % (m/m) de octiltriétoxissilano.

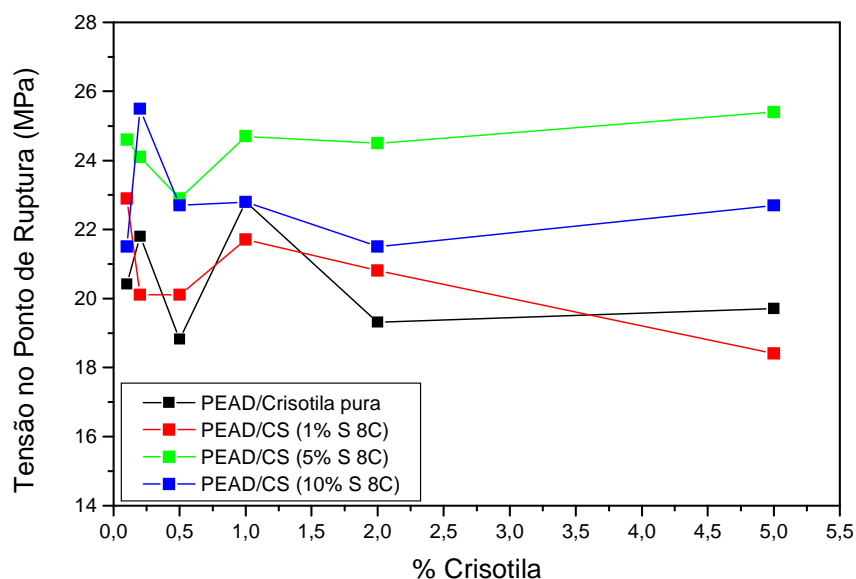
<b>Amostra</b>	<b>Tensão no Ponto de Ruptura (MPa)</b>	<b>Tensão de Escoamento (MPa)</b>	<b>Alongamento na Ruptura (%)</b>	<b>Módulo de Young (MPa)</b>
PEAD puro	20,0 ± 2,4	10,1 ± 1,1	548 ± 332	559 ± 46
PEAD / 0,1% CP	20,4 ± 2,3	9,9 ± 3,8	243 ± 192	550 ± 84
PEAD / 0,2% CP	21,8 ± 0,5	11,7 ± 2,9	218 ± 142	514 ± 72
PEAD / 0,5% CP	18,8 ± 2,7	10,9 ± 3,1	152 ± 132	478 ± 111
PEAD / 1% CP	22,8 ± 0,8	13,3 ± 2,8	260 ± 151	512 ± 84
PEAD / 2% CP	19,3 ± 1,2	11,3 ± 2,5	82,0 ± 39,4	483 ± 38
PEAD / 5% CP	19,7 ± 1,6	14,3 ± 3,3	12,6 ± 9,6	507 ± 165
PEAD / 0,1% CS (1%S)	22,9 ± 0,7	10,1 ± 1,2	280 ± 137	630 ± 12
PEAD / 0,2% CS (1%S)	20,1 ± 1,9	9,2 ± 1,6	130 ± 56,6	586 ± 130
PEAD / 0,5% CS (1%S)	20,1 ± 1,8	9,7 ± 0,8	92,2 ± 51,9	579 ± 48
PEAD / 1% CS (1%S)	21,7 ± 1,8	10,3 ± 1,3	52,9 ± 41,9	572 ± 70
PEAD / 2% CS (1%S)	20,8 ± 1,5	7,8 ± 4,4	32,9 ± 15,6	575 ± 218
PEAD / 5% CS (1%S)	18,4 ± 1,9	9,5 ± 1,5	27,9 ± 10,6	603 ± 70
PEAD / 0,1% CS (5%S)	24,6 ± 1,0	11,7 ± 1,7	346 ± 223	770 ± 67
PEAD / 0,2% CS (5%S)	24,1 ± 1,2	11,2 ± 2,0	244 ± 183	792 ± 59
PEAD / 0,5% CS (5%S)	22,9 ± 1,7	12,1 ± 0,8	98,5 ± 42,0	686 ± 54
PEAD / 1% CS (5%S)	24,7 ± 1,3	12,5 ± 1,7	75,9 ± 8,1	738 ± 83
PEAD / 2% CS (5%S)	24,5 ± 0,8	13,2 ± 1,1	58,8 ± 54,0	719 ± 35
PEAD / 5% CS (5%S)	25,4 ± 1,2	13,9 ± 1,1	20,1 ± 8,2	775 ± 80
PEAD / 0,1% CS (10%S)	21,5 ± 1,6	11,0 ± 1,1	339 ± 143	753 ± 40
PEAD / 0,2% CS (10%S)	25,5 ± 0,8	11,9 ± 0,3	315 ± 114	841 ± 63
PEAD / 0,5% CS (10%S)	22,7 ± 1,1	12,5 ± 2,2	152 ± 55	773 ± 75
PEAD / 1% CS (10%S)	22,8 ± 2,1	11,1 ± 1,3	67,0 ± 36,1	826 ± 116
PEAD / 2% CS (10%S)	21,5 ± 0,8	10,6 ± 0,7	50,0 ± 37,7	777 ± 16
PEAD / 5% CS (10%S)	22,7 ± 1,4	10,8 ± 1,5	25,7 ± 24,6	808 ± 86

Obs.: CP = Crisotila pura e CS = Crisotila quimicamente modificada com octiltriétoxissilano.

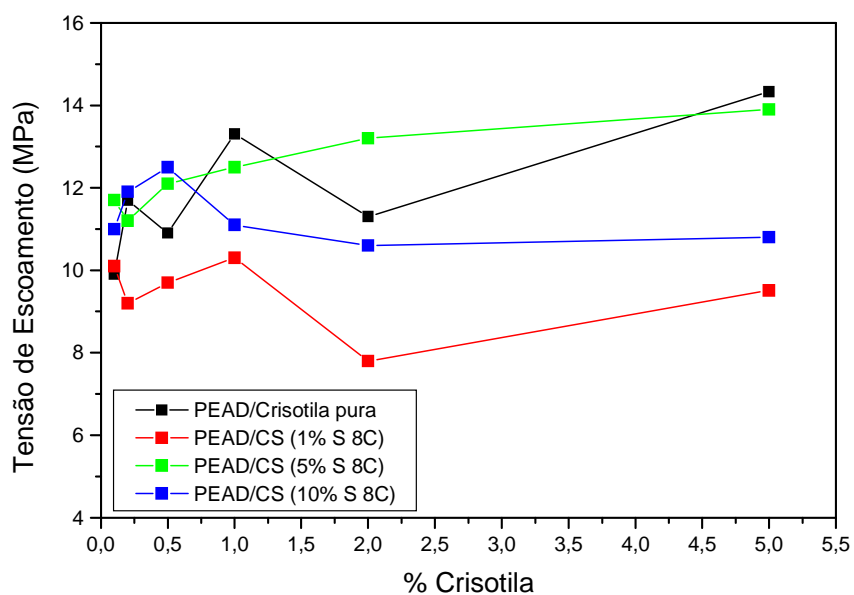
Para melhor visualização dos resultados obtidos da Tabela VIII, as mesmas informações apresentadas na forma de gráficos para facilitar a



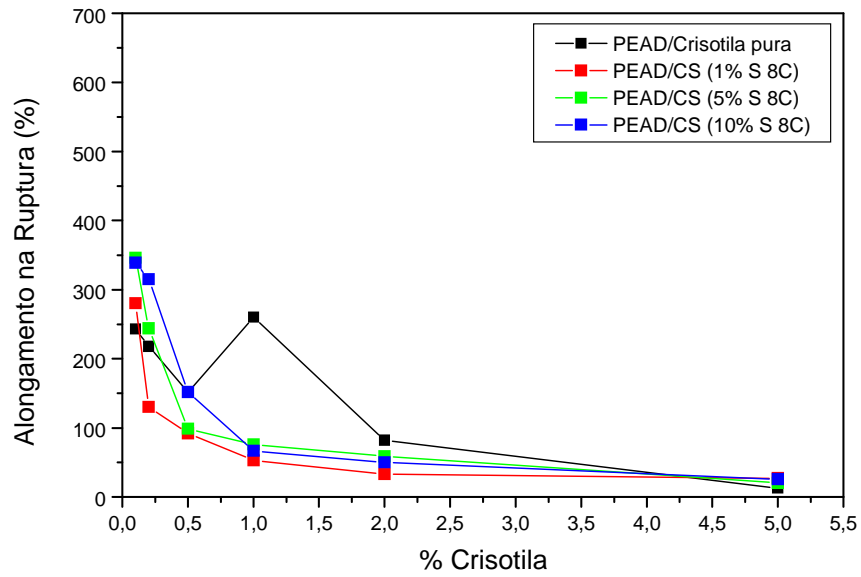
interpretação dos dados obtidos dos ensaios de tensão *versus* deformação. Estes gráficos podem ser visualizados nas Figuras 31, 32, 33 e 34.



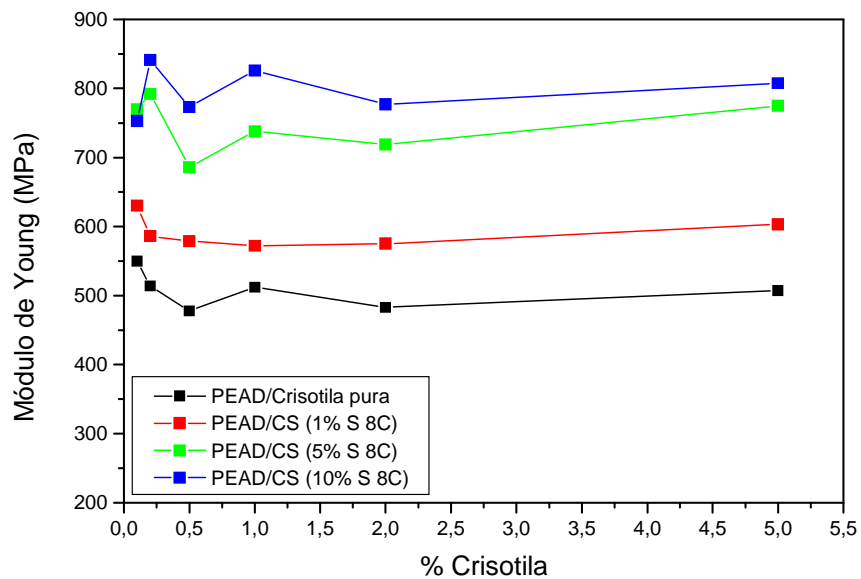
**Figura 31:** Gráfico da tensão no ponto de ruptura *versus* % de crisotila para compósitos de PEAD/crisotila não modificada e PEAD/crisotila modificada com octiltriétoxissilano nos diversos percentuais de organossilano utilizados.



**Figura 32:** Gráfico da tensão de escoamento *versus* % de crisotila para compósitos de PEAD/crisotila não modificada e PEAD/crisotila modificada com octiltriétoxissilano nos diversos percentuais de organossilano utilizados.



**Figura 33:** Gráfico do alongamento na ruptura *versus* % de crisotila para compósitos de PEAD/crisotila não modificada e PEAD/crisotila modificada com octiltriétoxissilano nos diversos percentuais de organossilano utilizados.



**Figura 34:** Gráfico do módulo de Young *versus* % de crisotila para compósitos de PEAD/crisotila não modificada e PEAD/crisotila modificada com octiltriétoxissilano nos diversos percentuais de organossilano utilizados.

Analisando a primeira parte da Tabela VIII, onde se têm os compósitos de PEAD/crisotila não modificada, pode se verificar que a adição de crisotila não modificada ao polietileno de alta densidade, produz uma perda na capacidade de deformação do compósito, visto que a fibra não apresenta capacidade de deformação e ela tenta suportar a carga e, na ruptura da fibra, inicia-se o processo de fratura do corpo de prova. A tensão no ponto de ruptura não apresenta mudanças significativas dos valores com o aumento da quantidade de fibra <sup>(89, 94)</sup>. O módulo de Young para os compósitos com crisotila não modificada não mostrou variação significativa, indicando que esta fibra não atua como agente de reforço quando adicionada ao PEAD.

Com a funcionalização da fibra com 1% (m/m) de octiltriétoxissilano, e adição desta fibra funcionalizada no PEAD, pode ser observado que a tensão no ponto de ruptura, o alongamento no ponto de ruptura e a tensão de escoamento não sofreram modificações significativas. Contudo o módulo de Young aumentou em relação aos resultados dos compósitos PEAD/crisotila não modificada e aos valores de PEAD puro <sup>(95)</sup>.

Nos dados relatados em nosso trabalho, a adição da crisotila foi até a percentagem de 5% (m/m) o que caracteriza um domínio de matriz tipicamente de polietileno, logo o efeito de perda da propriedade de tensão no ponto de escoamento não é observado neste trabalho. Contudo em se tratando de um material inorgânico controlado devido às partículas que apresentam capacidade de afetar os pulmões, não foram realizados ensaios com concentrações mais altas de crisotila, para ter certeza que todas as fibras ficassem encapsuladas dentro da matriz polimérica.

Como esperado e ocorrido com os compósitos que tem em sua composição crisotila não modificada, aqui também ocorre uma queda nos valores de alongamento na ruptura, e estes valores diminuem conforme aumenta o percentual de crisotila modificada adicionada aos compósitos.

Ainda, analisando os compósitos com 5% (m/m) de organossilano na sua formulação, pode-se observar uma grande melhora das propriedades mecânicas, com exceção do alongamento na ruptura. No caso da tensão de escoamento podemos observar claramente um aumento significativo desta propriedade com a adição de crisotila modificada no compósito. Isto pode

indicar que o octiltriétoxissilano incorporado na crisotila aumenta as interações entre esta e o polímero, aumentando a resistência do compósito final. Também ocorreu um aumento significativo nos valores da tensão no ponto de ruptura e do módulo de Young <sup>(96, 97)</sup>. Este efeito parece indicar que é necessária uma concentração de organossilano na faixa de 5% (m/m) para se observar um ganho nesta propriedade mecânica <sup>(98)</sup>.

Um fato interessante é que o aumento da concentração de organossilano incorporado à crisotila, indica um aumento nas propriedades mecânicas do compósito <sup>(99)</sup>. Observando agora os compósitos com 10% de organossilano em sua composição é possível constatar que ocorrem aumentos nos valores de tensão no ponto de ruptura e tensão no escoamento, mas estes não podem ser associados ao percentual de carga presente no compósito. É possível que a concentração ideal de organossilano capaz de transformar a crisotila em um agente de reforço tenha sido atingido com uma concentração de 5% (m/m). Acima deste valor, um aumento de organossilano na superfície da fibra, não melhora a capacidade da fibra em absorver a sollicitação mecânica da matriz polimérica a que o compósito está sendo submetido.

O módulo de Young para os compósitos com crisotila pura se mantém na mesma média. Já para os compósitos com crisotila modificada quimicamente se observa um aumento no valor desta propriedade <sup>(100, 101)</sup>, isto para todas as concentrações de carga utilizada. Já no caso da adição de crisotila modificada com 5 e 10 % de organossilano, o aumento foi maior do que quando se utiliza a crisotila com apenas 1% de organossilano. Este incremento no módulo de Young para todas as concentrações de crisotila utilizadas, pode indicar uma melhor interação entre a carga e o polímero, por causa da utilização do organossilano com grupos não – polares para reforçar a interação entre as duas fases (fase orgânica, o polímero, com a fase inorgânica, a crisotila) <sup>(33, 102)</sup>.

Estes resultados sugerem que os compostos orgânicos na superfície da crisotila são capazes de promover uma melhor adesão entre a crisotila e o PEAD. A adição do octiltriétoxissilano contribui para melhorar a adesão entre a carga (fase inorgânica) e o PEAD (fase orgânica). Isto sugere a possibilidade de estudar o uso de concentrações mais altas de organossilanos

para melhorar ainda mais as propriedades mecânicas dos compósitos. Estudo este que está descrito no tópico 5.5.1.1.

Quando o compósito contém fibras descontínuas (como é o caso da crisotila utilizada neste trabalho), as propriedades do material são dependentes do comprimento das fibras e de sua adesão com a matriz. A resistência da interface assume grande importância. Normalmente a fratura do material ocorre devido à quebra da interface e não devido à quebra de um dos componentes. As tensões recebidas pela matriz são transferidas para as fibras a partir de suas extremidades. Como estas suportam menos tensão do que o meio da fibra, a ligação com a matriz é quebrada justamente nestes pontos. Deste modo, quanto menor o tamanho das fibras, maior é o número de extremidades para uma mesma concentração e diâmetro, resultando em propriedades mecânicas inferiores <sup>(30, 103)</sup>.

#### 5.6.1.1. Adição de 20 % de Octiltriétoxissilano

Com o objetivo de analisar o efeito da adição de uma maior quantidade de organossilano incorporado à superfície da crisotila, foi realizado um teste com a crisotila modificada com 20% de octiltriétoxissilano. Para efeito de comparação, foi adicionado 5% (m/m) de crisotila modificada quimicamente ao compósito. As propriedades mecânicas deste compósito estão mostradas na Tabela IX.

**Tabela IX:** Propriedades mecânicas dos compósitos com 5% de crisotila modificada quimicamente com octiltriétoxissilano.

Amostra	Tensão no Ponto de Ruptura (MPa)	Tensão de Escoamento (MPa)	Alongamento na Ruptura (%)	Módulo de Young (MPa)
PEAD puro	20,0 ± 2,4	10,1 ± 1,1	548 ± 332	559 ± 46
PEAD / 5% CP	19,7 ± 1,6	14,3 ± 3,3	12,6 ± 9,6	507 ± 165
PEAD / 5% CS (1%S)	18,4 ± 1,9	9,5 ± 1,5	27,9 ± 10,6	603 ± 70
PEAD / 5% CS (5%S)	25,4 ± 1,2	13,9 ± 1,1	20,1 ± 8,2	775 ± 80
PEAD / 5% CS (10%S)	22,7 ± 1,4	10,8 ± 1,5	25,7 ± 24,6	808 ± 86
PEAD / 5% CS (20%S)	17,5 ± 3,5	11,0 ± 1,9	15,0 ± 6,7	566 ± 57

De acordo com os resultados da Tabela IX, é possível ver que a adição de 5% de crisotila modificada quimicamente com 20% de octiltrietoxissilano não melhora as propriedades mecânicas do compósito. Ao invés disso, se observa uma queda nestas propriedades. Observando os valores de tensão no ponto de ruptura, observa-se uma piora desta propriedade para o compósito com crisotila modificada com 20% de organossilano, quando comparados tanto com o PEAD puro, e também com os compósitos com a mesma quantidade de carga adicionada, mas com menor quantidade de organossilano incorporado. Já para os resultados de tensão de escoamento não se observa variação desta propriedade. Quanto ao módulo de Young, em comparação ao polímero de partida não se observa variação, mas comparando-se com os compósitos com menor quantidade de organossilano incorporado à carga, pode-se observar uma diminuição desta propriedade. De acordo com estes resultados obtidos, a incorporação de organossilano na crisotila apresenta um limite, que fica em torno de 10% (m/m), onde ainda é possível observar resultados das propriedades mecânicas superiores quando comparados ao polímero puro, mas os melhores resultados são obtidos quando é utilizado 5% (m/m) de octiltrietoxissilano no compósito, acima disso, as propriedades mecânicas dos compósitos estudados tendem a diminuir.

#### **5.6.1.2. Teste da Lavagem da Crisotila**

A fim de descobrir se a remoção do material orgânico na crisotila influencia as propriedades mecânicas, foi realizado um teste de tensão versus deformação com este material. O objetivo foi retirar resíduos de algum composto orgânico presente na carga. Na Tabela X abaixo é possível ver os resultados obtidos com este teste.

**Tabela X:** Propriedades mecânicas do compósito com adição de 5% de crisotila modificada quimicamente com 5% (m/m) de octiltriétoxissilano, lavada e não lavada com acetona.

Amostra	Tensão no Ponto de Ruptura (MPa)	Tensão de Escoamento (MPa)	Alongamento na Ruptura (%)	Módulo de Young (MPa)
PEAD puro	20,0 ± 2,4	10,1 ± 1,1	548 ± 332	559 ± 46
PEAD / 5% CS (5%S) Não lavada	25,4 ± 1,2	13,9 ± 1,1	20,1 ± 8,2	775 ± 80
PEAD / 5% CS (5%S) Lavada com Acetona	19,3 ± 1,5	9,1 ± 0,5	20,7 ± 4,3	685 ± 36

A partir dos resultados obtidos com o teste realizado com a lavagem da crisotila com acetona e posterior modificação com octiltriétoxissilano, é possível dizer que as propriedades dos compósitos não melhoram com a lavagem da crisotila. Ao invés disso, as propriedades mecânicas avaliadas são melhores com o processo de tratamento da carga apenas com o ácido acético e adição de octiltriétoxissilano, portanto, sem a etapa de lavagem da crisotila com acetona.

### 5.6.1.3. Teste com corpos de prova injetados

Para avaliar como seriam as propriedades mecânicas dos compósitos a partir da preparação de corpos de prova injetados, fez-se uma seleção de alguns compósitos para tal comparação. Estes testes foram realizados para o polímero puro (PEAD) e compósitos contendo 10% de crisotila não modificada e com 10% de crisotila modificada quimicamente com 10% de octiltriétoxissilano. Na Tabela XI podem ser vistos os resultados obtidos com os corpos de prova injetados.

**Tabela XI:** Propriedades mecânicas de alguns compósitos com corpos de prova injetados.

<b>Amostra</b>	<b>Tensão no Ponto de Ruptura (MPa)</b>	<b>Tensão de escoamento (MPa)</b>	<b>Alongamento na Ruptura (%)</b>	<b>Módulo de Young (MPa)</b>
PEAD puro	16,5 ± 0,7	36,9 ± 1,2	71,0 ± 3,1	177,1 ± 4,7
PEAD/10% CP	20,3 ± 0,6	45,9 ± 1,1	46,4 ± 10,1	203,0 ± 2,6
PEAD/10% CS (10%S) octiltrióxido de silício	19,4 ± 0,4	42,5 ± 3,1	43,2 ± 4,9	231,3 ± 8,6

Obs: Para estes ensaios foram utilizadas as seguintes condições: célula de carga 1 KN, com uma velocidade de ensaio de 50 mm/min.

De acordo com os resultados descritos na Tabela XI, foi possível observar uma melhora <sup>(104)</sup> dos compósitos na tensão no ponto de ruptura, tensão de escoamento e módulo de Young quando comparados ao PEAD. Exceto para os resultados de alongamento na ruptura, que demonstram uma queda destes valores, o que era esperado quando se adicionam fibras em compósitos.

É importante observar que num processo de injeção, ocorre o alinhamento das fibras na direção do fluxo, o que melhora o desempenho mecânico dos compósitos. O teste indica que a adição de crisotila quimicamente modificada ou não modificada melhora o desempenho mecânico do corpo de prova, esta orientação produzida no processo permite um aumento nas propriedades de tensão no ponto de ruptura, tensão no ponto de escoamento e módulo de Young.

### **5.6.2. Octadeciltrimetoxissilano**

As propriedades mecânicas dos compósitos PEAD/crisotila e PEAD/crisotila modificada quimicamente com octadeciltrimetoxissilano em função da concentração de carga utilizada estão descritos na Tabela XII:

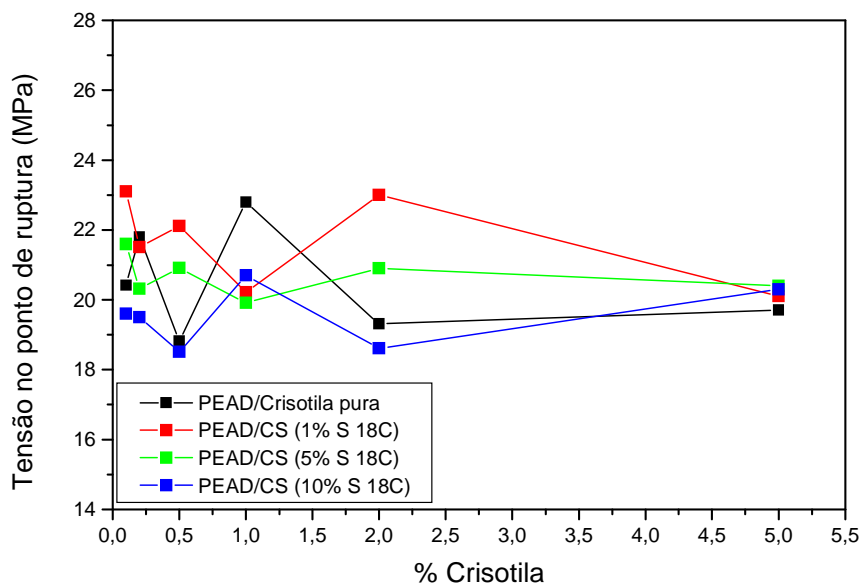


**Tabela XII:** Propriedades mecânicas do PEAD puro e compósitos de PEAD/crisotila modificada quimicamente com 1, 5 e 10 % (m/m) de octadeciltrimetoxisilano.

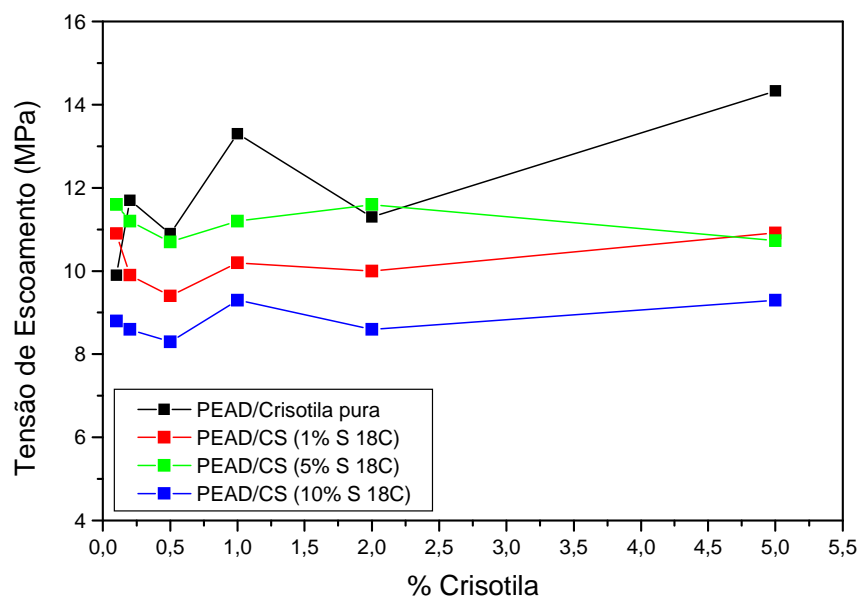
Amostra	Tensão no Ponto de Ruptura (MPa)	Tensão de Escoamento (MPa)	Alongamento na Ruptura (%)	Módulo de Young (MPa)
PEAD puro	20,0 ± 2,4	10,1 ± 1,1	548 ± 332	559 ± 46
PEAD / 0,1% CP	20,4 ± 2,3	9,9 ± 3,8	243 ± 192	550 ± 84
PEAD / 0,2% CP	21,8 ± 0,5	11,7 ± 2,9	218 ± 142	514 ± 72
PEAD / 0,5% CP	18,8 ± 2,7	10,9 ± 3,1	152 ± 132	478 ± 111
PEAD / 1% CP	22,8 ± 0,8	13,3 ± 2,8	260 ± 151	512 ± 84
PEAD / 2% CP	19,3 ± 1,2	11,3 ± 2,5	82,0 ± 39,4	483 ± 38
PEAD / 5% CP	19,7 ± 1,6	14,3 ± 3,3	12,6 ± 9,6	507 ± 165
PEAD / 0,1% CS (1%S)	23,1 ± 0,3	10,9 ± 0,6	275 ± 146	754 ± 63
PEAD / 0,2% CS (1%S)	21,5 ± 1,8	9,9 ± 1,3	243 ± 128	751 ± 96
PEAD / 0,5% CS (1%S)	22,1 ± 1,3	9,4 ± 1,9	216 ± 172	816 ± 84
PEAD / 1% CS (1%S)	20,2 ± 2,3	10,2 ± 3,4	140 ± 103	682 ± 121
PEAD / 2% CS (1%S)	23,0 ± 0,7	10,0 ± 1,4	32,6 ± 7,4	812 ± 114
PEAD / 5% CS (1%S)	20,1 ± 1,7	10,9 ± 2,6	7,4 ± 1,1	751 ± 141
PEAD / 0,1% CS (5%S)	21,6 ± 0,4	11,6 ± 1,3	646 ± 171	566 ± 38
PEAD / 0,2% CS (5%S)	20,3 ± 2,2	11,2 ± 2,6	576 ± 89,8	552 ± 90
PEAD / 0,5% CS (5%S)	20,9 ± 1,3	10,7 ± 1,7	376 ± 174	640 ± 66
PEAD / 1% CS (5%S)	19,9 ± 1,5	11,2 ± 0,6	137 ± 42,4	575 ± 50
PEAD / 2% CS (5%S)	20,9 ± 0,7	11,6 ± 0,7	61,7 ± 9,9	584 ± 56
PEAD / 5% CS (5%S)	20,4 ± 0,8	10,7 ± 3,6	32,5 ± 5,7	600 ± 75
PEAD / 0,1% CS (10%S)	19,6 ± 0,5	8,8 ± 0,7	633 ± 96	692 ± 25
PEAD / 0,2% CS (10%S)	19,5 ± 0,8	8,6 ± 0,6	593 ± 142	665 ± 19
PEAD / 0,5% CS (10%S)	18,5 ± 1,1	8,3 ± 1,0	252 ± 129	613 ± 21
PEAD / 1% CS (10%S)	20,7 ± 0,8	9,3 ± 0,7	204 ± 133	697 ± 44
PEAD / 2% CS (10%S)	18,6 ± 1,0	8,6 ± 0,7	80 ± 31,2	655 ± 67
PEAD / 5% CS (10%S)	20,3 ± 0,9	9,3 ± 0,8	38,9 ± 11,9	700 ± 52

Obs.: CP = Crisotila pura e CS = Crisotila quimicamente modificada com octadeciltrimetoxisilano.

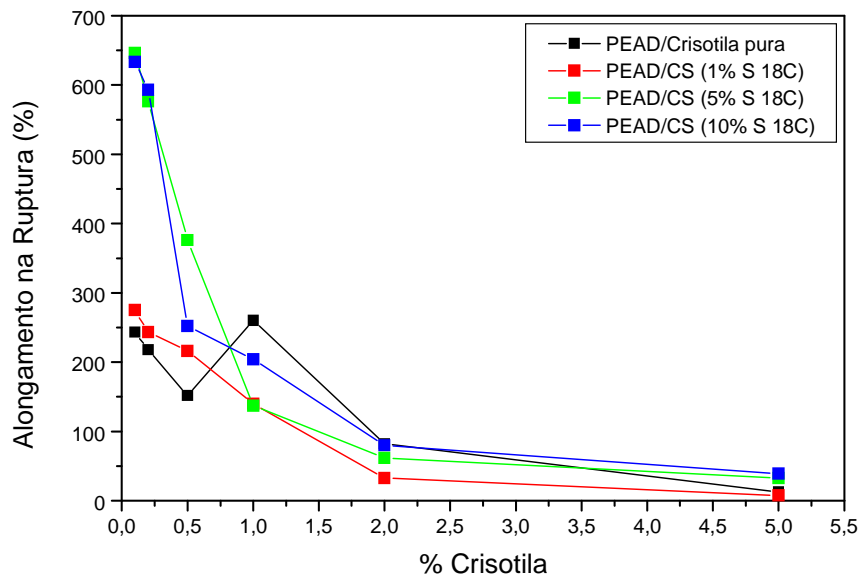
A seguir, as mesmas informações da Tabelas XII são apresentadas na forma de gráficos para facilitar a interpretação dos dados obtidos dos ensaios de tensão *versus* deformação. Estes gráficos podem ser visualizados nas Figuras 35, 36, 37 e 38.



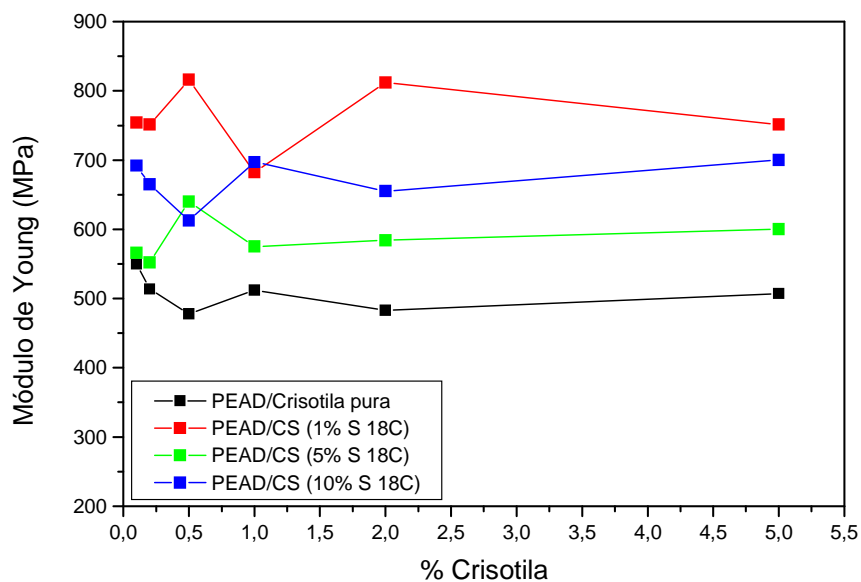
**Figura 35:** Gráfico da tensão no ponto de ruptura *versus* % de crisotila para compósitos de PEAD/crisotila não modificada e PEAD/crisotila modificada com octadeciltrimetoxissilano nos diversos percentuais de organossilano utilizados.



**Figura 36:** Gráfico da tensão de escoamento *versus* % de crisotila para compósitos de PEAD/crisotila não modificada e PEAD/crisotila modificada com octadeciltrimetoxissilano nos diversos percentuais de organossilano utilizados.



**Figura 37:** Gráfico do alongamento na ruptura *versus* % de crisotila para compósitos de PEAD/crisotila não modificada e PEAD/crisotila modificada com octadeciltrimetoxissilano nos diversos percentuais de organossilano utilizados.



**Figura 38:** Gráfico do módulo de Young *versus* % de crisotila para compósitos de PEAD/crisotila não modificada e PEAD/crisotila modificada com octadeciltrimetoxissilano nos diversos percentuais de organossilano utilizados.

De acordo com a tabela XII acima, quando avaliados compósitos com crisotila modificada com 1% (m/m) de octadeciltrimetoxisilano, pode-se observar que ocorreu um aumento da tensão no ponto de ruptura, onde este incremento pode ser melhor visualizado para os percentuais de 0,1 e 2% de crisotila modificada na composição do compósito.

Já para a tensão de escoamento, a adição de crisotila modificada com octadeciltrimetoxisilano não causou nenhum efeito significativo, quando se leva em consideração o desvio padrão das amostras.

O alongamento na ruptura mostrou o mesmo comportamento quando comparados os dois organossilanos utilizados no trabalho: octiltriétoxissilano e octadeciltrimetoxisilano. Os valores decaem à medida que se aumenta o teor de carga no compósito, conforme era esperado. Contudo quando a concentração de organossilano na fibra atingiu o valor de 5 e 10% e o teor de fibra adicionada foi de 0,1 e 0,2%, a capacidade de deformação foi melhor do que a observada para o PEAD puro e seus compósitos com crisotila não modificada quimicamente. Este efeito não foi observado nos compósitos em que o organossilano utilizado foi o octiltriétoxissilano, onde em relação ao PEAD puro, a redução desta propriedade foi bem evidente.

Para os resultados de módulo de Young obtidos, é possível ver uma melhora <sup>(98)</sup> nos valores para todos os compósitos, podendo-se destacar os compósitos com 0,5 e 2% de crisotila modificada com octadeciltrimetoxisilano, quando comparados ao PEAD puro e aos compósitos com crisotila não modificada. Para os compósitos com crisotila modificada com octadeciltrimetoxisilano, os melhores resultados foram obtidos para os compósitos com a adição de 1% (m/m) deste organossilano.

Para os compósitos com crisotila modificada com 5% (m/m) de octadeciltrimetoxisilano, é possível ver que as propriedades de tensão no ponto de ruptura e tensão de escoamento não apresentam uma variação significativa quando comparados ao PEAD puro.

Observando a Tabela XII os compósitos que utilizam crisotila modificada com 10% (m/m) de organossilano pode-se observar que a variação da tensão no ponto de ruptura ficou dentro do desvio padrão, quando

comparada ao PEAD puro ou os respectivos compósitos contendo crisotila não modificada.

Já quando se avaliam os resultados de tensão no escoamento pode ser observada uma queda nos valores desta propriedade quando comparamos ao polímero puro e os respectivos compósitos que contém crisotila não modificada.

Quando é avaliado o alongamento na ruptura vê-se o comportamento esperado, ou seja, a queda desta propriedade conforme se aumenta o percentual de crisotila modificada no compósito.

Para os valores do módulo de Young pode-se observar um pequeno aumento deste, quando comparado ao polímero puro; e um incremento bem mais acentuado quando estes compósitos são comparados aos seus análogos que utilizam crisotila não modificada, nos mesmo percentuais.

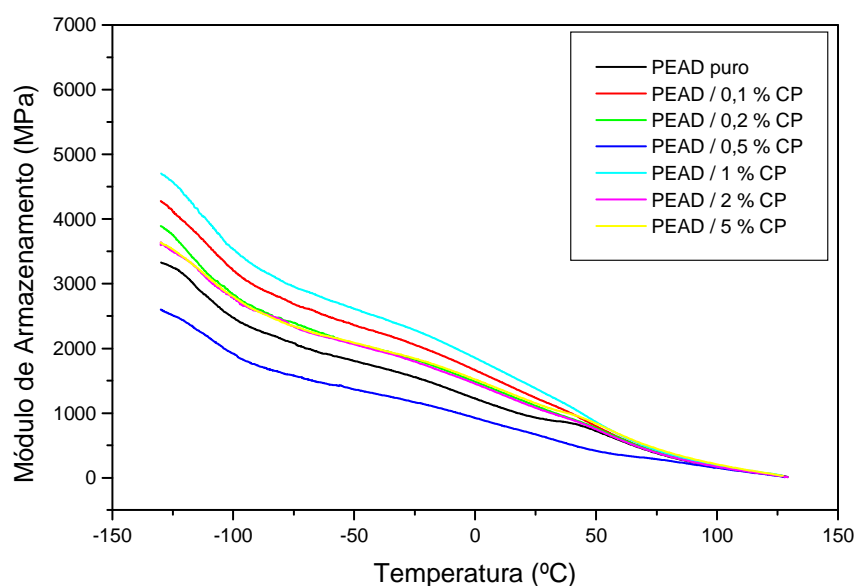
Os resultados parecem indicar que os dois organossilanos utilizados neste trabalho atuam de maneiras diferentes. O organossilano com cadeia orgânica mais curta (octiltrióxissilano) tem um efeito maior no módulo de Young (melhorando a resistência mecânica do material no momento da solicitação de um esforço), enquanto que o organossilano com cadeia orgânica maior (octadeciltrimetóxissilano) influencia mais na capacidade de deformação do compósito (alongamento na ruptura), melhorando esta propriedade. Já no caso da tensão no escoamento e a tensão no ponto de ruptura os efeitos de qualquer um dos organossilanos utilizados não foi tão significativo, principalmente o organossilano com 18 carbonos na sua molécula, que foi o que causou menor influência nestas duas propriedades mecânicas avaliadas.

## **5.7. PROPRIEDADES DINÂMICO-MECÂNICAS**

Na literatura científica, está bem estabelecido que sistemas de cargas e reforço são sistemas puramente elásticos, enquanto que a interface carga/polímeros são sistemas viscoelásticos <sup>(105, 106)</sup>. Desta forma a análise dinâmico-mecânica é uma excelente ferramenta para caracterizar as propriedades de um compósito no que se refere a sua capacidade de armazenar energia, e principalmente na interface entre a carga ou fibra

adicionada e a matriz polimérica. O melhor entendimento das propriedades mecânico-dinâmicas de um compósito irá ajudar a definir a relação estrutura/propriedade e relacionar este comportamento com o desempenho mecânico final do compósito.

Os compósitos com PEAD/crisotila não modificada e crisolita modificada com o organossilano octiltrietoxissilano tiveram suas propriedades dinâmico-mecânicas analisadas. Na Figura 39 pode ser observada a curva do módulo de armazenamento ( $E'$ ) *versus* temperatura para o PEAD puro e os compósitos PEAD/crisólita não modificada. As curvas foram comparadas em relação à concentração da fibra no compósito. O módulo de armazenamento é a propriedade mais importante para avaliar a capacidade de armazenamento de energia mecânica que um material, neste caso um compósito, pode suportar (50).



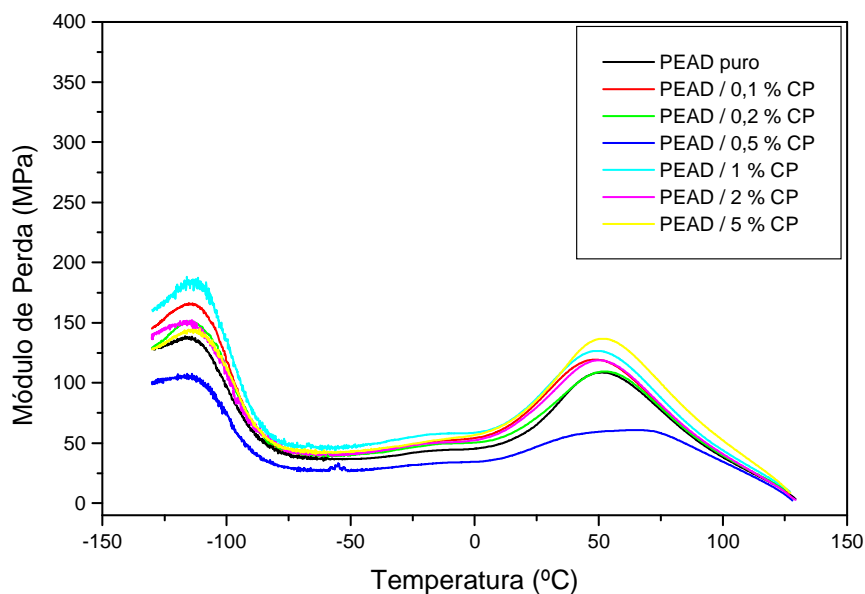
**Figura 39:** Módulo de armazenamento *versus* temperatura para o PEAD puro e PEAD/Crisotila não modificada.

Para facilitar o estudo do módulo de armazenamento obtido através dos experimentos com os compósitos PEAD/crisotila não modificada (Figura 36), foi elaborada uma tabela com os resultados obtidos para estes compósitos. Na Tabela XIII estão descritos os principais resultados, com análise nas temperaturas de -100, -50, 0, 25 e 50°C.

**Tabela XIII:** Resultados de módulo de armazenamento para o PEAD puro e para os compósitos de PEAD/crisotila não modificada em algumas temperaturas analisadas.

% Crisotila	Módulo de armazenamento (MPa)				
	Temperaturas analisadas:				
	-100 °C	-50 °C	0 °C	25 °C	50 °C
0	2456	1817	1216	942	719
0,1	3206	2347	1662	1260	800
0,2	2854	2057	1480	1121	780
0,5	1925	1358	932	679	415
1	3530	2594	1845	1395	841
2	2787	2060	1459	1084	740
5	2800	2084	1520	1141	821

É possível observar nesta curva que a adição da crisotila não modificada tende a aumentar o módulo de armazenamento, a exceção de quando é utilizado o percentual de 0,5% de crisotila no compósito, dado este que pode ser comparado com as propriedades mecânicas dos mesmos compósitos, onde este mesmo apresenta as piores propriedades mecânicas do conjunto analisado. Na Figura 40 é possível ver as curvas de módulo de perda ( $E''$ ) para os compósitos com crisotila não modificada.



**Figura 40:** Módulo de perda *versus* temperatura para o PEAD puro e PEAD/crisotila não modificada.

Para uma melhor interpretação desta propriedade (módulos de perda) para o PEAD puro e compósitos de PEAD/crisotila não modificada, a Tabela XIV mostra as principais transições observadas para estes compósitos, sendo que podem ser observados as temperaturas que ocorrem estas transições e seu respectivo módulo de perda.

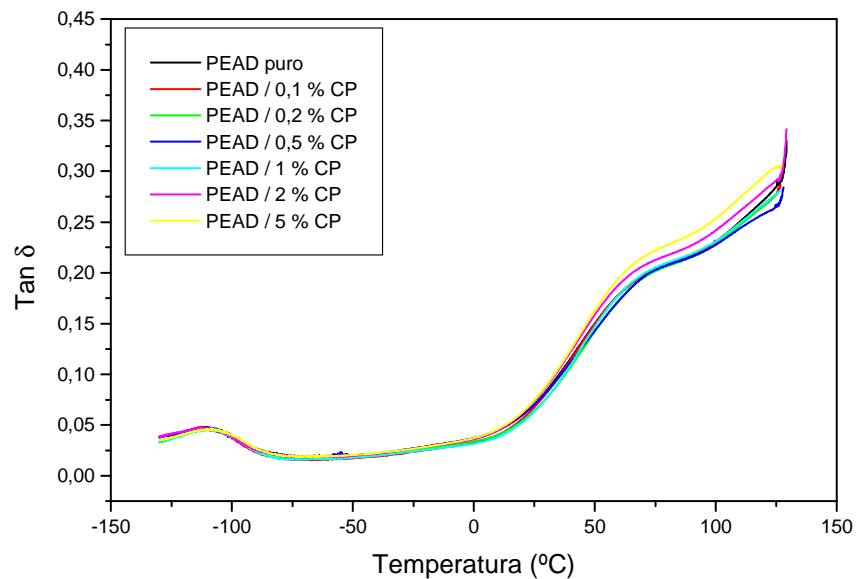
**Tabela XIV:** Principais transições observadas para a curva módulo de perda *versus* temperatura (Figura 40) para o PEAD puro e PEAD/Crisotila não modificada.

<b>Compósito</b>	<b>Temperatura de transição <math>\gamma</math> (°C)</b>	<b>Módulo de Perda (MPa)</b>	<b>Temperatura de transição <math>\alpha</math> (°C)</b>	<b>Módulo de Perda (MPa)</b>
PEAD puro	-115,0	137,0	51,4	108,7
PEAD/0,1% CP	-114,2	165,3	48,0	119,8
PEAD/0,2% CP	-114,6	150,2	51,8	109,5
PEAD/0,5% CP	-116,7	105,3	57,7	60,5
PEAD/1,0% CP	-114,2	182,6	48,7	125,8
PEAD/2,0% CP	-116,7	150,2	49,7	117,9
PEAD/5,0% CP	-113,8	143,0	51,9	136,5

Avaliando os dados da tabela anterior pode ser observado que estes são muito similares ao conjunto de dados de módulo de armazenamento, inclusive a perda registrada para composto com 0,5% de crisotila na sua composição.

Na Figura 41 é possível ver as curvas de  $\text{Tan } \delta$  ( $E''/E'$ ) para os compósitos com crisotila não modificada.





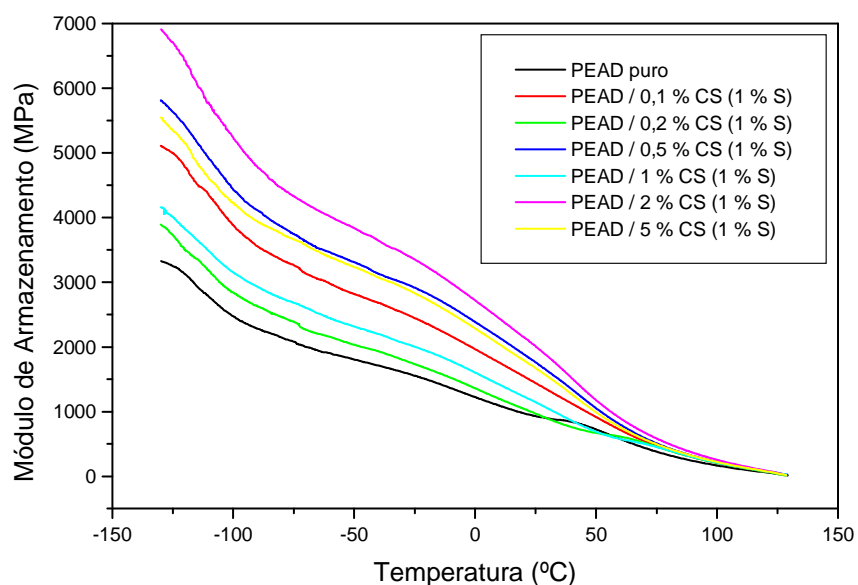
**Figura 41:** Curvas de  $\text{Tan } \delta$  versus temperatura para o PEAD puro e PEAD/crisotila não modificada.

A partir da análise das curvas de  $\text{Tan } \delta$  para estes compósitos, é possível deduzir algumas transições presentes. Na faixa entre  $-125$  à  $-110^{\circ}\text{C}$ , temos a transição referente à fase amorfa do polímero, que ficou praticamente igual para todos os compósitos estudados nesta etapa. Já quando observamos a segunda transição, região entre  $35$  a  $95^{\circ}\text{C}$ , ocorrem dois comportamentos distintos; o primeiro é para percentuais mais baixos de carga no compósito, até em torno de  $1\%$ , onde estes tendem a um mesmo valor, próximo ao PEAD puro, e o segundo quando há mais carga presente no compósito onde ocorre um pequeno aumento no valor da  $\text{tan } \delta$ .

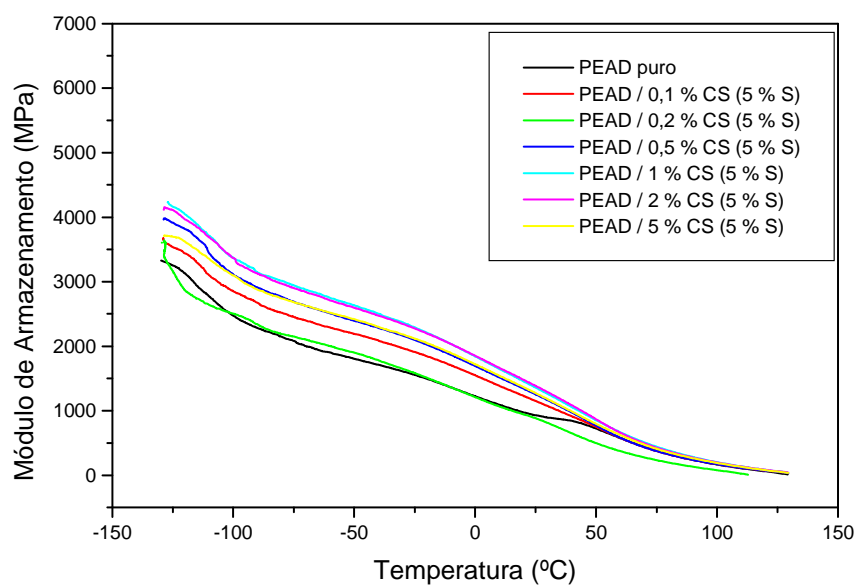
Resumindo o conjunto de dados anteriores, pode-se observar que a crisotila não modificada quimicamente é capaz de alterar o módulo elástico e a temperatura de transição vítrea dos compósitos. Não se observa uma linearidade nos resultados em relação à concentração de crisotila adicionada. Esta falta de linearidade entre os resultados de módulo elástico, módulo de perda e  $\text{Tan } \delta$  pode estar relacionada com o fato de não se conseguir um alinhamento adequado das fibras no momento do preparo dos corpos de prova. Os corpos de provas obtidos para esta análise foram feitos por processo de compressão à quente, o que dificulta o alinhamento das fibras de crisotila na direção da solicitação do esforço, este fato conduz, então, a uma variação dos resultados observados.

### 5.7.1. Octiltriétoxisilano

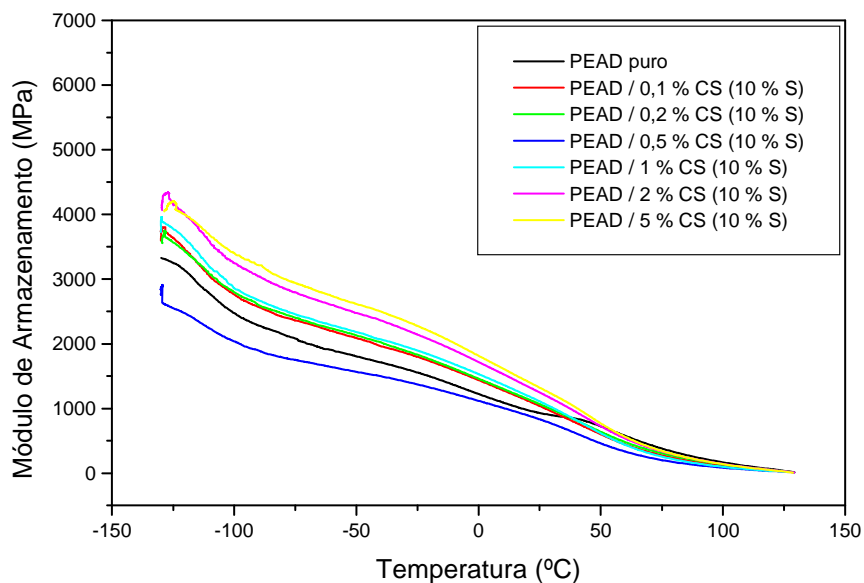
Nas Figuras 42, 43 e 44 estão mostradas as curvas de módulo de armazenamento *versus* temperatura para os compósitos com crisotila modificada com 1, 5 e 10% (m/m) de octiltriétoxisilano, respectivamente.



**Figura 42:** Módulo de armazenamento *versus* temperatura, para o PEAD puro e PEAD/crisotila modificada quimicamente com 1% (m/m) de octiltriétoxisilano.



**Figura 43:** Módulo de armazenamento *versus* temperatura, para o PEAD puro e PEAD/crisotila modificada quimicamente com 5% (m/m) de octiltriétoxisilano.



**Figura 44:** Módulo de armazenamento *versus* temperatura, para o PEAD puro e PEAD/Crisotila modificada quimicamente com 10% (m/m) de octiltriétoxissilano.

De acordo com as Figuras 42, 43 e 44, conforme aumenta a temperatura, ocorre uma redução do valor de  $E'$ . Há um declínio mais acentuado no valor de  $E'$  logo após se ultrapassar a transição vítrea ( $-115^{\circ}\text{C}$ ). Este comportamento pode ser atribuído ao aumento na mobilidade molecular da cadeia polimérica a partir da  $T_g$  <sup>(50)</sup>.

Para facilitar a interpretação dos resultados obtidos para estes compósitos, foram montadas as Tabelas XV, XVI e XVII com os resultados de módulo de armazenamento para o PEAD puro e PEAD/crisotila modificada quimicamente com 1, 5 e 10% (m/m) de octiltriétoxissilano, respectivamente, com análise nas temperaturas de  $-100$ ,  $-50$ ,  $0$ ,  $25$  e  $50^{\circ}\text{C}$ .

**Tabela XV:** Resultados de módulo de armazenamento para o PEAD puro e para os compósitos de PEAD/crisotila modificada quimicamente com 1% (m/m) de octiltrietoxissilano em algumas temperaturas analisadas.

% Crisotila	Módulo de armazenamento (MPa)				
	Temperaturas analisadas:				
	-100 °C	-50 °C	0 °C	25 °C	50 °C
0	2456	1817	1216	942	719
0,1	3859	2927	1976	1450	910
0,2	2812	2046	1368	985	645
0,5	4407	3316	2373	1741	1042
1	3152	2318	1606	1154	698
2	5260	3850	2716	2003	1174
5	4208	3239	2293	1663	989

Avaliando os dados da Tabela XV pode-se observar que em todos os casos ocorreu o aumento do módulo de armazenamento, independente do percentual de crisotila utilizado no compósito. Neste caso, diferente dos compósitos que utilizam crisotila não modificada o melhor resultado foi obtido com o acréscimo de 2% de crisotila ao compósito.

Um dado interessante que deve ser observado é que o aumento do módulo de armazenamento em relação ao PEAD puro foi de cerca de 1000 MPa, o que está perto do valor obtido para os compósitos com nanotubos em multi-camadas <sup>(105)</sup> à 60°C. Pode-se afirmar que os valores de módulo de armazenamento para os compósitos com crisotila modificada com 1% (m/m) de octiltrietoxissilano são superiores aos resultados obtidos para a crisotila não modificada, o que indica que a interface entre a matriz polimérica e as fibras modificadas pelo organossilano estão intimamente interligada, ou seja, o agente organossilano produz ligações entre a matriz e a carga, permitindo uma melhor interação entre as duas superfícies <sup>(106)</sup>.

**Tabela XVI:** Resultados de módulo de armazenamento para o PEAD puro e para os compósitos de PEAD/crisotila modificada quimicamente com 5% (m/m) de octiltriétoxissilano em algumas temperaturas analisadas.

% Crisotila	Módulo de armazenamento (MPa)				
	Temperaturas analisadas:				
	-100 °C	-50 °C	0 °C	25 °C	50 °C
0	2456	1817	1216	942	719
0,1	2864	2189	1544	1162	748
0,2	2510	1898	1210	885	494
0,5	3118	2384	1685	1250	769
1	3372	2630	1835	1360	847
2	3372	2593	1861	1393	861
5	3082	2415	1729	1282	790

Observando a Tabela XVI pode-se constatar um comportamento muito similar ao caso anterior, onde praticamente todos os compósitos apresentam um valor maior do módulo de armazenamento que o polímero puro, com exceção do compósito que contém 0,2% de crisotila na sua formulação, quando se observa a região a partir de 0°C. Também aqui o melhor compósito foi o que tem 2% de crisotila na sua composição, mas neste caso o compósito que tem 1% de crisotila também apresentou um comportamento muito similar.

É importante lembrar que fibras têm uma melhor capacidade de atuação, ou seja, de suportar uma carga quando alinhadas a tensão aplicada. No caso deste estudo, devido à maneira que os corpos de prova foram obtidos, este alinhamento ocorre apenas de maneira parcial e, deste modo, a resposta mecânica do corpo de prova a uma tensão varia conforme se muda a direção do esforço aplicado ao corpo de prova.

**Tabela XVII:** Resultados de módulo de armazenamento para o PEAD puro e para os compósitos de PEAD/crisotila modificada quimicamente com 10% (m/m) de octiltriétoxissilano em algumas temperaturas analisadas.

% Crisotila	Módulo de armazenamento (MPa)				
	Temperaturas analisadas:				
	-100 °C	-50 °C	0 °C	25 °C	50 °C
0	2456	1817	1216	942	719
0,1	2757	2087	1427	1029	592
0,2	2806	2131	1451	1063	634
0,5	2041	1529	1120	843	454
1	2876	2183	1525	1110	619
2	3253	2470	1723	1252	724
5	3395	2618	1821	1316	757

Avaliando os dados da Tabela XVII, pode-se constatar o mesmo comportamento que ocorreu para os compósitos que utilizaram crisotila não modificada, ou seja, somente o compósito com 0,5% de crisotila na sua composição apresenta perda no módulo de armazenamento, quando comparado ao polímero puro, enquanto que os outros casos todos apresentaram valores maiores desta propriedade. Neste grupo o melhor resultado foi atingido quando se trabalha com compósitos contendo 5% de crisotila modificada na sua composição.

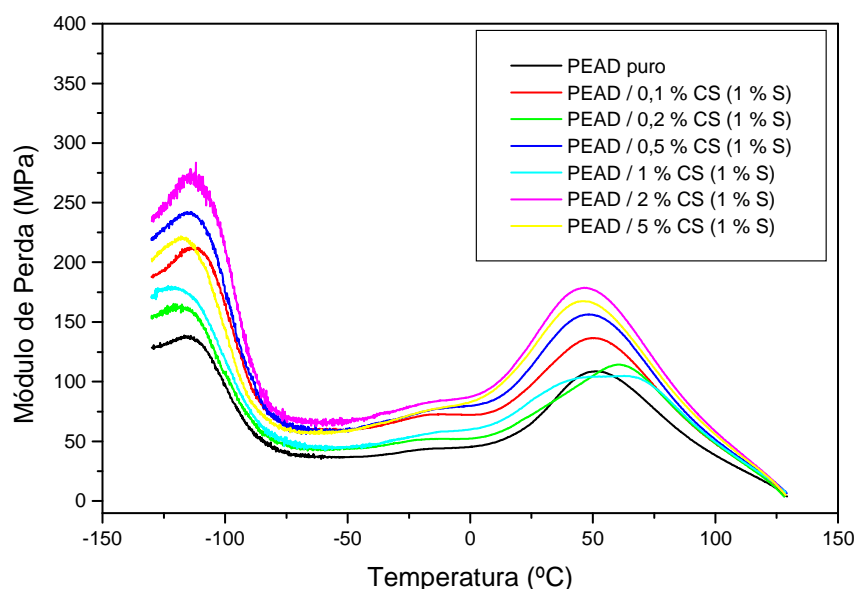
É possível ver claramente que quando a crisotila é modificada com 1% de octiltriétoxissilano, ocorre um aumento no valor do módulo de armazenamento em relação aos outros compósitos que utilizam outros percentuais de octiltriétoxissilano. Percentuais maiores de organossilano não contribuem para uma melhora desta propriedade, pois quando se observa à faixa de 5% (m/m) de concentração de organossilano, são obtidos valores próximos aos valores de módulo dos compósitos com crisotila não modificada quimicamente.

Também é possível constatar que a adição de crisotila ao polietileno melhora o módulo de armazenamento do material final, quando comparado ao polímero puro, exceto no caso do compósito PEAD/ com 0,5% de crisotila não modificada <sup>(107)</sup>.

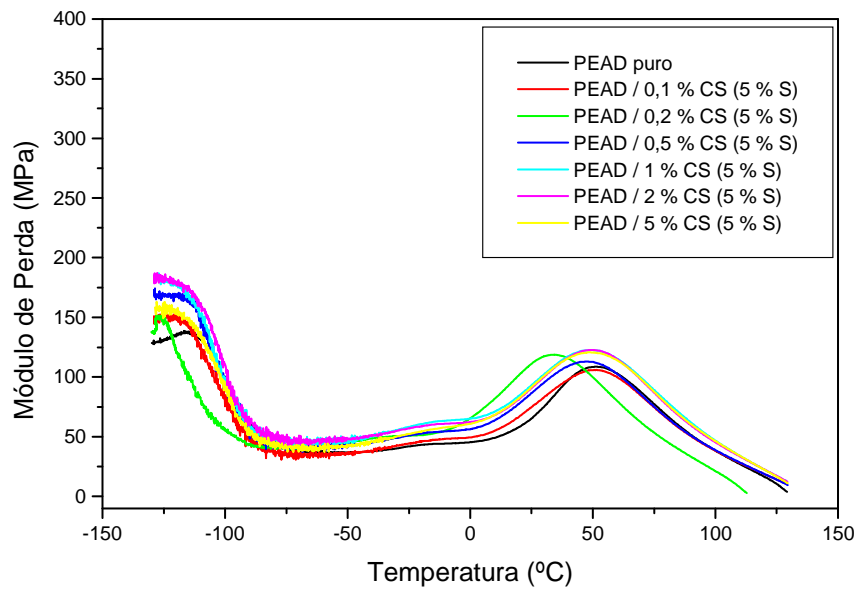
Em geral, o módulo de armazenamento para os compósitos PEAD/crisotila pura e PEAD/crisotila modificada mostram o mesmo comportamento: com o aumento do percentual de crisotila, o módulo de armazenamento aumenta em ambos os casos, mas o incremento foi maior quando crisotila foi modificada com 1% de organossilano, em todas as temperaturas. Estes resultados reforçam a idéia de que a presença de compostos orgânicos na superfície da crisotila é capaz de promover uma melhor adesão entre a crisotila e o PEAD e que existe uma concentração ideal para que a resposta dinâmico-mecânica seja suficiente.

Como pode ser observado, o módulo elástico está relacionado com a fibra de crisotila, e que a adição de maiores concentrações de organossilano tende a diminuir o valor do módulo elástico, como se a interligação da fibra de crisotila com o PEAD atuasse como um plastificante, facilitando o deslocamento da fibra sobre o polímero.

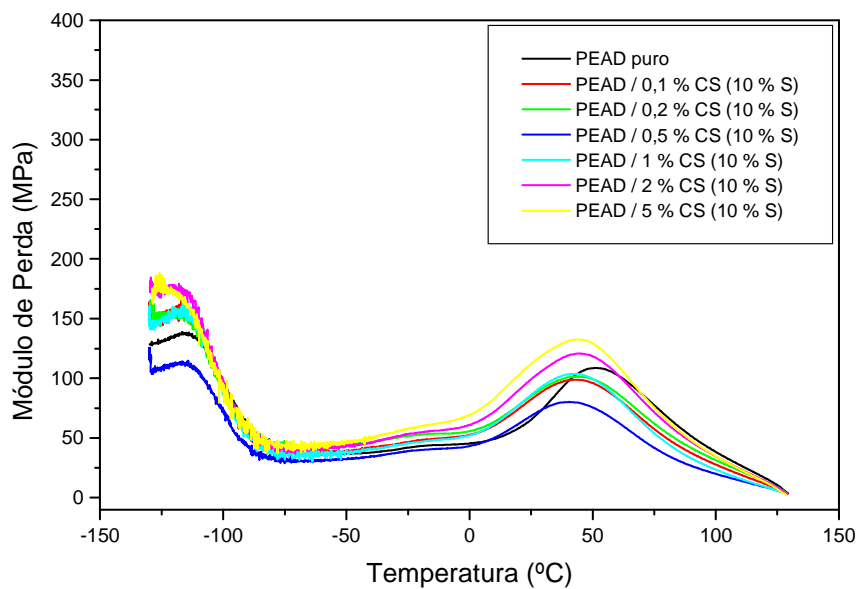
Nas Figuras 45, 46 e 47 estão mostradas as curvas de módulo de perda para os compósitos com crisotila modificada quimicamente com 1, 5 e 10% (m/m) de octiltriétoxissilano, respectivamente. Logo após o conjunto de Figuras (45, 46 e 47), estão colocadas as Tabelas XVIII, XIX e XX, com algumas das transições obtidas nos gráficos.



**Figura 45:** Módulo de perda *versus* temperatura para o PEAD puro e PEAD/crisotila modificada quimicamente com 1% (m/m) de octiltriétoxissilano.



**Figura 46:** Módulo de perda *versus* temperatura para o PEAD puro e PEAD/Crisotila modificada quimicamente com 5% (m/m) de octiltriétoxissilano.



**Figura 47:** Módulo de perda *versus* temperatura para o PEAD puro e PEAD/Crisotila modificada quimicamente com 10% (m/m) de octiltriétoxissilano.



É possível observar nos gráficos acima que o módulo de perda ( $E''$ ) dos compósitos aumentam quando se adicionam fibras de crisotila nos mesmos, independente do teor de fibra adicionado <sup>(108)</sup>. Hameed e Sreekumar <sup>(50)</sup> mostraram que os valores mais altos de módulo são devido ao aumento da fricção interna que aumenta a dissipação de energia e que, adicionalmente, a presença de fibras de vidro de alto módulo no compósito reduzem a flexibilidade do material através de constrangimentos na mobilidade segmentária das moléculas poliméricas à temperatura de relaxamento.

De acordo com as Figuras 45, 46 e 47, podem ser vistas duas transições bem definidas nos compósitos. A primeira,  $\gamma$ , aproximadamente em  $-115^{\circ}\text{C}$ , que é atribuída a uma transição primária, referente ao movimento molecular de cadeia, em fase amorfa, como um todo. Esta transição é a Temperatura de Transição Vítreia ( $T_g$ ) do material. A segunda transição  $\alpha$ , aproximadamente em  $50^{\circ}\text{C}$ , que é atribuída a uma transição secundária, devido ao movimento de cadeias dos cristais que constituem fases metaestáveis, com posterior recristalização e fusão definitiva em  $\alpha_c$ , em  $130^{\circ}\text{C}$  ( $T_m$ ).

**Tabela XVIII:** Principais transições observadas para a curva do módulo de perda *versus* temperatura (Figura 45) para o PEAD puro e PEAD/crisotila modificada quimicamente com 1% (m/m) de octiltriétoxissilano.

Compósito	Temperatura de transição $\gamma$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	Módulo de Perda (MPa)	Temperatura de transição $\alpha$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	Módulo de Perda (MPa)
PEAD puro	-115,0	137,0	51,4	108,7
PEAD/0,1% CS (1%S)	-112,8	211,4	50,1	136,1
PEAD/0,2% CS (1%S)	-117,9	162,1	60,2	113,5
PEAD/0,5% CS (1%S)	-114,6	242,0	48,0	156,5
PEAD/1,0% CS (1%S)	-122,6	179,1	53,0	104,7
PEAD/2,0% CS (1%S)	-114,5	271,1	46,8	178,2
PEAD/5,0% CS (1%S)	-117,9	219,3	46,3	166,9

Quando é avaliado o módulo de perda para os compósitos com crisotila modificada pode-se observar que para a transição de temperatura mais baixa,  $\gamma$ , (na faixa de  $-125$  a  $-110^{\circ}\text{C}$ ) os valores da temperatura oscilaram em

torno do valor da temperatura do polímero puro, ora com um valor mais alto, ora com um valor mais baixo, mas quanto aos valores do módulo de perda, estes, em todos os casos apresentaram valores mais altos que o valor do PEAD puro. Apresentando o maior valor no compósito que tem em sua composição 2% de crisotila modificada. Avaliando agora a transição  $\alpha$  pode ser observado um comportamento muito similar ao que ocorreu quando estudada a primeira transição, ou seja, uma variação da temperatura em torno da temperatura do PEAD puro e que todos os compósitos apresentam um módulo de perda maior <sup>(109)</sup>, inclusive, continua sendo o compósito com 2% de crisotila o que apresenta o melhor resultado.

**Tabela XIX:** Principais transições observadas para a curva do módulo de perda *versus* temperatura (Figura 46) para o PEAD puro e PEAD/Crisotila modificada quimicamente com 5% (m/m) de octiltriétoxissilano.

Compósito	Temperatura de transição $\gamma$ (°C)	Módulo de Perda (MPa)	Temperatura de transição $\alpha$ (°C)	Módulo de Perda (MPa)
PEAD puro	-115,0	137,0	51,4	108,7
PEAD/0,1% CS (5%S)	-122,6	149,7	50,9	106,0
PEAD/0,2% CS (5%S)	-126,7	150,4	33,7	118,6
PEAD/0,5% CS (5%S)	-122,9	169,6	47,3	113,3
PEAD/1,0% CS (5%S)	-126,7	182,1	49,1	122,6
PEAD/2,0% CS (5%S)	-127,6	182,6	49,2	123,1
PEAD/5,0% CS (5%S)	-126,6	158,1	49,8	120,9

Quando são avaliados compósitos que tem em sua composição crisotila modificada com 5% de octiltriétoxissilano (Tabela XIX), pode-se observar um comportamento diferente do caso anterior. Na transição na temperatura mais baixa ( $\gamma$ ) pode-se constatar que a adição de carga provocou uma queda na temperatura onde é registrado o máximo, mas ocorreu o aumento dos valores da propriedade independente do percentual de carga adicionado ao compósito. Avaliando a transição  $\alpha$  pode-se observar o mesmo comportamento da primeira, ou seja, a queda dos valores de temperatura para todos os percentuais de carga adicionados ao compósito, mas diferente da

primeira ocorre aqui que um dos compósitos apresentou o valor do módulo de perda menor que o do polímero puro (compósito com 0,1% de carga).

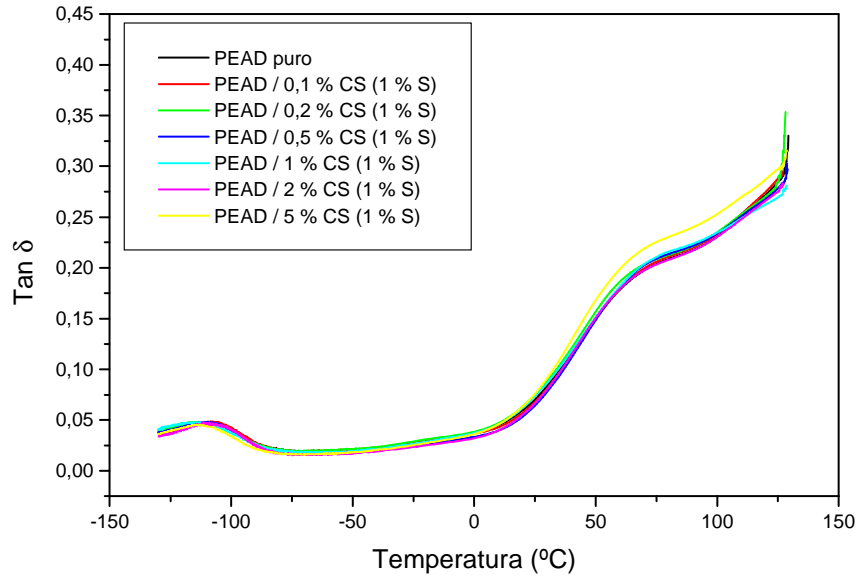
**Tabela XX:** Principais transições observadas para a curva do módulo de perda *versus* temperatura (Figura 47) para o PEAD puro e PEAD/Crisotila modificada quimicamente com 10% (m/m) de octiltriétoxissilano.

Compósito	Temperatura de transição $\gamma$ (°C)	Módulo de Perda (MPa)	Temperatura de transição $\alpha$ (°C)	Módulo de Perda (MPa)
PEAD puro	-115,0	137,0	51,4	108,7
PEAD/0,1% CS (10%S)	-118,1	159,5	43,1	99,0
PEAD/0,2% CS (10%S)	-120,0	154,2	43,5	101,2
PEAD/0,5% CS (10%S)	-117,1	113,1	40,2	79,7
PEAD/1,0% CS (10%S)	-117,4	156,3	41,8	103,8
PEAD/2,0% CS (10%S)	-120,5	176,8	44,3	120,6
PEAD/5,0% CS (10%S)	-125,5	179,2	44,3	132,2

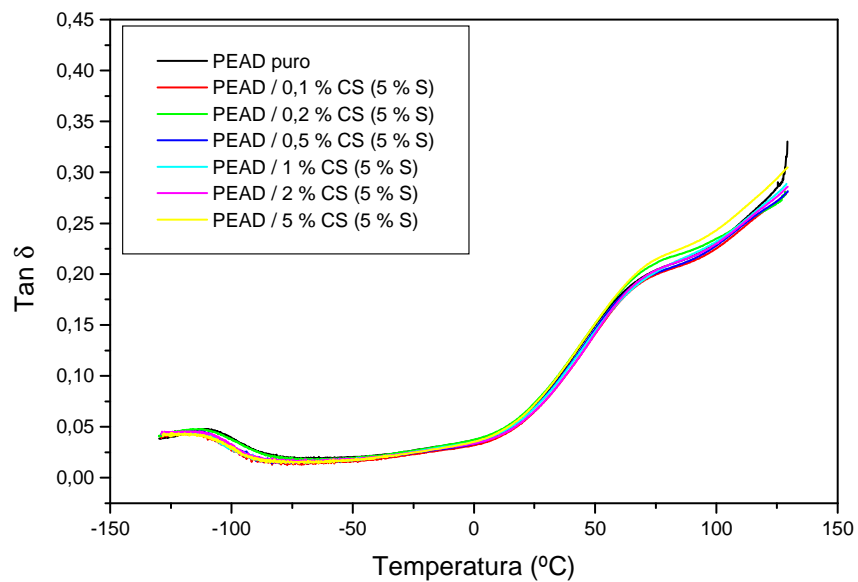
Avaliando a Tabela XX, pode-se observar o mesmo comportamento até agora observado para os outros compósitos. Na transição de temperatura mais baixa  $\gamma$  pode-se constatar que a adição de carga provocou uma queda na temperatura onde é registrado o máximo, mas ocorreu o aumento dos valores da propriedade independente do percentual de carga adicionado ao compósito. Avaliando a transição  $\alpha$  pode-se observar o mesmo comportamento da primeira banda, ou seja, a queda dos valores de temperatura para todos os percentuais de carga adicionados ao compósito, mas diferente da primeira ocorre aqui que um dos compósitos apresentou o valor do módulo de perda menor que o do polímero puro (compósito com 0,1% de carga).

A partir da análise do módulo de perda, é possível observar que os valores aumentam com a adição de crisotila no PEAD. É possível ver também que os resultados com adição de 1% (m/m) de organossilano aumentam ainda mais estes resultados. Também pode-se constatar que o aumento do percentual de organossilano no compósito provoca um deslocamento <sup>(110)</sup> do pico “transição  $\gamma$ ” (Tg), (de aproximadamente -115 para -125°C) <sup>(37)</sup>.

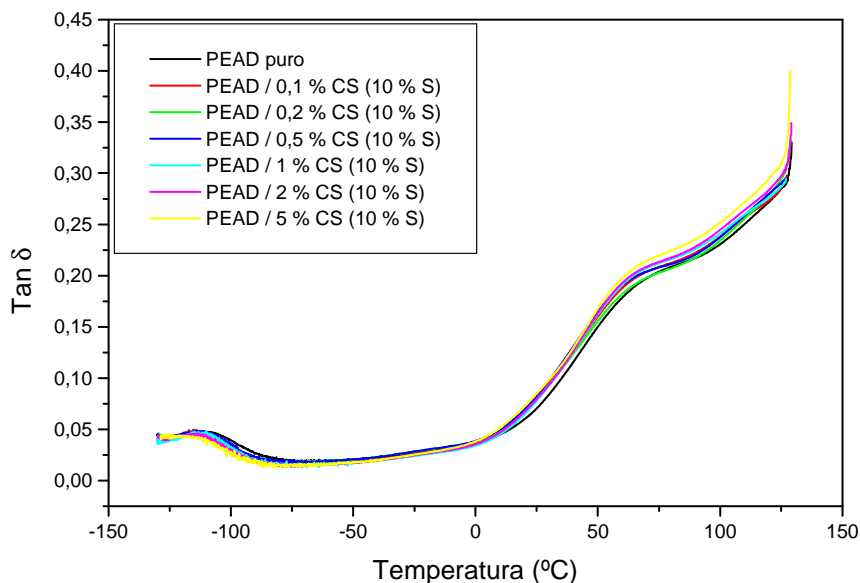
Nas Figuras 48, 49 e 50 estão mostradas as curvas de  $\text{Tan } \delta$  para os compósitos com crisotila modificada quimicamente com 1, 5 e 10% (m/m) octiltriétoxissilano, respectivamente.



**Figura 48:** Curvas de  $\text{Tan } \delta$  versus temperatura para o PEAD puro e PEAD/crisotila modificada quimicamente com 1% (m/m) de octiltriétoxissilano.



**Figura 49:** Curvas de  $\text{Tan } \delta$  versus temperatura para o PEAD puro e PEAD/crisotila modificada quimicamente com 5% (m/m) de octiltriétoxissilano.



**Figura 50:** Curvas de  $\text{Tan } \delta$  versus temperatura para o PEAD puro e PEAD/crisotila modificada quimicamente com 10% (m/m) de octiltriétoxissilano.

A partir da análise das curvas de  $\text{Tan } \delta$  para estes compósitos, é possível deduzir algumas transições presentes. Na faixa entre  $-125$  à  $-110^{\circ}\text{C}$ , referente à  $T_g$ , temos a transição referente à fase amorfa do polímero, que não é tão bem observada como foi quando realizada a análise do módulo de perda, onde ficou bem evidente a relação do percentual de organossilano presente no compósito, com o deslocamento do pico <sup>(37)</sup>.

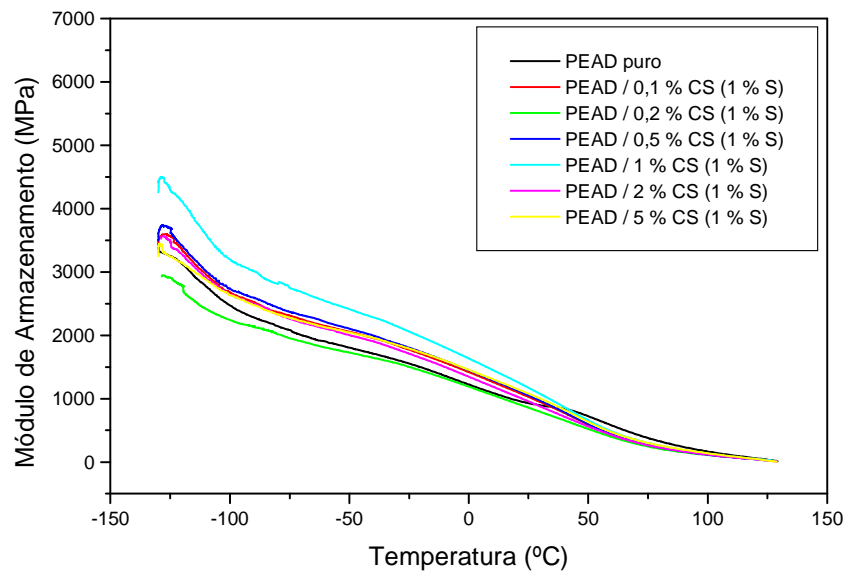
Pelas curvas de  $\text{Tan } \delta$  apresentadas, verifica-se uma similaridade <sup>(13)</sup> entre elas, onde apenas transições relativas ao PEAD foram observadas. A inserção de quantidades variadas de carga, assim como a adição de octiltriétoxissilano não influencia nas propriedades dinâmico-mecânicas das amostras em estudo.

Em aproximadamente  $50^{\circ}\text{C}$ , aparece a transição  $\alpha$  referente à fase cristalina do polímero <sup>(79)</sup>. Em  $130^{\circ}\text{C}$  vê-se a transição de fase  $\alpha_c$  também referente à fase cristalina do polímero. Esta é uma transição primária e está relacionada ao movimento das cadeias que fazem parte do cristal e onde podemos observar a temperatura de fusão ( $T_m$ ) <sup>(79)</sup>. Este pico não é claro, devido ao amolecimento do material quando este chega próximo ao ponto de

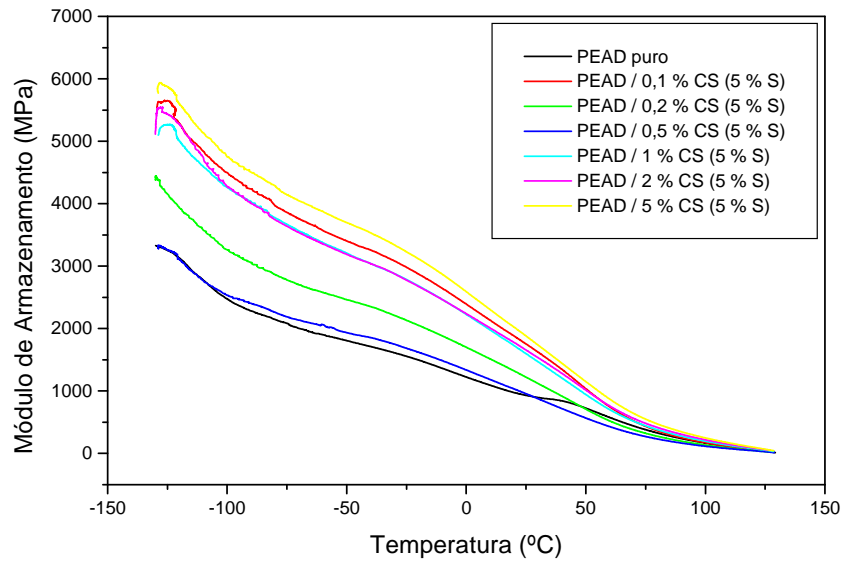
fusão, havendo uma queda drástica dos módulos de armazenamento e perda e fazendo com que o valor da  $Tan \delta$  tenda ao infinito.

### 5.7.2. Octadeciltrimetoxisilano

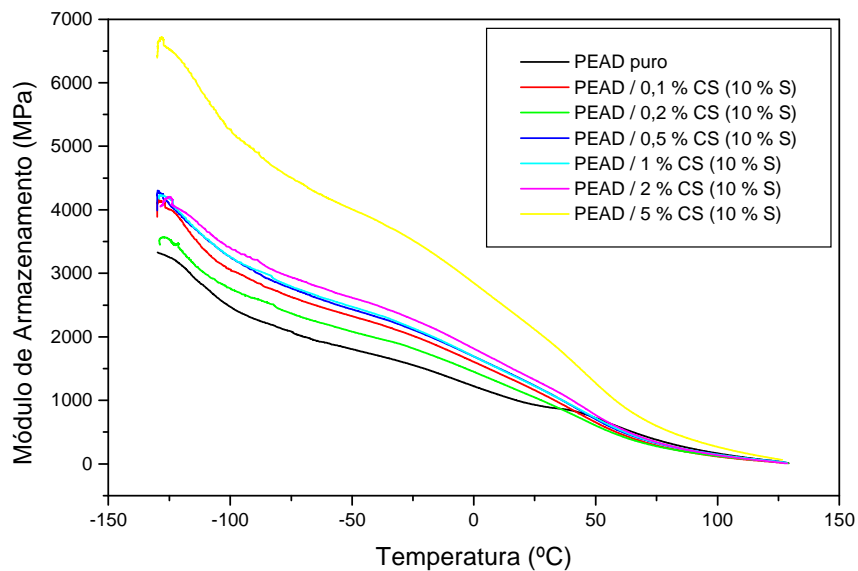
Para os compósitos contendo crisotila pura e modificada quimicamente com o organossilano octadeciltrimetoxisilano, foram realizadas algumas análises. Nas Figuras 51, 52 e 53 é possível ver as curvas de módulo de armazenamento para os compósitos com crisotila modificada quimicamente com 1, 5 e 10% (m/m) octadeciltrimetoxisilano.



**Figura 51:** Módulo de armazenamento *versus* temperatura para o PEAD puro e PEAD/Crisotila modificada quimicamente com 1% (m/m) de octadeciltrimetoxisilano.



**Figura 52:** Módulo de armazenamento *versus* temperatura para o PEAD puro e PEAD/Crisotila modificada quimicamente com 5% (m/m) de octadeciltrimetoxisilano.



**Figura 53:** Módulo de armazenamento *versus* temperatura para o PEAD puro e PEAD/Crisotila modificada quimicamente com 10% (m/m) de octadeciltrimetoxisilano.

Para facilitar a interpretação dos resultados obtidos para estes compósitos, foram montadas as Tabelas XXI, XXII e XXIII com os resultados de módulo de armazenamento para o PEAD puro e para os compósitos PEAD/crisotila modificada quimicamente com 1, 5 e 10 % (m/m) de octadeciltrimetoxisilano, com análise nas temperaturas de -100, -50, 0, 25 e 50 °C.

**Tabela XXI:** Resultados de módulo de armazenamento para o PEAD puro e para os compósitos de PEAD/crisotila modificada quimicamente com 1% (m/m) de octadeciltrimetoxisilano em algumas temperaturas analisadas.

% Crisotila	Módulo de armazenamento (MPa)				
	Temperaturas analisadas:				
	-100 °C	-50 °C	0 °C	25 °C	50 °C
0	2456	1817	1216	942	719
0,1	2692	2072	1434	1031	591
0,2	2246	1736	1196	860	521
0,5	2734	2114	1434	1051	596
1	3180	2410	1646	1170	654
2	2660	2001	1355	950	559
5	2644	2027	1460	1076	624

Analisando os resultados da Tabela XXI, é possível ver que todos os compósitos apresentam um incremento desta propriedade (módulo de armazenamento) quando comparados ao PEAD puro, exceto o compósito com 0,2% de crisotila modificada com 1% de octadeciltrimetoxisilano na sua composição. Este apresenta uma perda desta propriedade para todas as temperaturas avaliadas. É possível observar também que o compósito que apresenta o módulo de armazenamento mais alto é o com 1% de crisotila modificada com 1% (m/m) de octadeciltrimetoxisilano na sua composição.



**Tabela XXII:** Resultados de módulo de armazenamento para o PEAD puro e para os compósitos de PEAD/crisotila modificada quimicamente com 5% (m/m) de octadeciltrimetoxisilano em algumas temperaturas analisadas.

% Crisotila	Módulo de armazenamento (MPa)				
	Temperaturas analisadas:				
	-100 °C	-50 °C	0 °C	25 °C	50 °C
0	2456	1817	1216	942	719
0,1	4510	3408	2401	1745	1040
0,2	3247	2455	1707	1221	707
0,5	2535	1923	1346	946	568
1	4272	3217	2207	1613	929
2	4278	3175	2235	1660	1012
5	4774	3705	2596	1881	1151

Analisando os resultados obtidos na Tabela XXII, é possível ver que todos os compósitos apresentam uma melhora desta propriedade em relação ao PEAD puro, para todas as temperaturas avaliadas, sendo que os melhores resultados foram obtidos com a adição de 0,1 e 5% de crisotila modificada quimicamente com 5% de octadeciltrimetoxisilano ao compósito. Pode-se afirmar também que os valores são melhores do que os observados para os compósitos com crisotila modificada com octiltriétoxissilano.

**Tabela XXIII:** Resultados de módulo de armazenamento para o PEAD puro e para os compósitos de PEAD/crisotila modificada quimicamente com 10% (m/m) de octadeciltrimetoxisilano em algumas temperaturas analisadas.

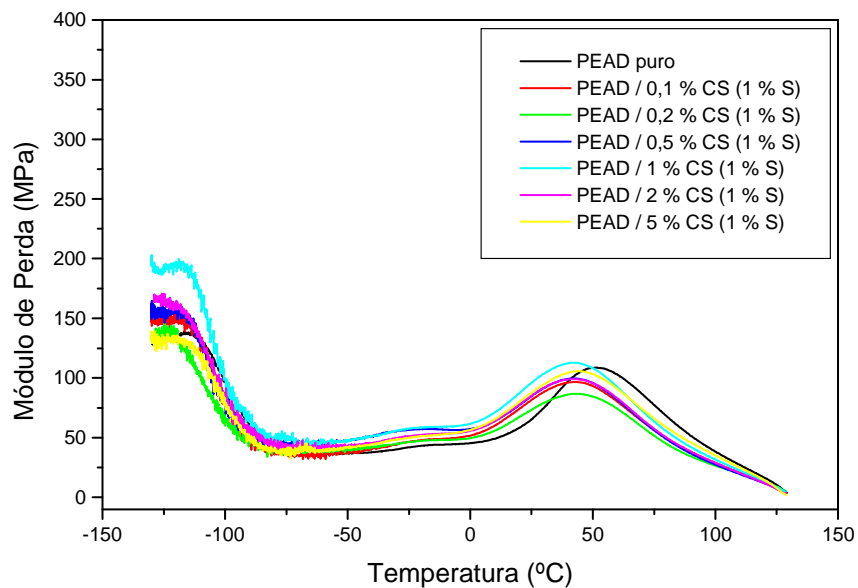
% Crisotila	Módulo de armazenamento (MPa)				
	Temperaturas analisadas:				
	-100 °C	-50 °C	0 °C	25 °C	50 °C
0	2456	1817	1216	942	719
0,1	3062	2335	1613	1143	641
0,2	2745	2086	1446	1047	585
0,5	3262	2440	1696	1232	696
1	3262	2474	1698	1227	724
2	3401	2624	1835	1337	752
5	5257	4002	2863	2105	1252

Para os resultados obtidos com a adição de 10% (m/m) de octadeciltrimetoxisilano a crisotila, observa-se o mesmo comportamento destes compósitos com os obtidos quando foi adicionado apenas 5% do mesmo organossilano. Todos os compósitos apresentam um incremento nos valores de módulo de armazenamento quando comparados ao polímero de partida. O compósito que apresenta um ganho maior desta propriedade foi com 5 % de fibra adicionada ao mesmo.

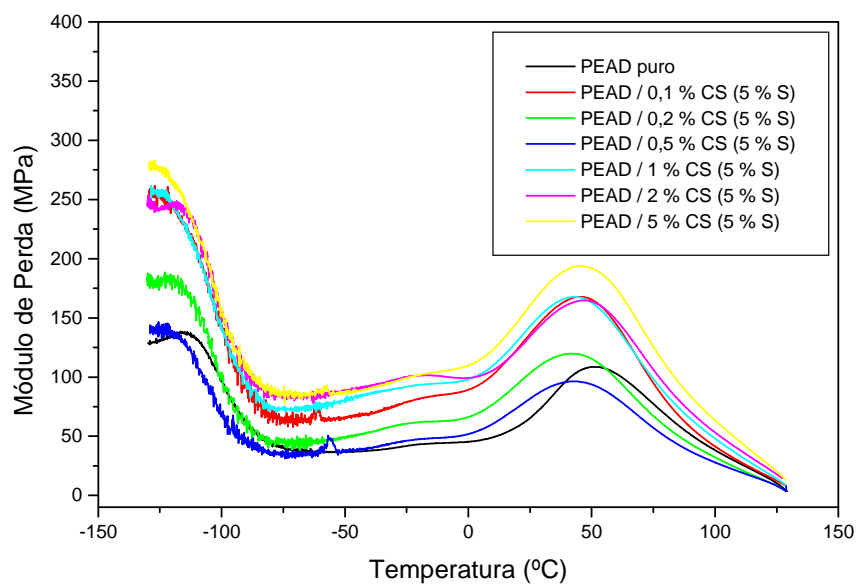
Observa-se que à medida que maiores teores de carga foram inseridos no PEAD um maior módulo de armazenamento foi obtido, ou seja, os compósitos apresentam uma boa compatibilidade com a carga adicionada, a exceção do compósito com 0,2 % de carga que apresentou um ganho desta propriedade, mas menor do que o ganho obtido para o compósito com 0,1 % de carga. A utilização de um organossilano com uma cadeia orgânica maior, permite aumentar a relação interfacial entre a fibra e a matriz polimérica melhorando as propriedades de módulo elástico. Os resultados obtidos são melhores do que aqueles observados para os compósitos com nanotubos <sup>(105)</sup>.

Analisando as Tabelas XXI, XXII e XXIII, observa-se que as amostras apresentaram um comportamento similar quanto ao módulo de armazenamento, com exceção da amostra com 5 % de octadeciltrimetoxisilano adicionado a crisotila, na qual um valor superior foi obtido. Sendo que o melhor resultado obtido para esta propriedade foi obtido quando foi adicionado ao compósito 5 % de crisotila modificada quimicamente com 10 % de octadeciltrimetoxisilano.

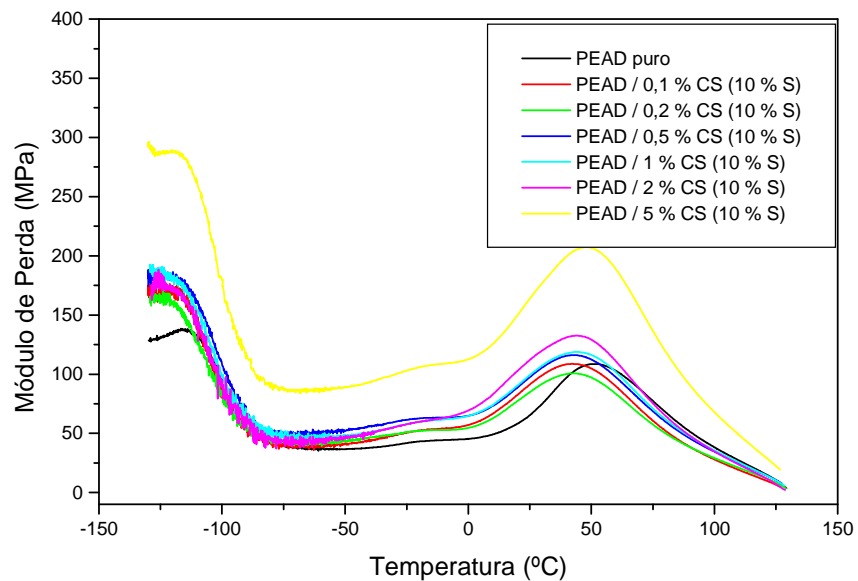
Nas Figuras 54, 55 e 56 estão mostradas as curvas de módulo de perda para os compósitos com crisotila modificada quimicamente com 1, 5 e 10% (m/m) de octadeciltrimetoxisilano, respectivamente. Logo após o conjunto de Figuras (51, 52 e 53), estão colocadas as Tabelas XXIV, XXV e XXVI com algumas das transições obtidas nos gráficos.



**Figura 54:** Módulo de perda *versus* temperatura para o PEAD puro e PEAD/Crisotila modificada quimicamente com 1% (m/m) de octadeciltrimetoxisilano.



**Figura 55:** Módulo de perda *versus* temperatura para o PEAD puro e PEAD/Crisotila modificada quimicamente com 5% (m/m) de octadeciltrimetoxisilano.



**Figura 56:** Módulo de perda *versus* temperatura para o PEAD puro e PEAD/Crisotila modificada quimicamente com 10% (m/m) de octadeciltrimetoxissilano.

**Tabela XXIV:** Principais transições observadas para a curva de módulo de perda *versus* temperatura (Figura 54) para o PEAD puro e PEAD/Crisotila modificada quimicamente com 1% (m/m) de octadeciltrimetoxissilano.

Compósito	Temperatura de transição $\gamma$ (°C)	Módulo de Perda (MPa)	Temperatura de transição $\alpha$ (°C)	Módulo de Perda (MPa)
PEAD puro	-115,0	137,0	51,4	108,7
PEAD/0,1% CS (1%S)	-121,2	150,1	42,1	96,0
PEAD/0,2% CS (1%S)	-122,9	139,5	42,7	86,7
PEAD/0,5% CS (1%S)	-121,2	156,0	42,1	99,2
PEAD/1,0% CS (1%S)	-120,0	195,3	41,8	112,2
PEAD/2,0% CS (1%S)	-127,4	166,5	42,1	99,1
PEAD/5,0% CS (1%S)	-122,6	133,0	43,9	105,6

Observando os resultados da Tabela XXIV, é possível ver que ocorre o deslocamento da transição  $\gamma$  em aproximadamente  $-115^{\circ}\text{C}$  para o PEAD puro para uma temperatura menor (em torno de  $-121^{\circ}\text{C}$ ) para todos os

compósitos analisados <sup>(110)</sup>. Já os valores do módulo de perda relacionado a esta temperatura, ocorre um incremento, a exceção do compósito com 5 % de crisotila modificada com 1% (m/m) de octadeciltrimetoxisilano, que apresenta uma diminuição desta propriedade, quando comparado ao PEAD puro. Já para a segunda transição avaliada,  $\alpha$ , é possível ver que a temperatura apresenta o mesmo comportamento da primeira transição, ou seja, uma diminuição desta temperatura quando comparado ao valor obtido para o polímero puro. Mas, em compensação, para o módulo de perda não é possível avaliar o comportamento, pois ele sofre uma variação de valores, hora aumentando, hora diminuindo, sem que esta variação possa ser relacionada ao percentual de fibra adicionado ao compósito.

**Tabela XXV:** Principais transições observadas para a curva de módulo de perda *versus* temperatura (Figura 55) para o PEAD puro e PEAD/Crisotila modificada quimicamente com 5% (m/m) de octadeciltrimetoxisilano.

Compósito	Temperatura de transição $\gamma$ (°C)	Módulo de Perda (MPa)	Temperatura de transição $\alpha$ (°C)	Módulo de Perda (MPa)
PEAD puro	-115,0	137,0	51,4	108,7
PEAD/0,1% CS (5%S)	-125,2	254,3	45,7	167,9
PEAD/0,2% CS (5%S)	-121,9	183,3	41,6	119,4
PEAD/0,5% CS (5%S)	-123,5	140,4	42,0	95,9
PEAD/1,0% CS (5%S)	-125,2	255,1	43,1	167,0
PEAD/2,0% CS (5%S)	-119,0	245,5	47,0	164,6
PEAD/5,0% CS (5%S)	-127,7	278,6	46,4	193,7

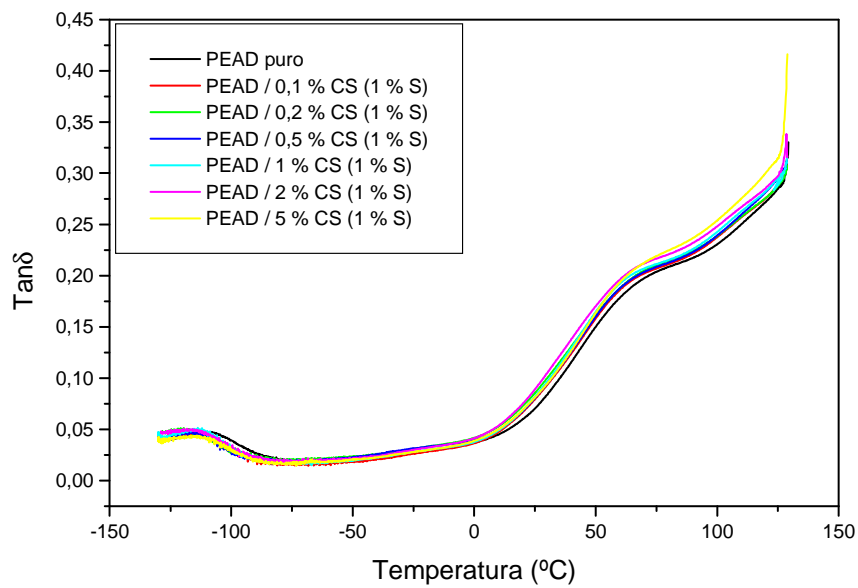
Observando os resultados obtidos na Tabela XXV, é possível ver que ocorre o mesmo comportamento do caso anterior (Tabela XXIV). As duas temperaturas de transição dos compósitos avaliados diminuem em relação ao PEAD puro. Já o módulo de perda correspondente à primeira transição ( $\gamma$ ) é melhor para todos os compósitos analisados, e para a segunda transição ( $\alpha$ ), o módulo tende a aumentar <sup>(111)</sup> quando em comparação ao polímero puro, com exceção do compósito com 0,5% que apresenta uma diminuição em relação aos outros compósitos e também ao PEAD puro.

**Tabela XXVI:** Principais transições observadas para a curva de módulo de perda *versus* temperatura (Figura 56) para o PEAD puro e PEAD/Crisotila modificada quimicamente com 10% (m/m) de octadeciltrimetoxisilano.

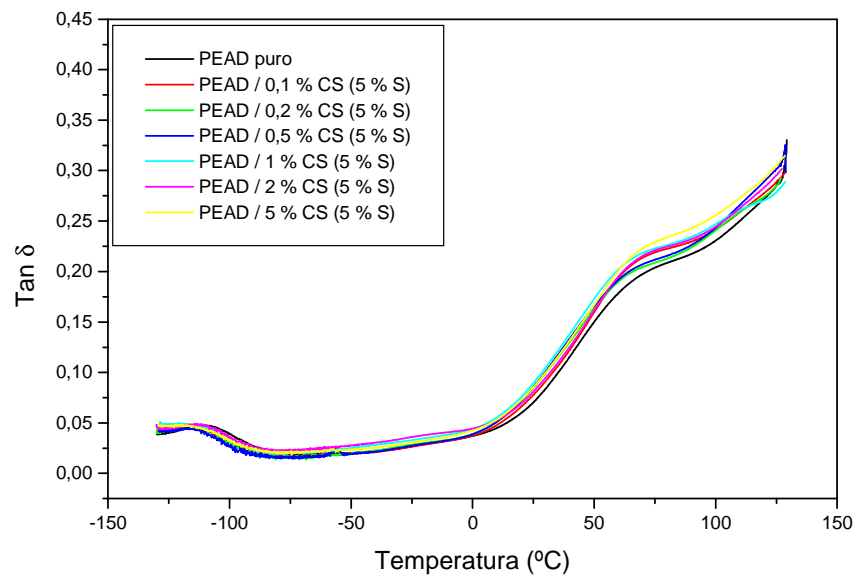
<b>Compósito</b>	<b>Temperatura de transição <math>\gamma</math> (°C)</b>	<b>Módulo de Perda (MPa)</b>	<b>Temperatura de transição <math>\alpha</math> (°C)</b>	<b>Módulo de Perda (MPa)</b>
PEAD puro	-115,0	137,0	51,4	108,7
PEAD/0,1% CS (10%S)	-121,0	170,0	42,4	108,0
PEAD/0,2% CS (10%S)	-124,3	164,7	41,2	100,3
PEAD/0,5% CS (10%S)	-121,8	184,7	42,4	115,7
PEAD/1,0% CS (10%S)	-126,5	187,2	44,5	118,2
PEAD/2,0% CS (10%S)	-122,6	174,9	44,5	132,0
PEAD/5,0% CS (10%S)	-121,4	288,7	47,8	206,9

Em vista dos resultados obtidos com os compósitos analisados na Tabela XXVI, com adição de crisotila modificada quimicamente com 10% (m/m) de octadeciltrimetoxisilano ao PEAD, é possível ver que estes compósitos apresentam o mesmo comportamento descrito para a Tabela XXV, onde as duas transições observadas ( $\gamma$  e  $\alpha$ ) tendem a uma diminuição na temperatura da mesma, quando em comparação ao PEAD puro. Para os módulos correspondentes para a primeira transição aumenta em todos os percentuais de carga no compósito em relação ao polímero de partida. O módulo de perda correspondente à segunda transição ( $\alpha$ ) não apresenta uma linearidade, se vai aumentar ou diminuir, sendo que no caso dos compósitos com menores percentuais de cargas adicionados (0,1 e 0,2 %), apresentam inclusive uma queda dos valores quando comparados ao PEAD puro. O compósito que apresentou um melhor desempenho neste caso foi o com adição de 5 % de crisotila modificada com 10% (m/m) de octadeciltrimetoxisilano ao PEAD.

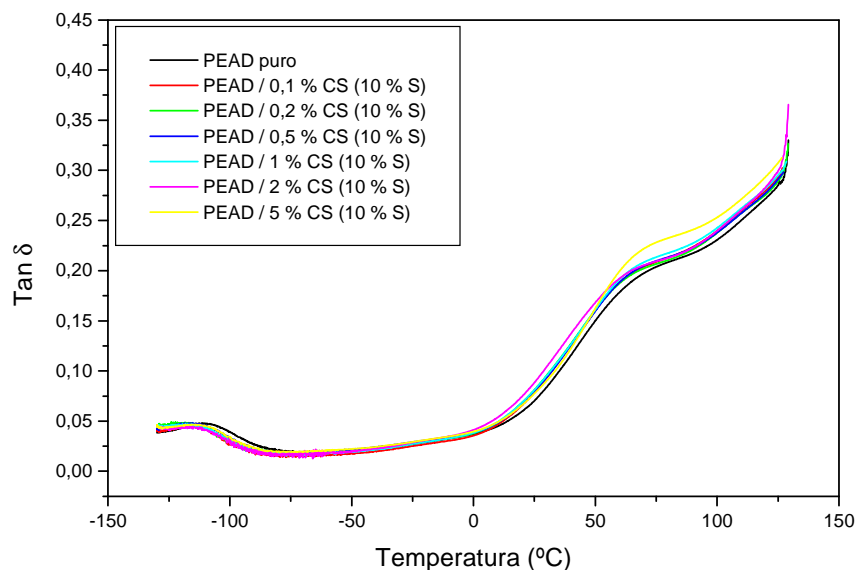
Nas Figuras 57, 58 e 59 são mostradas as curvas de Tan  $\delta$  *versus* temperatura para os compósitos com crisotila modificada quimicamente com 1, 5 e 10% (m/m) de octadeciltrimetoxisilano.



**Figura 57:** Curvas de  $\text{Tan } \delta$  versus temperatura para o PEAD puro e PEAD/Crisotila modificada quimicamente com 1% (m/m) de octadeciltrimetoxisilano.



**Figura 58:** Curvas de  $\text{Tan } \delta$  versus temperatura para o PEAD puro e PEAD/Crisotila modificada quimicamente com 5% (m/m) de octadeciltrimetoxisilano.



**Figura 59:** Curvas de  $\text{Tan } \delta$  versus temperatura para o PEAD puro e PEAD/Crisotila modificada quimicamente com 10% (m/m) de octadeciltrimetoxisilano.

A partir da análise das Figuras 57, 58 e 59 apresentadas, verifica-se que todos os compósitos apresentam uma similaridade, ficando muitos próximos a curva do PEAD puro. Isto demonstra uma boa interação<sup>(13, 111)</sup> da crisotila modificada quimicamente com octadeciltrimetoxisilano com a matriz polimérica, em todas as concentrações de carga utilizadas. Sendo que é possível uma melhora um pouco mais significativa desta propriedade quando são utilizados maiores percentuais de carga (1, 2 e 5%) no compósito.

## 5.8. PROPRIEDADES TÉRMICAS

A temperatura de fusão ( $T_m$ ) é o valor médio da faixa de temperatura em que durante o aquecimento, desaparecem as regiões cristalinas. Neste ponto, a energia do sistema é suficiente para vencer as forças intermoleculares secundárias entre as cadeias de fase cristalina, mudando do estado borrachoso para o estado viscoso (fluido). Este fenômeno só ocorre na fase cristalina. A análise por DSC foi realizada para determinar



possíveis mudanças no comportamento cristalino do PEAD com a introdução de dois tipos de fibras: uma não compatível com a matriz polimérica (crisotila não modificada) e a outra compatível (crisotila modificada quimicamente com dois tipos diferentes de organossilanos).

Durante o resfriamento de um polímero semicristalino, a partir de seu estado fundido, de uma temperatura acima da  $T_m$ , ele atingirá uma temperatura baixa o suficiente para que em um dado ponto da massa polimérica fundida, um grande número de cadeias poliméricas se organize de forma regular. Essa ordenação permite a formação de uma estrutura cristalina (cristalito ou lamela). Deste modo, a temperatura de cristalização ( $T_c$ ) é a temperatura onde se tem a maior taxa de cristalização.

### **5.8.1. Octiltriétoxisilano**

Nesta parte do trabalho foram realizadas análises de DSC para compósitos de PEAD que tem em sua composição um percentual variável de crisotila modificada quimicamente com octiltriétoxisilano.

Esta análise tem por finalidade observar as alterações de cristalinidade, temperatura de fusão ( $T_m$ ) e temperatura de cristalização ( $T_c$ ), provocadas pela adição da crisotila modificada na matriz polimérica. E também observar se existe uma relação destas três propriedades observadas com o percentual de crisotila adicionado no compósito.

A Tabela XXVII a seguir mostra a temperatura de fusão, a cristalinidade e a temperatura de cristalização para os compósitos PEAD/Crisotila não modificada e PEAD/Crisotila modificada quimicamente com 1, 5 e 10% (m/m) de octiltriétoxisilano.

**Tabela XXVII:** Temperatura de fusão, temperatura de cristalização e cristalinidade para os compósitos PEAD/Crisotila não modificada e PEAD/Crisotila modificada quimicamente com 1, 5 e 10% (m/m) de octiltriétoxissilano.

<b>Amostra</b>	<b>Tm (°C)</b>	<b>Cristalinidade (%)</b>	<b>Tc (°C)</b>
PEAD puro	130,8	57,2	114,0
PEAD / 0,1% CP	129,8	59,9	113,9
PEAD / 0,2% CP	132,0	56,2	113,6
PEAD / 0,5% CP	130,8	56,2	114,2
PEAD / 1% CP	130,6	51,9	113,6
PEAD / 2% CP	132,0	54,6	113,3
PEAD / 5% CP	131,5	51,8	114,2
PEAD / 0,1% CS (1%S)	130,6	54,3	114,9
PEAD / 0,2% CS (1%S)	133,4	52,6	113,6
PEAD / 0,5% CS (1%S)	131,6	53,6	114,2
PEAD / 1% CS (1%S)	130,7	55,3	112,0
PEAD / 2% CS (1%S)	131,6	55,5	113,9
PEAD / 5% CS (1%S)	131,8	49,3	113,6
PEAD / 0,1% CS (5%S)	131,5	46,5	114,5
PEAD / 0,2% CS (5%S)	130,5	53,2	113,9
PEAD / 0,5% CS (5%S)	131,1	46,7	114,9
PEAD / 1% CS (5%S)	132,3	56,2	113,6
PEAD / 2% CS (5%S)	130,6	55,0	114,4
PEAD / 5% CS (5%S)	130,3	52,5	115,2
PEAD / 0,1% CS (10%S)	129,5	48,8	115,3
PEAD / 0,2% CS (10%S)	130,7	51,5	113,9
PEAD / 0,5% CS (10%S)	130,0	51,4	115,2
PEAD / 1% CS (10%S)	130,1	49,7	115,2
PEAD / 2% CS (10%S)	130,9	48,3	114,2
PEAD / 5% CS (10%S)	129,8	47,7	114,9

É possível observar nos resultados da Tabela XXVII mostrados que a temperatura de fusão varia pouco com a adição de crisotila e de crisotila modificada, não tendo uma tendência fixa, se ocorre um pequeno aumento ou uma pequena redução da temperatura em função do percentual de carga ou adição de organossilano, com isso ficando os valores em torno de 130°C.

A cristalinidade do PEAD foi mais afetada com a adição de crisotila modificada, sendo que houve um decréscimo um pouco mais acentuado desta propriedade com o uso desta carga. Esta diminuição da cristalinidade também foi evidenciado por Kanagaraj <sup>(98)</sup>. A presença da cadeia carbônica de oito carbonos no organossilano na superfície da crisotila pode estar alterando o processo de cristalização do polímero. Verifica-se um decréscimo maior desta propriedade quando crisotila modificada com 10% (m/m) de octiltriétoxissilano é utilizada. Porém, não é possível relacionar a quantidade de carga adicionada ao compósito com a cristalinidade, pois não é possível ver diferença quando maiores ou menores teores de crisotila é adicionado. As partículas de carga penetram na matriz, separando as cadeias poliméricas e reduzindo a cristalinidade.

É possível ver que a temperatura de cristalização praticamente não se altera com a adição de crisotila, modificada com octiltriétoxissilano ou não modificada quimicamente.

Nos anexos 6, 7, 8 e 9 é possível ver os termogramas para estes compósitos.

### **5.8.2. Octadeciltrimetoxissilano**

Nesta seção foram realizadas análises de DSC para compósitos de PEAD que tem em sua composição um percentual variável de crisotila modificada quimicamente com octadeciltrimetoxissilano.

Esta análise tem por finalidade observar as alterações de cristalinidade, temperatura de fusão (T<sub>m</sub>) e temperatura de cristalização (T<sub>c</sub>), provocadas pela adição da crisotila modificada na matriz polimérica. E também observar se existe uma relação destas três propriedades observadas com o percentual de crisotila adicionado no compósito.

A Tabela XXVIII abaixo mostra a temperatura de fusão, a cristalinidade e a temperatura de cristalização para os compósitos PEAD/Crisotila pura e PEAD/Crisotila modificada quimicamente com 1, 5 e 10% (m/m) de octadeciltrimetoxissilano.

**Tabela XXVIII:** Temperatura de fusão, temperatura de cristalização e cristalinidade para os compósitos PEAD/Crisotila não modificada e PEAD/Crisotila modificada quimicamente com 1, 5 e 10% (m/m) de octadeciltrimetoxisilano.

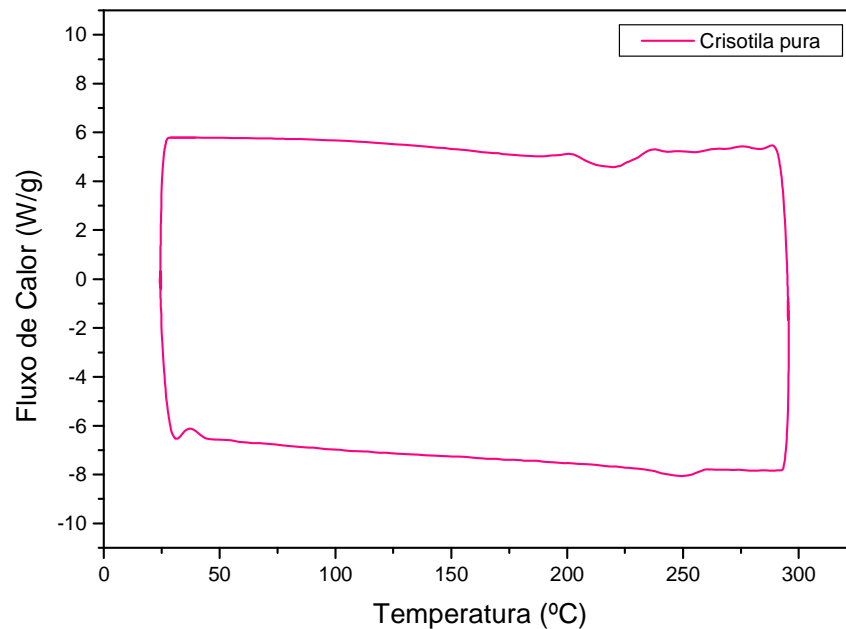
Amostra	T <sub>m</sub> (°C)	Cristalinidade (%)	T <sub>c</sub> (°C)
PEAD puro	130,8	57,2	114,0
PEAD / 0,1% CS (1%S)	130,1	48,6	114,8
PEAD / 0,2% CS (1%S)	130,6	48,6	114,6
PEAD / 0,5% CS (1%S)	130,2	49,8	114,8
PEAD / 1% CS (1%S)	130,5	48,5	113,7
PEAD / 2% CS (1%S)	130,2	49,5	114,2
PEAD / 5% CS (1%S)	130,3	49,8	115,2
PEAD / 0,1% CS (5%S)	130,0	49,3	114,4
PEAD / 0,2% CS (5%S)	130,2	49,6	114,4
PEAD / 0,5% CS (5%S)	130,2	47,7	114,8
PEAD / 1% CS (5%S)	130,3	48,3	114,8
PEAD / 2% CS (5%S)	130,6	47,5	114,4
PEAD / 5% CS (5%S)	130,7	48,1	114,8
PEAD / 0,1% CS (10%S)	130,4	50,0	114,7
PEAD / 0,2% CS (10%S)	130,2	49,0	114,4
PEAD / 0,5% CS (10%S)	130,2	49,2	114,7
PEAD / 1% CS (10%S)	130,5	51,0	114,7
PEAD / 2% CS (10%S)	130,2	47,1	115,0
PEAD / 5% CS (10%S)	130,2	48,7	115,1

A partir da análise da Tabela XXVIII, é possível observar que tanto a temperatura de fusão quanto a de cristalização dos compósitos é pouco alterada com a adição de crisotila modificada com octadeciltrimetoxisilano em relação ao PEAD <sup>(98)</sup>. Igual comportamento foi observado ao utilizar-se a crisotila modificada com octiltriétoxissilano.

Por outro lado, a cristalinidade dos compósitos foi fortemente influenciada pela adição de octadeciltrimetoxisilano aos compósitos. A adição de octadeciltrimetoxisilano diminui a cristalinidade dos compósitos tanto quando comparados ao PEAD puro, quando comparados aos compósitos obtidos com a crisotila modificada com octiltriétoxissilano (Tabela XXVII). Com a

adição de um organossilano a crisotila com um grupo lateral maior, com 18 carbonos, reduz a interação entre as cadeias, pois este grupo maior é mais difícil de ser empacotado na estrutura do retículo cristalino que deveria ser formado e, por isso, reduzindo a cristalinidade do compósito formado <sup>(108)</sup>. Por outro lado, não se observa diferença quanto ao teor de octadeciltrimetoxissilano adicionado a crisotila e nem em relação a quantidade de carga adicionado ao PEAD.

Nos anexos 10, 11 e 12 estão mostrados os termogramas para estes compósitos. Na figura 60 abaixo é possível ver o termograma da crisotila não modificada quimicamente.



**Figura 60:** Termograma da crisotila não modificada quimicamente.

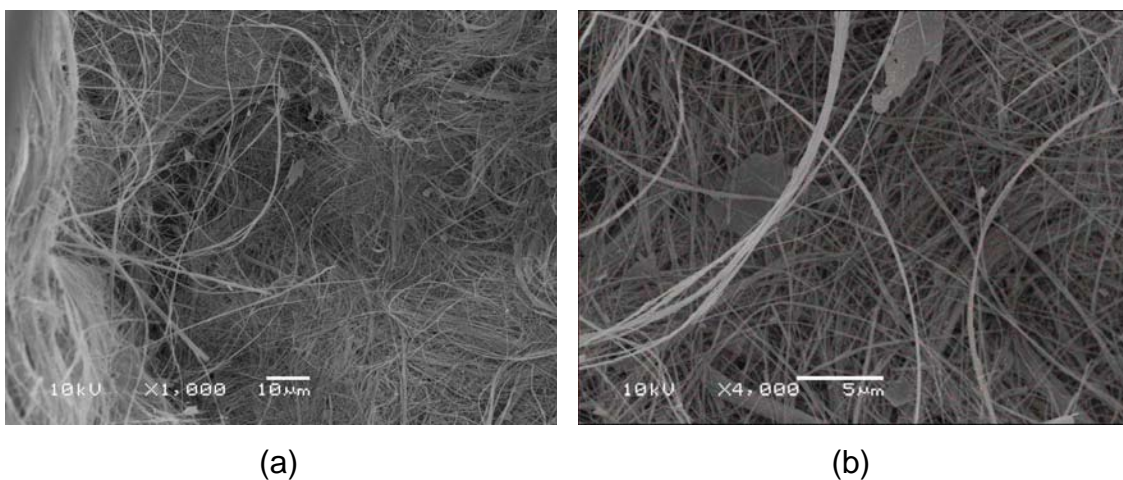
Com a figura acima, é possível ver que a crisotila não altera as temperaturas de fusão e cristalização nem as cristalinidades dos compósitos, já que não aparece nenhuma transição na região estudada para os mesmos (30 a 180 °C).

## 5.9. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

### 5.9.1. Octiltriétoxisilano

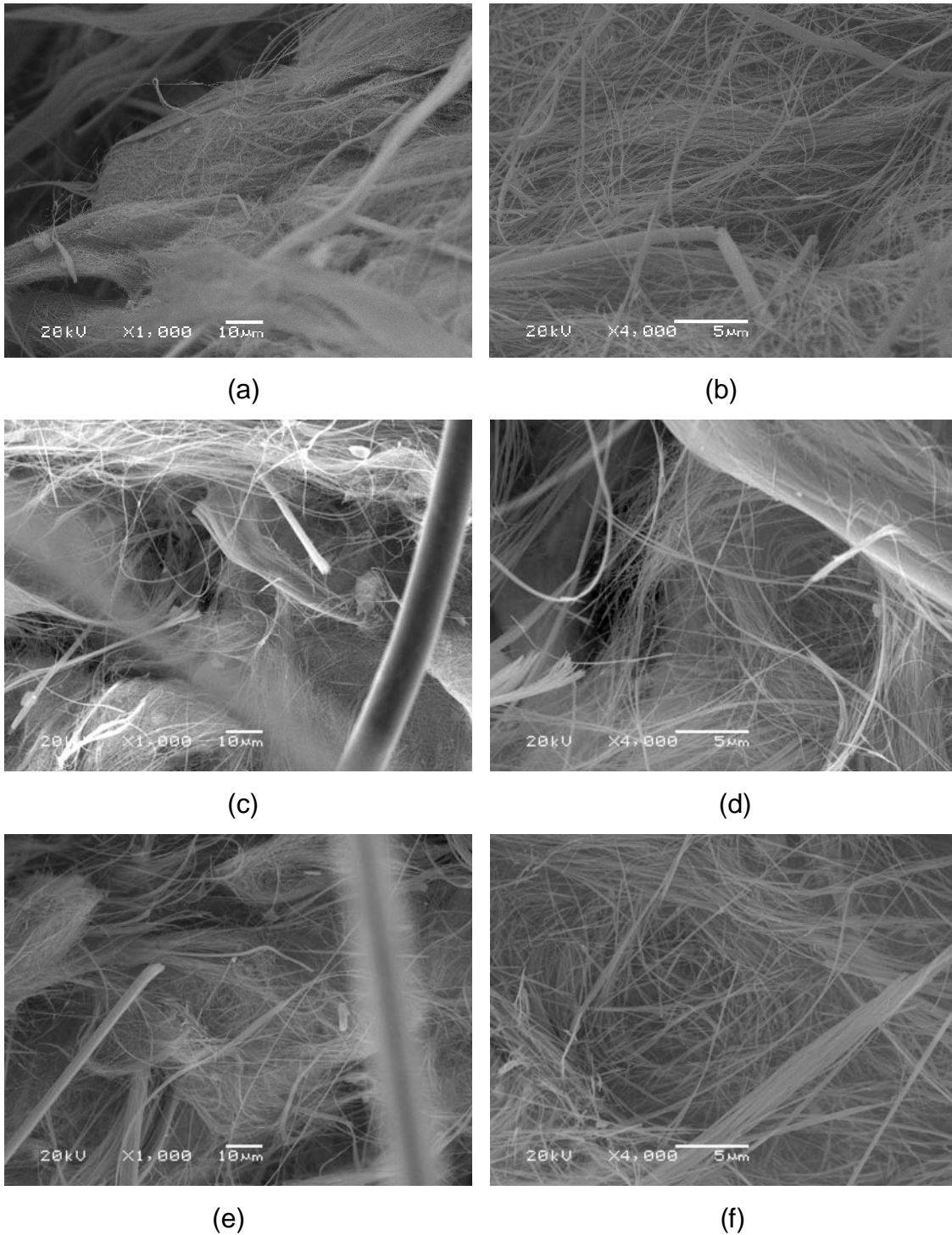
Nesta seção foram escolhidas algumas micrografias, da crisotila não modificada quimicamente e, também, da crisotila modificada quimicamente com vários teores de octiltriétoxisilano. Serão ilustrados também alguns dos compósitos obtidos ao longo deste trabalho, para melhorar a visualização das partículas e, com isso, entender melhor o que está ocorrendo no sistema em estudo.

As Figuras 61 e 62 mostram, respectivamente, as micrografias da crisotila não modificada e modificada quimicamente com 1, 5 e 10% (m/m) de octiltriétoxisilano.



**Figura 61:** Micrografias para a crisotila não modificada quimicamente.

(a) aumento de 1000 X e (b) aumento de 4000 X.

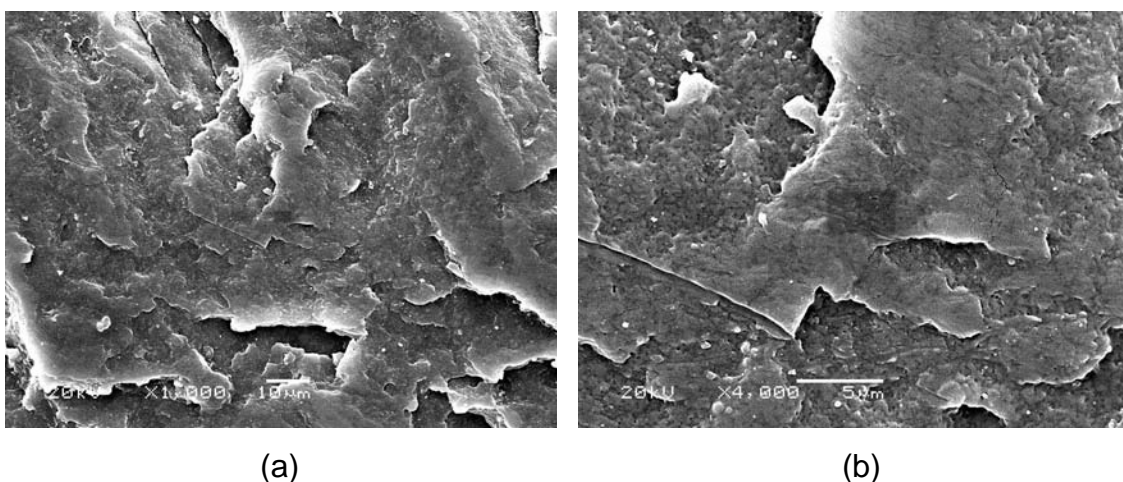


**Figura 62:** Micrografias para a crisotila modificada quimicamente com (a) e (b) 1% (m/m) de octiltriétoxissilano, (c) e (d) 5% (m/m) de octiltriétoxissilano e (e) e (f) 10% (m/m) de octiltriétoxissilano, nas ampliações 1000 e 4000 X, respectivamente.

Comparando as Figuras 61 e 62, é possível observar que a carga modificada quimicamente 1, 5 e 10% (m/m) de octiltriétoxissilano não altera o

diâmetro das fibras. Também pode-se afirmar que não ocorreu nenhuma mudança significativa de estrutura. As fibras não são uniformes, tendo tanto forma como diâmetros diferentes. Esta característica implica que os resultados das propriedades mecânicas podem ser alterados devido a esta característica das fibras da crisotila <sup>(114)</sup>.

Na Figura 63, podem ser vistas as micrografias do PEAD puro nas ampliações de 1000 e 4000 X

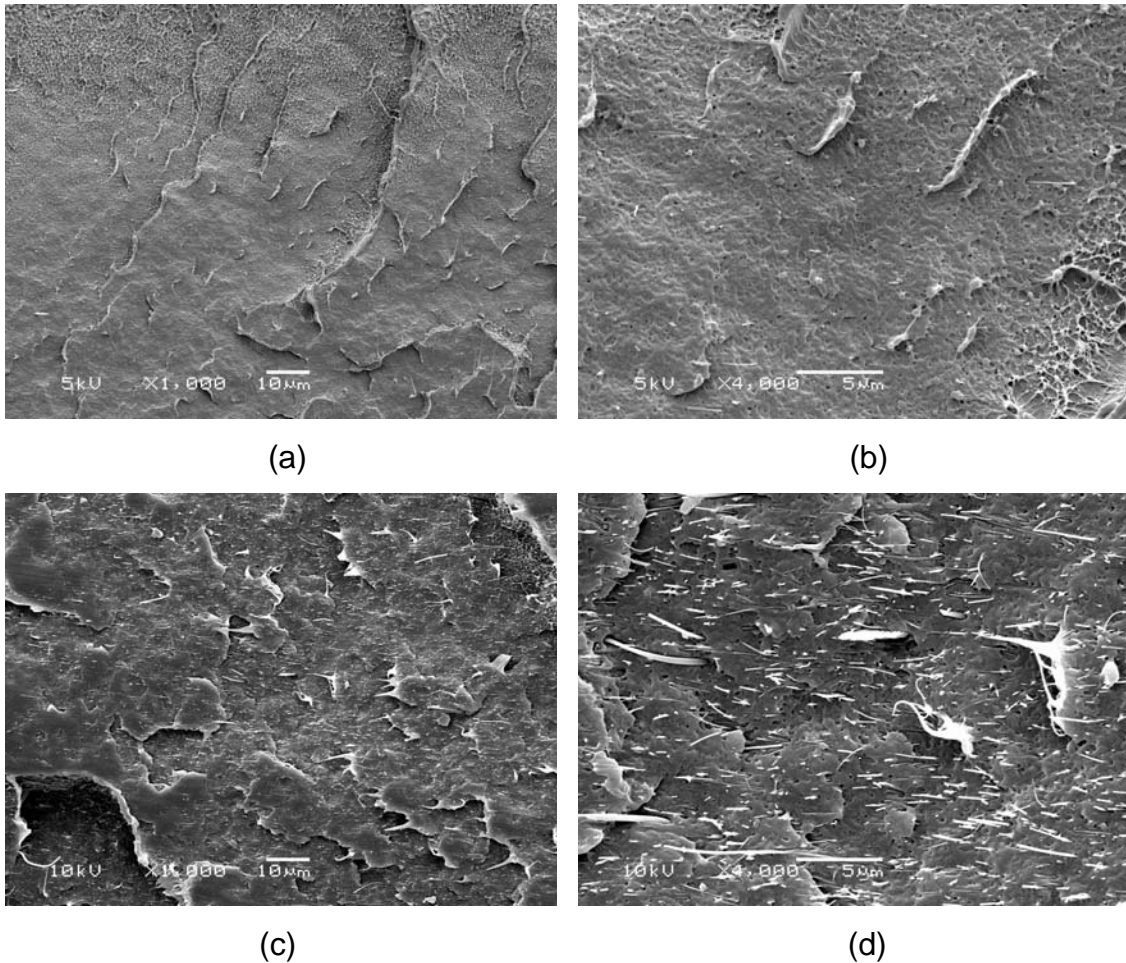


**Figura 63:** Micrografias para o PEAD puro, aumento de (a) 1000 e (b) 4000 X.

Pode ser observada a superfície lisa do polímero. Sem nenhum traço de material fibroso, mesmo quando se utilizam ampliações maiores (4000 X). Este detalhe é citado, pois quando é adicionada a crisotila nos diversos percentuais estudados neste trabalho observam-se quantidades crescentes de material fibroso disperso na matriz polimérica.

Na Figura 64, podem ser vistas as micrografias dos compósitos PEAD/crisotila não modificada, quando são utilizados os percentuais de 0,1 e 5 % (m/m) de carga na preparação dos mesmos.

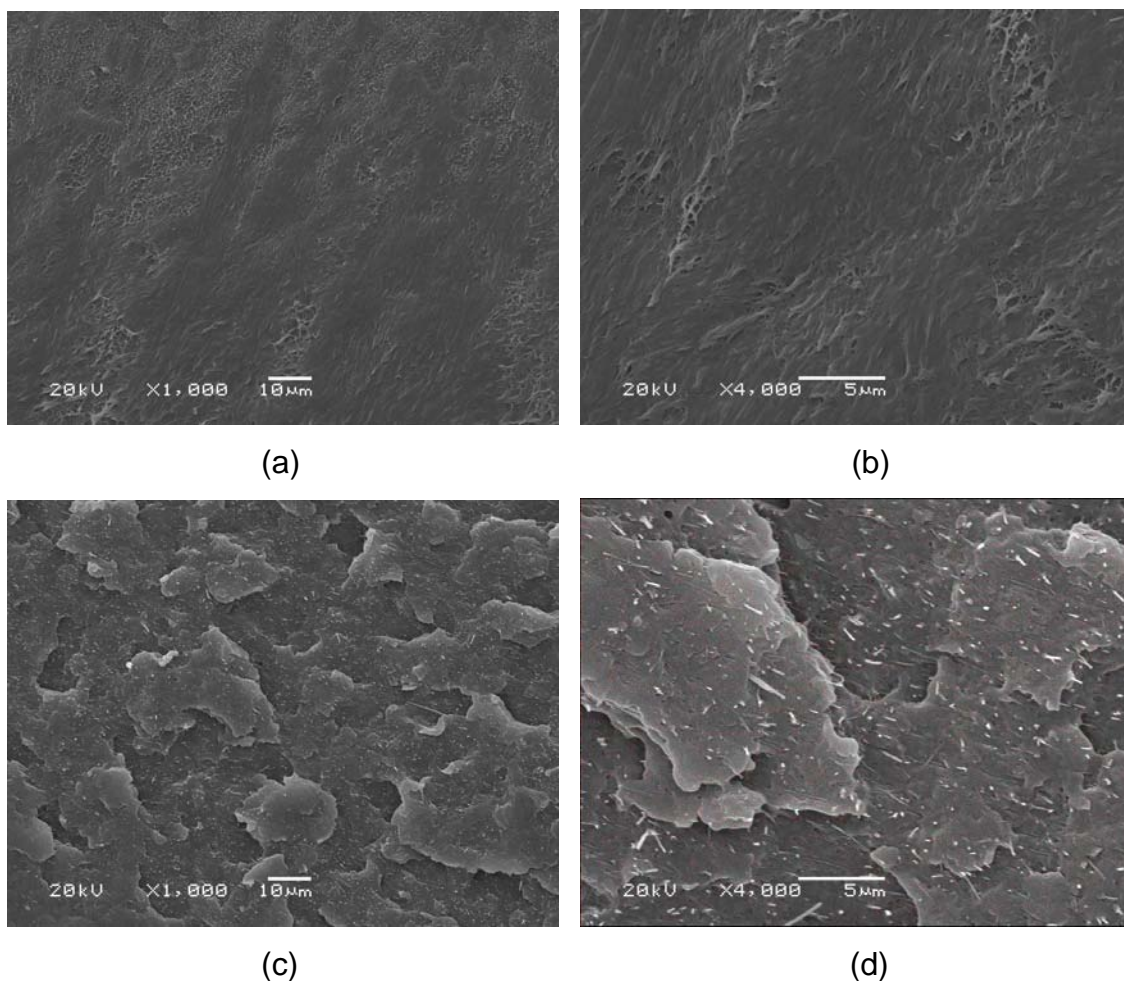




**Figura 64:** Micrografias para os compósitos de PEAD/crisotila não modificada com (a) e (b) 0,1% e (c) e (d) 5% de carga, nas ampliações de 1000 X e 4000 X, respectivamente.

Observando-se as duas primeiras micrografias (a e b), pode-se notar que ocorreu uma mudança na superfície de fratura, já que está tornou-se mais lisa, com menos imperfeições. Também se deve destacar que muito pouco da carga no compósito pode ser observada, mas este fato se deve ao baixo percentual de crisotila dispersa na matriz polimérica. Já quando são visualizadas as micrografias c e d, vê-se claramente a presença da carga na matriz polimérica. Pode-se dizer que a mesma está bem dispersa na matriz, apesar de não ser miscível nesta, além do que a carga parece não estar aderida à matriz, pois não há um recobrimento da carga pela matriz polimérica (116).

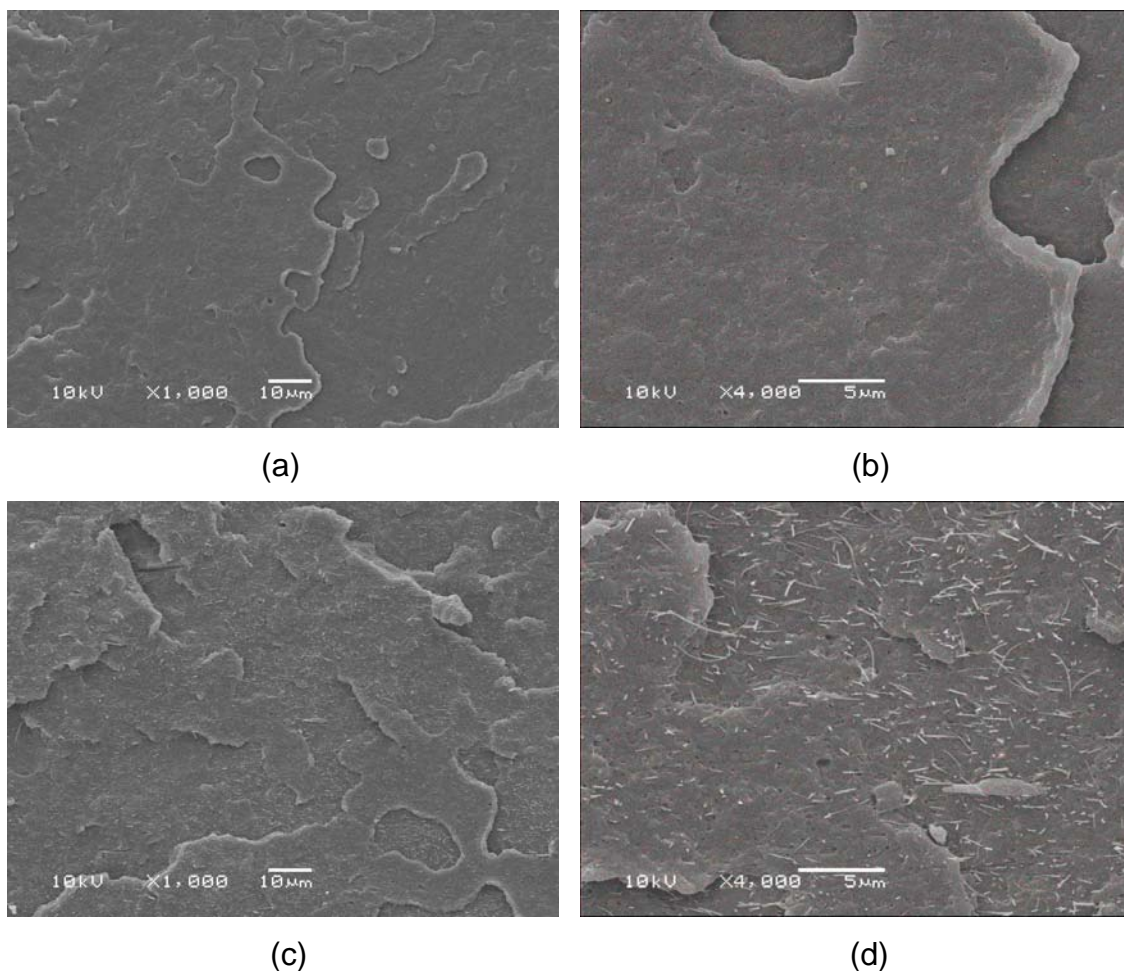
Na Figura 65 podem ser vistas as micrografias dos compósitos PEAD/crisotila modificada com 1% (m/m) de octiltriétoxissilano, com 0,1 e 5% (m/m) de carga nas ampliações de 1000 X e 4000 X.



**Figura 65:** Micrografias para os compósitos de PEAD/crisotila modificada quimicamente com 1% (m/m) de octiltriétoxissilano com (a) e (b) 0,1% e (c) e (d) 5% (m/m) de carga, nas ampliações de 1000 X e 4000 X, respectivamente.

Quando são avaliadas as micrografias da Figura 65, pode-se observar o mesmo comportamento descrito para o conjunto anterior, existe uma grande dificuldade de se observar as partículas de carga na matriz quando o percentual de carga é baixo, mas a carga é bem visível quando se aumenta o percentual de carga no compósito. Também aqui a carga parece estar uniformemente distribuída na matriz polimérica. Deve se destacar ainda que existem fibras de diversos diâmetros na matriz polimérica, isto nos indica que o processamento não é capaz de causar redução de diâmetros das fibras por cisalhamento.

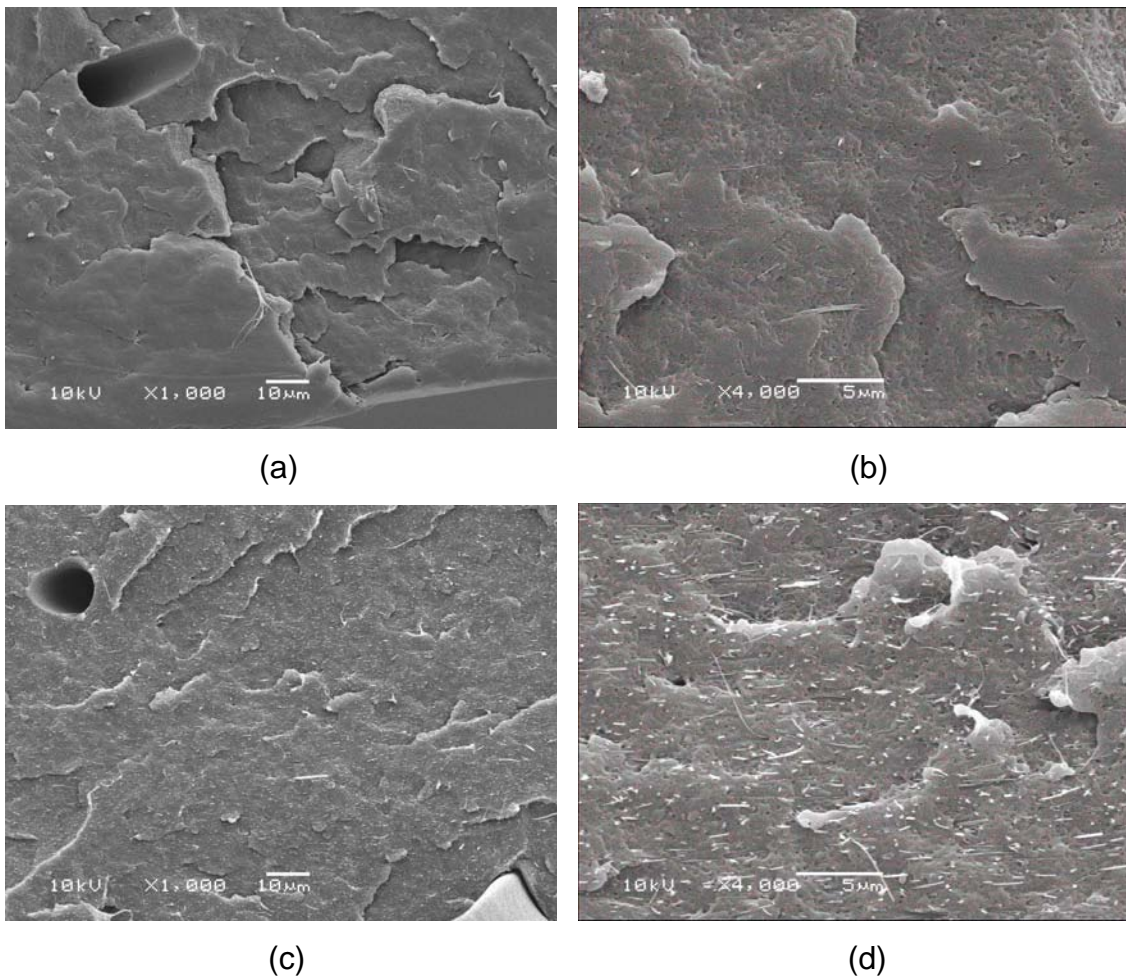
Na Figura 66 podem ser vistas as micrografias dos compósitos PEAD/crisotila modificada com 5% (m/m) de octiltriétoxissilano, com 0,1 e 5% (m/m) de carga utilizada, nas ampliações de 1000 X e 4000 X.



**Figura 66:** Micrografias para os compósitos de PEAD/crisotila modificada quimicamente com 5% (m/m) de octiltriétoxissilano com (a) e (b) 0,1 % e (c) e (d) 5% de carga, nas ampliações de 1000 X e 4000 X, respectivamente.

Observando a Figura 66, pode-se ver que ocorre o mesmo comportamento descrito para o conjunto anterior, existe uma grande dificuldade de se observar as partículas de carga na matriz com baixos percentuais de crisotila adicionados e a carga podendo ser bem observada quando se empregam percentuais mais altos de carga no compósito. Também, a carga parece estar uniformemente distribuída na matriz polimérica.

Na Figura 67 podem ser vistas as micrografias dos compósitos PEAD/crisotila modificada com 10% (m/m) de octiltriétoxissilano, com 0,1 e 5% (m/m) de carga utilizada, nas ampliações de 1000 X e 4000 X.



**Figura 67:** Micrografias para os compósitos de PEAD/crisotila modificada quimicamente com 10% (m/m) de octiltriétoxissilano com (a) e (b) 0,1% e (c) e (d) 5% (m/m) de carga, nas ampliações de 1000 X e 4000 X, respectivamente.

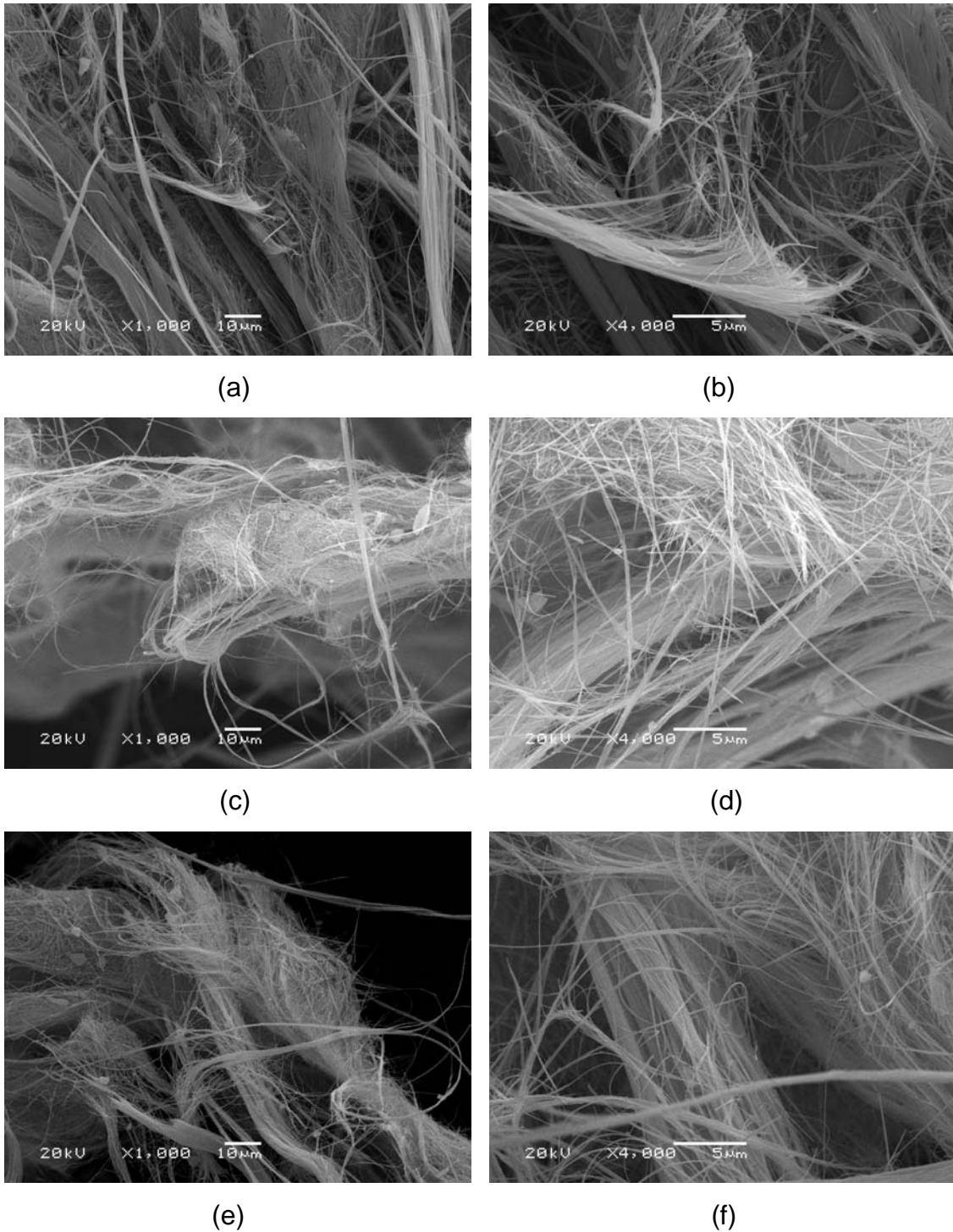
Neste conjunto de micrografias pode-se ver o mesmo tipo de comportamento dos conjuntos anteriores. Mas aqui aparece um vazio na matriz polimérica, o que demonstra que a compatibilização entre a matriz a crisotila modificada não é tão adequada quanto nos casos anteriores <sup>(115)</sup>, mas isto também pode-se dever ao fato da fibra que estava ali ser tão grande,

apresentando uma baixa relação área/volume, que deixa esta partícula de fibra com uma menor quantidade de agente de compatibilização proporcional ao volume de carga presente. A interface assume um importante papel nas propriedades mecânicas do compósito, de modo que uma boa adesão resulta em boas propriedades mecânicas <sup>(117, 118)</sup>. Caso não haja boa adesão interfacial, surgirá vazios nessa região, provocando fragilização do compósito.

Em ambos os casos, é possível observar uma diferença na fratura dos compósitos. Nos compósitos PEAD/Crisotila modificada, a carga está mais firmemente aderida à matriz polimérica, e esta característica pode ser responsável pelo aumento no módulo visto nas análises mecânicas e no DMA, pois quando observam-se as micrografias dos compósitos que contém crisotila não modificada como carga verifica-se que aparecem espaços vazios nos entornos das fibras que penetram na matriz polimérica. Se existe uma melhor interação entre as fases fibras e polímero, as propriedades devem ser melhores, e para que isso ocorra é necessário que as fases estejam melhor associadas, como indicada na microscopia.

### **5.9.2. Octadeciltrimetoxisilano**

Para avaliar a interação que a adição do agente compatibilização octadeciltrimetoxisilano causa aos compósitos de PEAD/crisotila, foram realizadas algumas análises de microscopia eletrônica destes compósitos. A Figura 68 mostra as micrografias da crisotila modificada quimicamente com 1, 5 e 10% (m/m) de octadeciltrimetoxisilano.

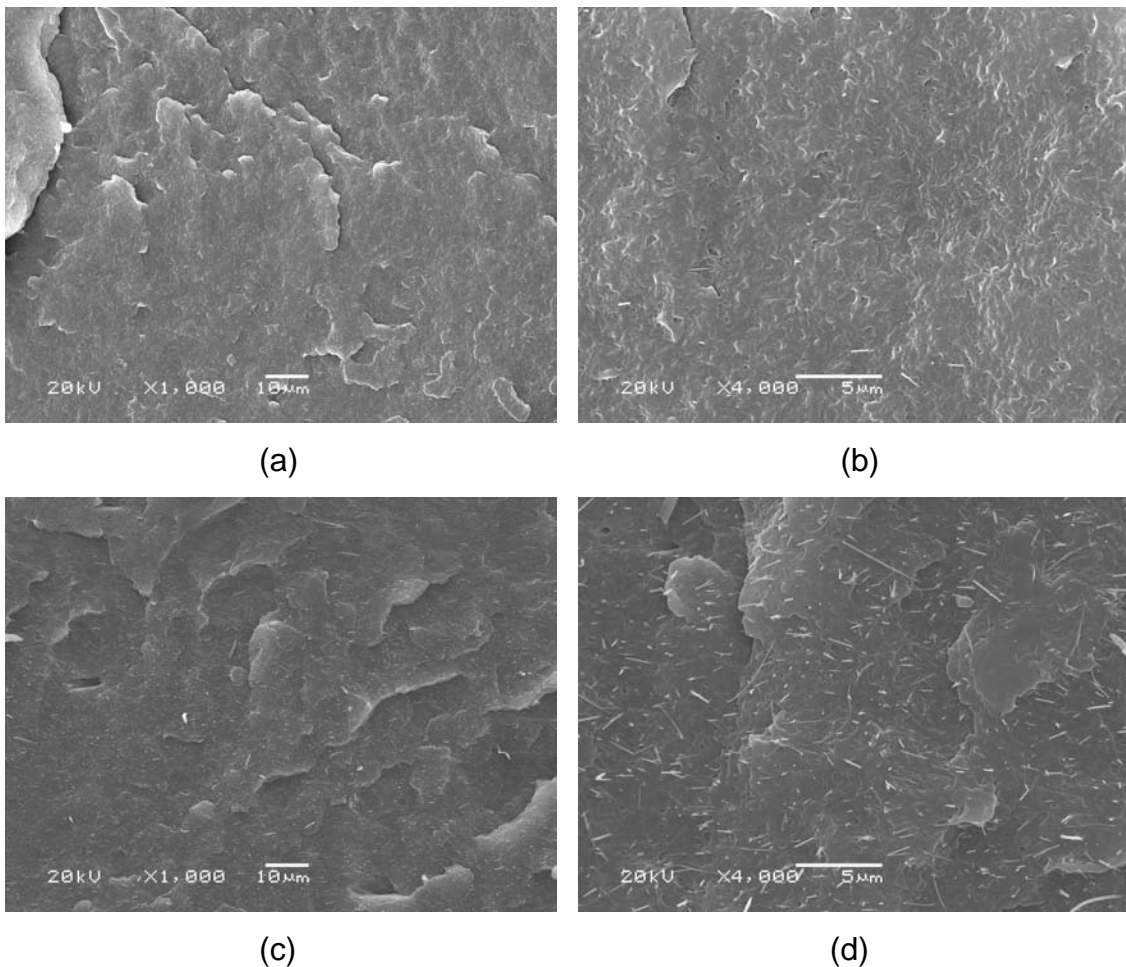


**Figura 68:** Micrografias para a crisotila modificada quimicamente com (a) e (b) 1% (m/m) de octadeciltrimetoxissilano, (c) e (d) 5% (m/m) de octadeciltrimetoxissilano e (e) e (f) 10% (m/m) de octadeciltrimetoxissilano, nas ampliações 1000 e 4000 X, respectivamente.

Nas micrografias da Figura 68, observa-se que a adição do agente organossilano octadeciltrimetoxissilano não altera significativamente a

superfície das fibras <sup>(114)</sup>, independente do percentual deste agente utilizado. Este conjunto de micrografias lembra o conjunto de micrografias das fibras não modificadas ou o conjunto de micrografias das fibras modificadas com o octiltriétoxissilano.

Na Figura 69 podem ser vistas as micrografias dos compósitos PEAD/crisotila modificada com 1% (m/m) de octadeciltrimetoxissilano, com 0,1 % e 5 % de carga nas ampliações de 1000 X e 4000 X.

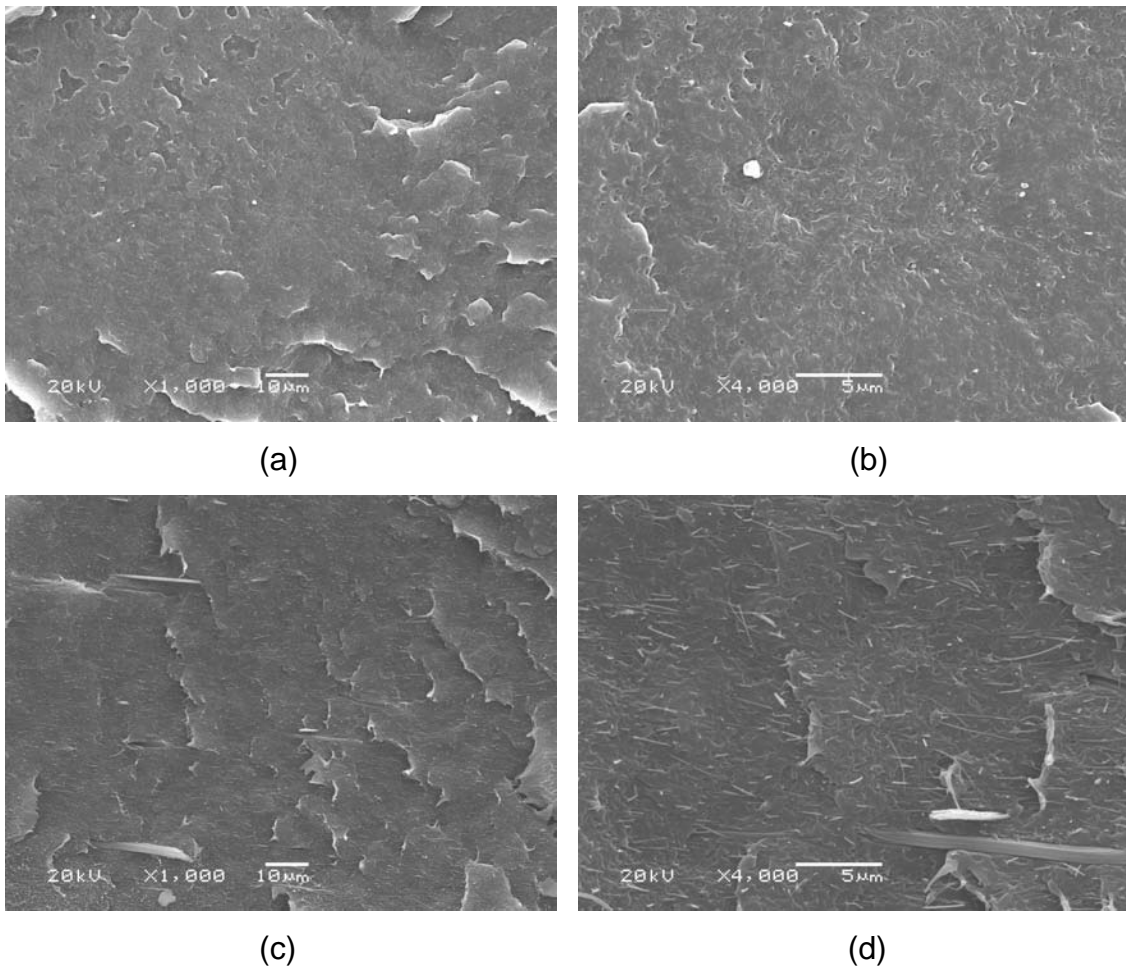


**Figura 69:** Micrografias para os compósitos de PEAD/crisotila modificada quimicamente com 1% (m/m) de octadeciltrimetoxissilano com (a) e (b) 0,1 % e (c) e (d) 5% de carga, nas ampliações de 1000 X e 4000 X, respectivamente.

Observando a Figura 69, pode-se constatar que a adição da crisotila modificada com octadeciltrimetoxissilano à matriz polimérica permite uma quebra mais homogênea da matriz. Neste caso também se observa o comportamento dos compósitos anteriores, ou seja, em baixos percentuais de

carga torna-se difícil a visualização das fibras e em percentuais mais altos esta visualização é bem mais fácil. As fibras parecem estar bem recobertas pela matriz polimérica, além de aparecerem fibras de diversos diâmetros.

Na Figura 70 podem ser vistas as micrografias dos compósitos PEAD/crisotila modificada com 5% (m/m) de octadeciltrimetoxisilano com 0,1 % e 5 % de carga, nas ampliações de 1000 X e 4000 X.

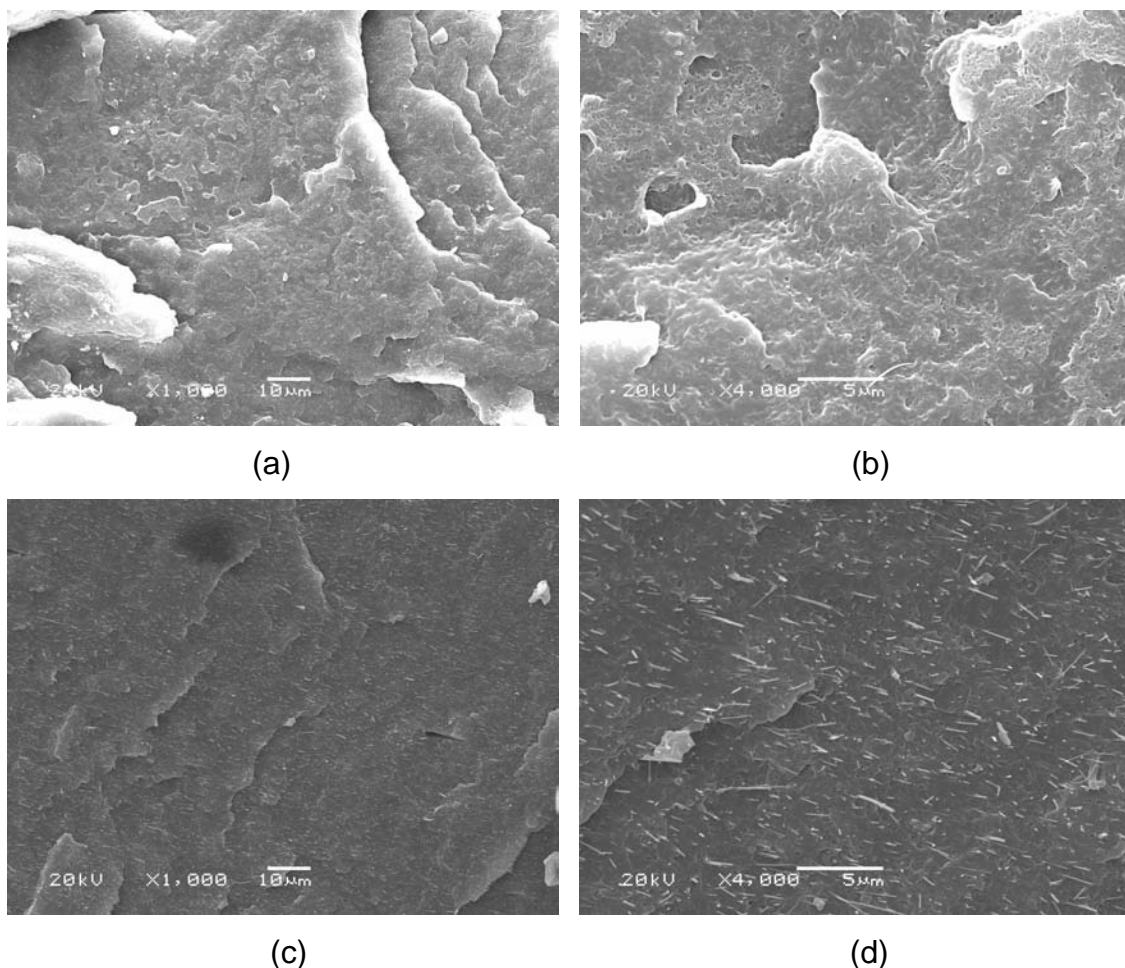


**Figura 70:** Micrografias para os compósitos de PEAD/crisotila modificada quimicamente com 5% (m/m) de octadeciltrimetoxisilano com (a) e (b) 0,1 % e (c) e (d) 5% de carga, nas ampliações de 1000 X e 4000 X, respectivamente.

No conjunto acima continua a se notar o mesmo padrão de comportamento, somente se visualizando a carga em percentuais mais elevados de fibra dispersos na matriz polimérica.



Na Figura 71 podem ser vistas as micrografias dos compósitos PEAD/crisotila modificada com 10% (m/m) de octadeciltrimetoxisilano, com 0,1 % e 5 % de carga nas ampliações de 1000 X e 4000 X.



**Figura 71:** Micrografias para os compósitos de PEAD/crisotila modificada quimicamente com 10% (m/m) de octadeciltrimetoxisilano com (a) e (b) 0,1 % e (c) e (d) 5% de carga, nas ampliações de 1000 X e 4000 X, respectivamente.

Na Figura 71 pode-se observar uma mudança na superfície de observação do compósito, quando é adicionado um baixo percentual de carga à matriz, esta mantém o aspecto que lembra o do polímero puro, ou seja, uma superfície mais irregular com um relevo mais pronunciado. Quando se observam as micrografias com o percentual de carga mais elevado volta o comportamento observado no caso da adição de 1 e 5 % de octadeciltrimetoxisilano às fibras, uma superfície homogênea<sup>(119)</sup> com as fibras distribuídas uniformemente nela. Também se pode observar um bom recobrimento das fibras pela matriz<sup>(120)</sup>.

## 6. CONCLUSÕES

---

É possível adicionar crisotila pura e crisotila modificada com octiltriétoxissilano e octadeciltrimetoxissilano, em diversas proporções em uma matriz de PEAD, sem prejuízo nas propriedades dos compósitos em comparação ao PEAD puro, com exceção do alongamento na ruptura.

O torque dos compósitos estudados aumenta com o percentual de carga. Para pequenas quantidades de carga adicionada, a variação é menor, mas quando se analisam compósitos com maiores concentrações de carga (acima de 1%), é possível observar um maior incremento. Por outro lado, não é possível afirmar que o torque aumenta com a quantidade de organossilano incorporado a crisotila.

A adição de crisotila não modificada ao PEAD produz uma perda na capacidade de deformação do compósito proporcional à quantidade de crisotila presente. As propriedades de tensão *versus* deformação não apresentam variações significativas dos seus valores, com o aumento da quantidade de fibra, exceto alongamento na ruptura.

Através da funcionalização da fibra com 1% (m/m) de octiltriétoxissilano, e adição desta ao PEAD, se obtém uma melhora contínua na tensão no ponto de ruptura, tensão no ponto de escoamento e módulo. O efeito mais evidente é observado na concentração de 5 e 10% de organossilano incorporado à crisotila. Já para o alongamento na ruptura se observa uma drástica redução nos seus valores; o que é esperado que ocorra quando fibras são adicionadas em matrizes poliméricas. Neste grupo de compósitos, o que apresenta os melhores resultados é com 5% de crisotila modificada com 5% de octiltriétoxissilano, o qual apresenta os melhores resultados das propriedades de tensão no ponto de ruptura, tensão de escoamento e módulo de Young.

Para os compósitos utilizando crisotila modificada com octadeciltrimetoxissilano, os melhores resultados são obtidos com a crisotila modificada com 1% (m/m) de organossilano. Pode ser observado para este grupo de compósitos um incremento nas propriedades de tensão no ponto de ruptura e módulo de Young. Já para a tensão de escoamento, a adição desta

carga não causa nenhum efeito significativo. Para os compósitos com crisotila modificada com 5% (m/m) de octadeciltrimetoxisilano, é possível ver que as propriedades avaliadas, a exceção do alongamento na ruptura, não apresentam uma variação significativa quando comparados ao PEAD puro. Já para os compósitos com 10% (m/m) deste organossilano é observado pouca variação da tensão no ponto de ruptura, enquanto que para os resultados de tensão no escoamento ocorre uma queda nos valores desta propriedade quando comparados ao polímero puro e os respectivos compósitos que contém crisotila não modificada. O alongamento na ruptura sofre uma queda desta propriedade conforme se aumenta o percentual de crisotila modificada no compósito. O módulo de Young é maior que o do próprio polímero, mas ainda assim, menor em relação aos compósitos com 1% (m/m) de octadeciltrimetoxisilano. Deste grupo, o compósito que apresentou as melhores propriedades foi com 2% de crisotila modificada com 1% (m/m) de octadeciltrimetoxisilano.

A partir da análise das propriedades dinâmico-mecânicas, pode ser observado que a adição de crisotila modificada com octiltriétoxissilano provoca o aumento do módulo de armazenamento, independente do percentual de crisotila utilizado no compósito. Exceto para o compósito com 0,5% de crisotila modificada com 10% (m/m) deste organossilano que apresenta uma perda desta propriedade. O módulo de perda ( $E''$ ) dos compósitos aumenta quando se adicionam fibras de crisotila nos mesmos, independente do teor de fibra adicionado. As curvas de  $\tan \delta$  apresentadas mostram uma similaridade entre elas, onde apenas transições relativas ao PEAD foram observadas.

Os compósitos com crisotila modificada com octadeciltrimetoxisilano mostram uma melhora no módulo elástico em relação ao PEAD puro, mas menos acentuado quanto o observado para os compósitos com 1% (m/m) de octiltriétoxissilano.

Em relação ao módulo de perda, as duas temperaturas de transição dos compósitos avaliados diminuem em relação ao PEAD puro (diminuição em torno de 5°C). Já o módulo de perda correspondente à primeira transição é melhor para todos os compósitos analisados, e para a segunda transição, o módulo não tem uma tendência fixa, variando em torno do valor obtido ao polímero.

Em relação às curvas de  $\text{Tan } \delta$ , todos os compósitos apresentam uma similaridade. Os mesmos apresentam curvas quase sobrepostas a do PEAD puro. Isto demonstra uma boa interação da crisotila modificada quimicamente com octadeciltrimetoxisilano com a matriz polimérica.

As temperaturas de fusão e a de cristalização dos compósitos com crisotila modificada com octiltriétoxissilano e octadeciltrimetoxissilano são pouco alteradas em relação ao PEAD, ficando os valores em torno de  $130^{\circ}\text{C}$ . A cristalinidade do PEAD é mais afetada com a adição de crisotila funcionalizada. Os valores desta diminuem quando comparados ao polímero puro. Nos compósitos com adição de octadeciltrimetoxissilano é onde aparece a maior redução da cristalinidade.

A partir dos termogramas da crisotila pura, crisotila modificada com 10 % de octiltriétoxissilano e com 10 % de octadeciltrimetoxissilano, pode se constatar que a crisotila se decompõe em várias etapas durante o aquecimento. Com a adição dos organossilanos a crisotila, aparece mais uma decomposição, em aproximadamente  $515^{\circ}\text{C}$  (para o octiltriétoxissilano) e  $500^{\circ}\text{C}$  (octadeciltrimetoxissilano). Com a adição do organossilano com uma cadeia lateral maior, a decomposição ficou ainda mais evidente.

A adição de crisotila ao PEAD mostra algumas variações nas micrografias obtidas para estes compósitos. A carga está bem dispersa na matriz, apesar de não ser miscível nesta, além do que a carga parece não estar aderida à matriz, pois não há um recobrimento da carga pela matriz polimérica.

A adição de 1, 5 e 10% (m/m) de octiltriétoxissilano e octadeciltrimetoxissilano à crisotila não altera o diâmetro das fibras e não ocorre nenhuma mudança significativa de estrutura. Com a utilização da crisotila funcionalizada ao PEAD, ocorre uma mudança na superfície de fratura do compósito, que se torna mais lisa e com menos imperfeições. A carga está mais firmemente aderida à matriz polimérica, e esta característica pode ser responsável pelo aumento no módulo visto nas análises mecânicas e no DMA. A adição da crisotila modificada com octadeciltrimetoxissilano à matriz polimérica permite uma quebra mais homogênea da matriz e as fibras parecem estar bem recobertas pela matriz polimérica.

Os experimentos mostrados neste trabalho sugerem que os organossilanos incorporados à superfície da crisotila alteram as propriedades e

a cristalinidade do PEAD. Os resultados mostram que os dois organossilanos utilizados neste trabalho atuam de maneiras diferentes. O octiltriétoxissilano melhora a resistência mecânica do material no momento da solicitação de um esforço, enquanto que o octadeciltrimetoxissilano influencia mais na capacidade de deformação do compósito, melhorando esta propriedade.

A crisotila é um material promissor para ser utilizado como carga em polímeros e pode ser usada para preparação de compósitos com boas propriedades mecânicas.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- 1- Min Min, A.; Chuah, T. G.; Chantara, T. R.; *Materials and Design*, **2008**, 29, 992- 999.
- 2- Paul, D.R.; Newman S.; *Polymer Blends*; Academic Press: New York, 1978.
- 3- Olagoke, O. L.; Lloyd, M. R.; Montgomery, T. S., *Polymer-Polymer Miscibility* , Academic Press: New York, 1979.
- 4- Pukánszky, B.; *In Polypropylene: Structure, Blends and Composites*, Vol 3 (Karger-Kocsis, J; Ed.), Chapman and Hall: London, 1995.
- 5- Rothon, R.; *Particulate-Filled Polymer Composites*, Longman Scientific Technical Harlow, 1995.
- 6- Veenstra, H.; van Lent B.J.J.; Posthuma, de Boer A.; *Polymer*; **1999**; 40, 1119.
- 7- Ess, J. W.; Hornsby, P. R.; *Plastic, Rubber Compos. Process Appl.*, **1987**, 8, 147.
- 8- Tabor, D.; *Tribology in Particulate Technology* (Briscoe, B. J.; and Adams, M. J.; Eds), Adam Hilger, Bristol, 1987.
- 9- Pukánszky, B; Fekete, E.; *Mineral Fillers in Thermoplastics, Raw Materials and Compounding*, Vol 1 (Jnacar, J., Ed), Springer: Berlin, 1999.
- 10- Fu, Q.; Wang, G.; Shen, J.; *Journal Applied Polymer Science*, **1993**, 49, 673.
- 11- Li, D. M.; Zheng, W. G.; Qi, Z. N.; *Journal Material Science*, **1994**, 29, 3754.
- 12- Yao, F.; Wu, Q.; Lei, Y.; Xu, Y.; *Industrial Crops and Productions*, **2008**, 28, 63-72.
- 13- Martínez Hernández, A. L.; Velasco-Santos, C.; de-Icasa, M.; Castano, V. C.; *Composites: Part B*, **2007**, 38, 405-410.
- 14- Brydson, J. A.; *Plastics Materials* , 6 Ed, Butterworth-Heinemann: Boston, 1995.
- 15- Informativo Ipiranga Petroquímica.
- 16- Informativo Braskem.
- 17- Odian, G.; *Principles of Polymerization*, John Wiley & Sons Inc: New York, 1991.

- 18- Kaminsky, W.; *New Polymers by Metallocene Catalysis. Macromolecular Chemistry and Physics*, **1996**, 197, 3907-3945.
- 19- Kaminsky, W. *Highly Active Metallocene Catalysts for Olefin Polymerization. Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions*, **1998**, 1413-1418.
- 20- Sinclair, W. E.; *Asbestos – Its Origin, production and Utilization*, Minig Publication LTD., London, 1959.
- 21- Site: [www.sama.com.br](http://www.sama.com.br).
- 22- Klein, C.; Hurlbut Jr., C.S.; *Manual of Mineralogy*, John-Wiley e Sons, New York, 1985.
- 23- Machado, F.B.; Moreira, C.A.; Zanardo, A.; Adre, A.C.; Godoy, A.M.; Ferreira, J.A. Galembeck, T.; Nardy, A.J.R.; Artur, A.C.; Oliveira, M.A.F. ; *Enciclopédia Multimídia de Minerais e Atlas de Rochas* (<http://www.re.unesp/museudpm>).
- 24- Ingrid, G.; Barbara, H.; Ingrid, H.; *Mater A*; **1998**, 63, 119.
- 25- Suquet, H.; *Clays Clay Miner.*; **1989**, 37(5), 439.
- 26- Neto, F. L.; Pardini, L.C.; *Compósitos Estruturais – Ciência e Tecnologia*; Ed. Edgard Blücher, São Paulo, 2006
- 27- Facca, A. G.; Kortschot, M. T.; Yan, N.; *Composites Science and Technology*, **2007**, 67, 2454-2466.
- 28- Herrera-Franco, P.; Valadez-Gonzales, A.; Cervantes-Uc, M.; *Composites: Part B*, **1997**, 28B, 331-343.
- 29- Young, R.J.; Lovell, P.; *An Introduction to Polymers*, 2 Ed., London: Chapman & Hall, 1991.
- 30- Rabello, M.; *Aditivacão de Polímeros*; Editora Artliber Ltda: São Paulo, 2000.
- 31- Santana, R.M.C.; Manrich, S.; *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 15 (3), 163-170, **2005**.
- 32- McCrone, W. C., Draftz, R. G. and Delly, J. G.; *Particle Atlas Two*, Ann Arbor Science Publishe Ann Arbor, Mich., 1973.
- 33- Li, Y.; Hu, C.; Yu, Y.; *Composites: Part A*, **2008**, 39, 570-578.
- 34- Valadez-Gonzales, A.; Cervantes-Uc, J.M.; Olayo,, R.; Herrera-Franco, P.J.; *Composites: Part B*, 30, 309-320, **1999**.
- 35- Abdelmouleh M.; Boufi, S.;Belgacem, M.N.;Duarte, A.P.; Ben Salah, A.; Gandini, A.; *International Journal Adhesion & Adhesives*, **2004**, 24, 43-54.

- 36- Colom, X.; Carrasco, F.; Pagès, P.; Canavate, J.; *Composites Science and Technology*, **2003**, 63, 161-169.
- 37- Allen, T.; *Particle Size Measurement*, Chapman and Hall, London, Eng., 1974, 93.
- 38- Irani, R. R., and Callis, C. F.; *Particle Size Measurement Interpretation and Application*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1963.
- 39- Gregg, G. J. and Sing, K. S. W.; *Adsorption, Surface Area, and Porosity*, Academy Press, New York, 1967
- 40- Brunauer, S., Emmett, P. H., and Teller, E.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1938**, 60, 309 .
- 41- Adamson, A. W.; *Physical Chemistry of Surfaces*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., New York. 1960.
- 42- Furnas, C. C, *Ind. Eng. Chem.*, **1931**, 23, 1052.
- 43- Silverstein, R.M.; Webster, F.X.; *Spectrometric Identification of Organic Compounds*; John Wiley & Sons, Inc.; Sixth Edition; 1998.
- 44- Cheng Ma, P.; Kim, J. K.; Tang, B. Z.; *Composites Science and Technology*, **2007**, 67, 2965-2972.
- 45- Tidjani A; *Polymer Degradation and Stability*, **2005**, 87(1), 43-49.
- 46- Koenig, K. M.; Sypkens, C. W.; *Wood and Wood Products*, **2002**, 5, 49-58.
- 47- Gordon, J. E.; *The New Science of Strong Materials*, 2 Ed., England, UK: Penguin, 1976.
- 48- O'Regan, D. F.; Akay, M.; Meenan, B.; *Composites Science and Technology*, **1999**, 59 (3), 419-427.
- 49- Fidelus, J. D.; Wiesel, E.; Gojny, F. H.; Schulte, K.; Wagner, H. D.; *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **2005**, 36 (11), 1555-1561.
- 50- Hameed, N.; Sreekumar, P. A.; Francis, B.; Yang, W.; Thomas, S.; *Composites: Part A*, **2007**, 38, 2422-2432.
- 51- Paepegem, W. V.; Baere, I. D.; Degrieck, J.; *Composites Science and Technology*, **2006**, 66 (10), 1465-1478.
- 52- Schobig, M.; Bierögel, C.; Grellmann, W.; Mecklenburg T.; *Polymer Testing*, **2008**, 27 (7), 893-900.
- 53- Laura, D. M.; Keskkula, H.; Barlow, J. W.; Paul, D. R.; *Polymer*, **2002**, 43 (17), 4673-4687.



- 54- Castellano, M.; Gandini, A.; Fabbri, P.; Belgacem, M.N.; *Journal of Colloid and Interface Science*, **2004**, 273,505-511.
- 55- Yang, H.; Xiao, Y.; Liu, K.; Yang, Y.;Feng, Q.; *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2007**, 301, 341-345.
- 56- Dodony, I.; Buseck, P.R.; *International Geology Review*, **2004**, 46, 307-327.
- 57- Levin, S. M.; Kann, P. E.; Lax, M. B.; *American Journal Ind Med*; **2000**, 37, 6-22.
- 58- Riganti, C.; Aldieri, E.; Bergandi, I.; Tomatis, M.; Fenoglio, I.; Costamagna, C.; Fubini, B.; Bosia, A.; Ghigo, D.; *Toxicology and Applied Pharmacology*; **2003**, 193, 106-115.
- 59- Gualtieri, A. F.; Tartaglia, , A.; *Journal of the European Ceramic Society*, **2000**, 20 1409-1418.
- 60- Leonelli, C.; Veronesi, D.N.; Boccaccini, M.R.; Rivasi, M.R.; Barbieri, L.; Andreola, F.; Lancellotti, I.; Rabitti, D.; Pellacani, G.C.; *Journal of Hazardous Materials*, **2006**, B135, 149-155.
- 61- Girodo, A. C.; Paixão, J. E.; *Perfil Analítico do Amianto*, DNPM, Rio de Janeiro, 1973
- 62- Whittaker, E. J. W.; Wicks, F. J.; *The American Mineralogist*, **1970**, 55, 1025-1047.
- 63- Mao, R.L. V.; Levesque, P.; *Journal Chem*; **1985**, 63, 3464.
- 64- Mao, R.L. V.; Kipkemboi, P.; Levesque, P.; *Zeolites*; **1989**, 9, 405.
- 65- Mendelovici, E.; Frost, R. L.; *Journal Colloid Interface Science*; **2001**, 238, 273-278.
- 66- Site : [www.pcserver.iqm.unicamp.br](http://www.pcserver.iqm.unicamp.br).
- 67- Departamento Nacional de produção Mineral: [www.dnpm.gov.br](http://www.dnpm.gov.br).
- 68- D.O.U. - Diário Oficial da União; Poder Executivo.
- 69- Mark, H. F.; Bikales, N. M.; Overberger, C. G.; Menges, G.; *Encyclopedia of Polym. Sci. And Engineering*, 2<sup>a</sup> ed, Jonh Wiley & Sons: New York, 1986.
- 70- Billmeyer, F. W. J. – *Textbook of Polymer Science* – Wiley-Interscience: USA 1984.
- 71- Guitian, R.; *Plástico Moderno*; p. 45, 1995.
- 72- Miles, D.C., Briston, J.H.; *Polymer Technology*; Temple Press Book; London; 1965.

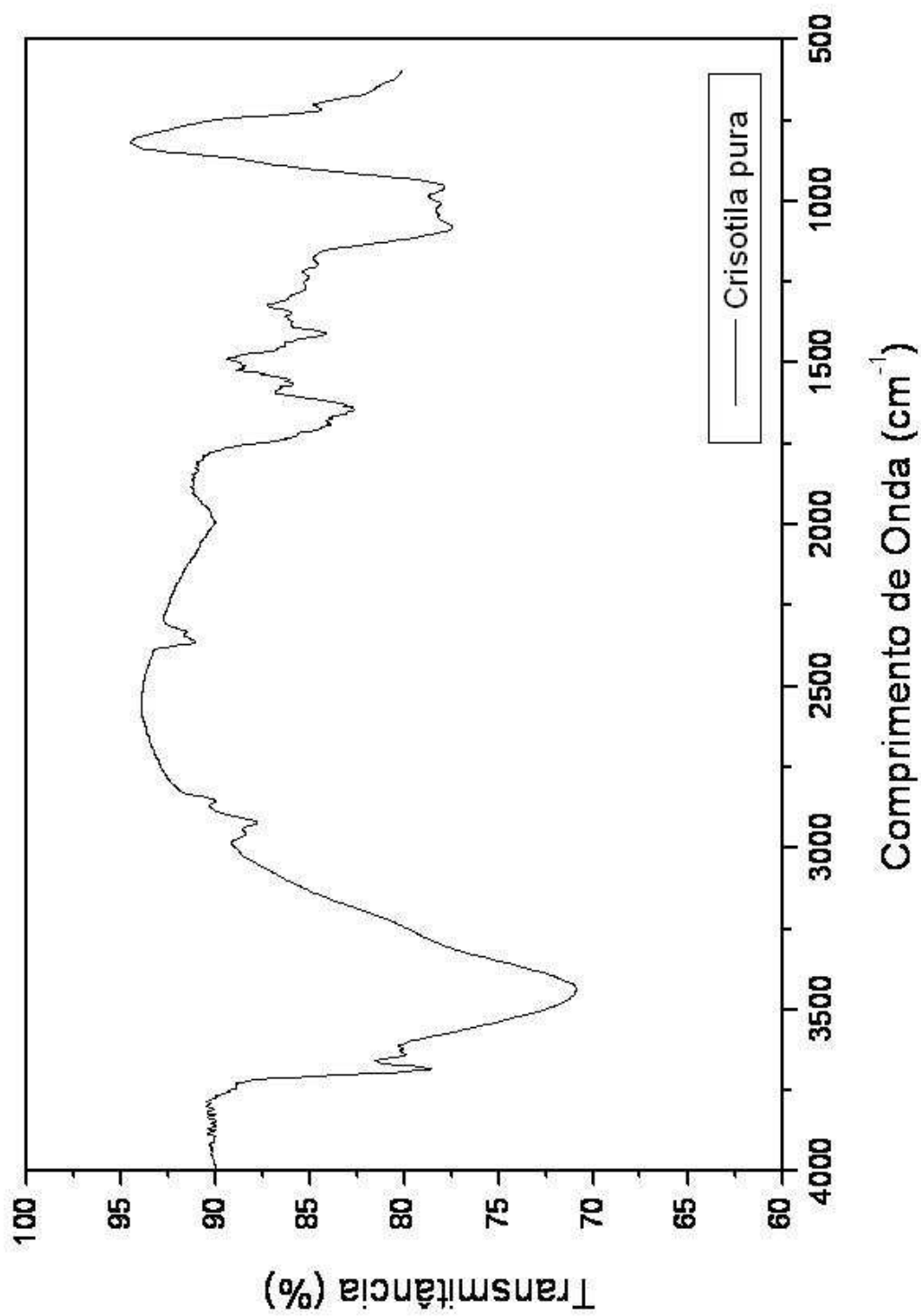
- 73- Mark, H. M.; Bikales, N. M.; Encyclopedia of Polymers Science and Engineering; John-Wiley e Sons; New York, volume 6, 1986.
- 74- Norma ASTM D-1238.
- 75- Norma ASTM D-1505.
- 76- Cullity, B. D.; Elements of X-Ray Diffraction; Addison-Wesley Publishing Company, Inc.; Second Edition, London, 1978.
- 77- *Simultaneous Thermal Analysis STA 409 C, Instruction Manual* - Netzsch, Selb Germany..
- 78- XVII Seminário “Aplicação da Técnica de Análise Térmica voltada para Institutos Acadêmicos e Indústria” - Netzsch CD - ROM, 04 de Outubro de 2002, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
- 79- Bicerano, J.; *Prediction of Polymer Properties*; 2<sup>a</sup> Ed, Marcel Dekker Inc: New York, 1996.
- 80- Nicholson, J. W.; *The Chemistry of Polymer*, The Royal Society Chemistry: Cambridge, 1991.
- 81- Lucas, E. F.; Soares, B.G.; Monteiro, E.; *Caracterização de Polímeros*; Editora E-papers: Rio de Janeiro, 2001.
- 82- Bradbury, S.; *An introduction to the optical microscopy*, Microscopy Handbook Series, Oxford Science Publications, 1984.
- 83- Bozzola, J. J.; Russel, D. L., *Electron microscopy*, 2<sup>o</sup>Ed, Jones and Bartlett Publishers, Boston, 1992.
- 84- Pluta, M.; *Advanced light microscopy*, vol1, Elsevier, 1998.
- 85- Michler, G.H.; *Applied Spectroscopy Review*, **1993**, 28(4).
- 86- Catalogo Joint Comittee on Powder Diffraction Standards (JCPDS); JCPDS Diffraction Data Card, ficha nº 020094.
- 87- Viti, C.; Mellini, M.; *Eur. J. Mineral*; **1997**, **9**, 585–596.
- 88- Smith, B.; *Infrared Spectral Interpretation – A systematic Approach*; CRC Press; 1999.
- 89- Mohanty, S.; Verma, S. K.; Nayak, S. K.; *Composites Science and Technology*, **2006**, 66, 538-547.
- 90- Allen, N. S.; Edge, M. S.; Rodrigues, M.; Liauw, C. M.; Fontan, E.; *Polymer Degradation Stability*, **2000**, 68, 363-369.
- 91- Gualtieri, A. F.; Gualtieri, M. L.; Tonelli, M.; *Journal of Hazardous Materials*, **2008**, 156, 260-266

- 92- Crespim, H.; Azevedo, M. F. P.; David, L. H.; Cassu, S. N.; Lourenço, V. L.; *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **2007**, 17 (3), 228-233.
- 93- Gualtieri, A. F.; Cavenati, C.; Zanatto, I.; Meloni, M.; Elmi, G.; Gualtieri, M. L.; *Journal of Hazardous Materials*, **2008**, 152, 563-570
- 94- Rana A.K.; Mandal A.; Bandyopadhyay, S. ; *Composites Science and Technology*, **2003**; 63, 801–806.
- 95- Tselios, C.; Bikiaris, D.; Savidis, P.; Panayiotou, C.; Larena, A.; *Journal of Materials Science*, **1999**, 34 (2), 385-394.
- 96- Facca, A.G.; Kortschot, M.T.; Yan, N., *Composites Science and Technology*, **2007**, 67, 2454-2466
- 97- Choudhury, A.; *Materials Science and Engineering A*, **2008**, 491, 492-500.
- 98- Kanagaraj, S.; Varanda, F.R.; Zhil'tsova, T. V.; Oliveira, M. S. A.; Simões, J. A. O.; *Composites Science and Technology*, **2007**, 67, 3071-3077.
- 99- Singh, B.; Gupta, M.; Verma, A.; *Polymer Composite*, **1996**, 17, 910-918
- 100- Gassan, J.; Bledzki, A. K.; *Polymer Composite*, 1997, 18, 179-184
- 101- Ishida, H.; Suzuki, Y.; *Composite Interface*, **1986**, 317-327
- 102- Abdelmouleh M.; Boufi, S.; Belgacem, M.N.; Dufresne, A.; *Composites Science and Technology*, **2007**, 67, 1627-1639.
- 103- Herrera –Franco, P.J.; Valadez-González, A.; *Composites: Part B*, **2005**, 36, 597-608.
- 104- Xu, Y.; Chung; D. D. L.; *Carbon*, **2001**, 39(13), 1995-2001
- 105- Yang, S.; Taha-Tijerina, J.; Serrato-Diaz, V.; Hernandez, K.; Lozano, K.; *Composites: Part B*, **2007**, 38 (2), 228–235.
- 106- Shaffer M. S. P., Windle A. H.; *Adv Mater*, **1999**, 11(11), 937-941.
- 107- Yuan, L.; Ma, X.; Liang, Z.; yan, H., *Composites Science and Technology*, **2007**, 67, 2311-2322.
- 108- Ray, D.; Sarkar, BV. K.; Das, S.; Rana, A. K.; *Composites Science and Technology*, **2002**, 62, 911-917.
- 109- Rana, A. K.; Mitra, B. C.; Banerjee, A. N.; *Journal Applied Polymer Science*, **1997**, 71, 531-530.
- 110- Goertzen, W. K.; Kessler, M. R.; *Composites: Part A*, **2008**, 39, 761-768.
- 111- 107- Ghosh, P.; bose, N. R.; Mitra, B. C.; Das, S.; *Journal Applied Polymer Science*, **1997**, 62, 2467-2472.

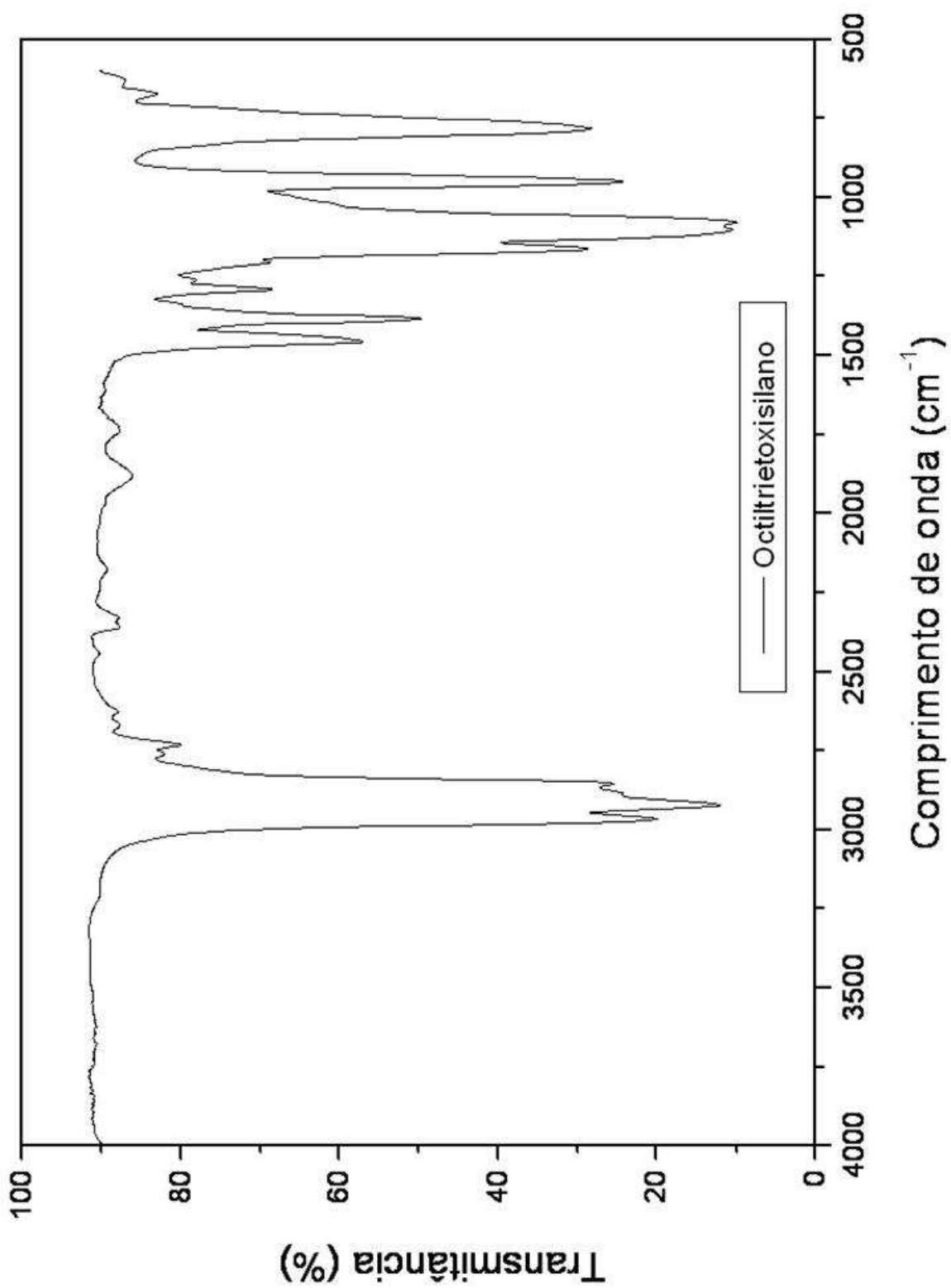
- 112- Yang, S.; Castilleja, J. R.; Barrera, E. V.; Lozano, K.; *Polymer Degradation and Stability*, **2004**, 83 (3), 383-388.
- 114- Varughese, K. T.; Oommen, Z.; Potschke, P.; Thomas, S.; *Journal Applied Polymer Science*, **2003**, 87, 2083-2099.
- 115- Balzer, P. S.; Vicente, L. L.; Briesemeister, R.; Becker, D.; Soldi, V.; Rodolfo Jr., A.; Feltran, M. B.; *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **2007**, 17 (1), 1-4.
- 116- Mandelkern, L.; Glotin, M.; Benson, R. A.; *Macromolecules*, **1981**, 14, 22-34.
- 117- Incardona, S.; Migliaresi, C.; Wagner, D.; Gilbert, A.; Marom, G.; *Composites Science and Technology*, **1993**, 47, 43-50.
- 118- Gonon, L.; Momtz, A.; Hoyweghen, D. V.; Charbert, B.; Gérard, J. F.; Gaertner, R.; *Journal Applied Polymer Science*, **1994**, 53, 225-237.
- 119- Torres, F. G.; Cubillas, M. L.; *Polymer Testing*, **2005**, 24, 694-698.
- 120- Li, Y.; Mai, Y. W.; *Journal Adhesion*, **2006**, 82, 527-54.

## 8. ANEXOS

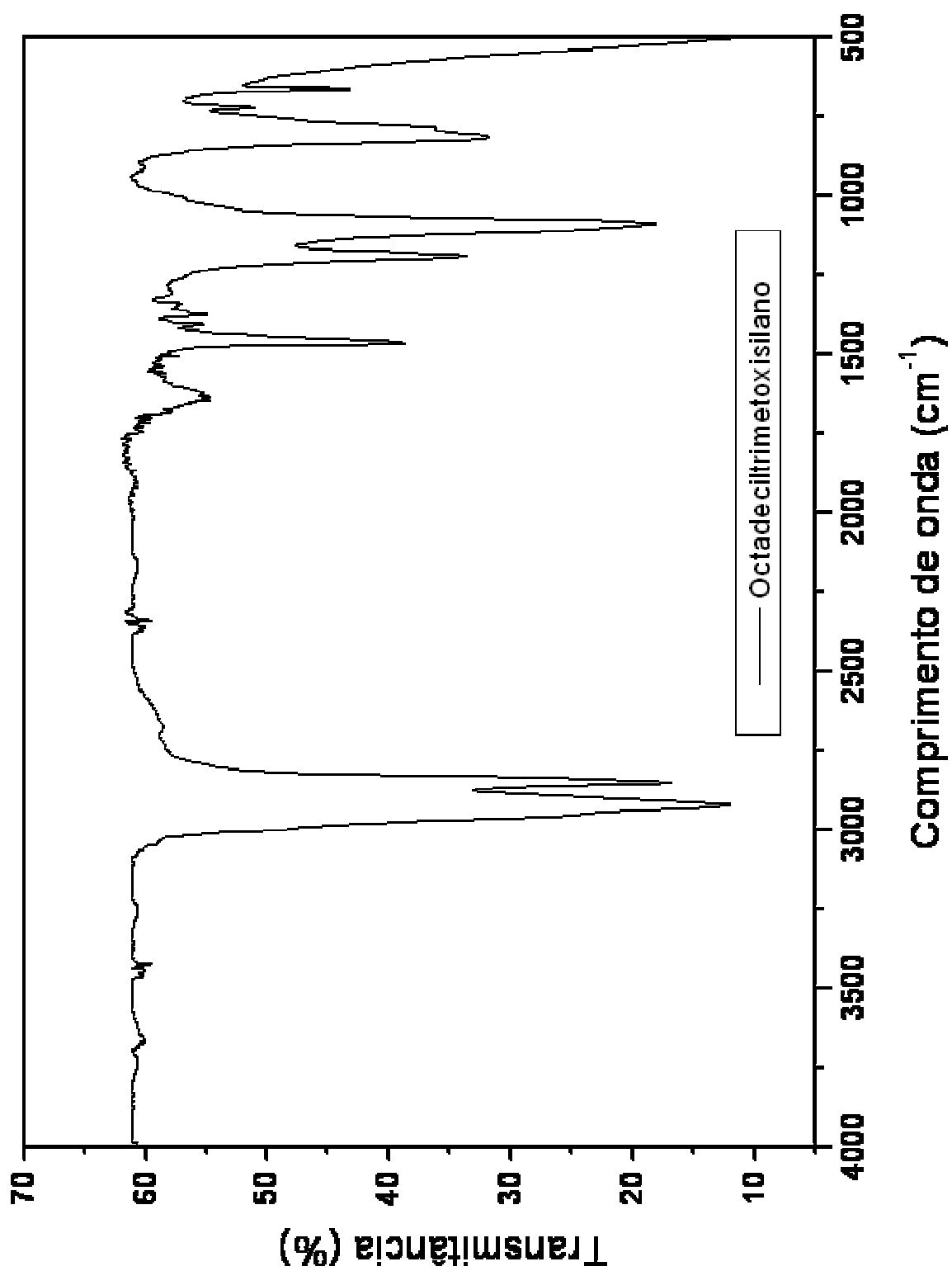
---



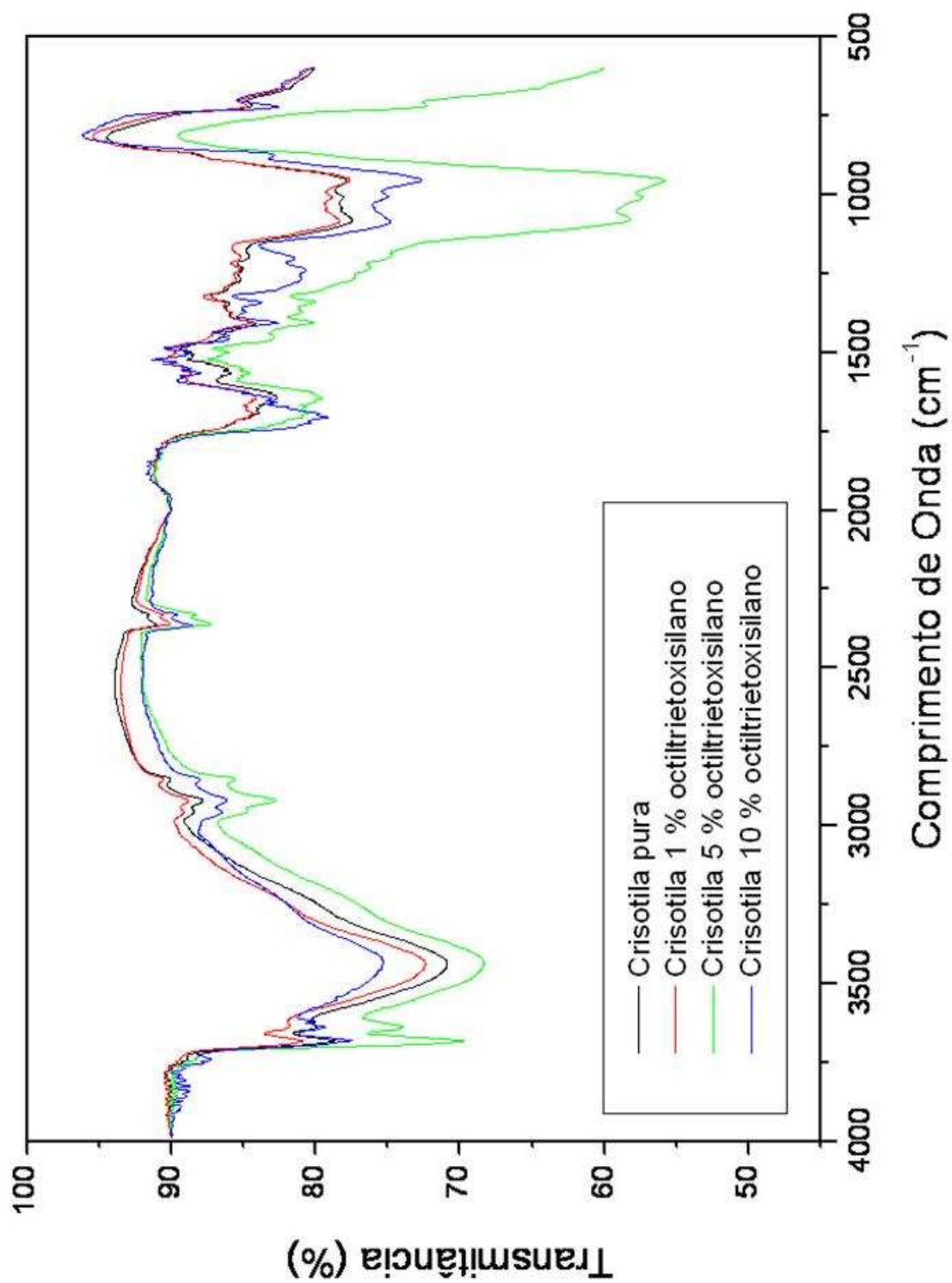
Anexo 1: Espectro no infravermelho da crisotila pura.



Anexo 2: Espectro no infravermelho do octiltriétoxisilano.

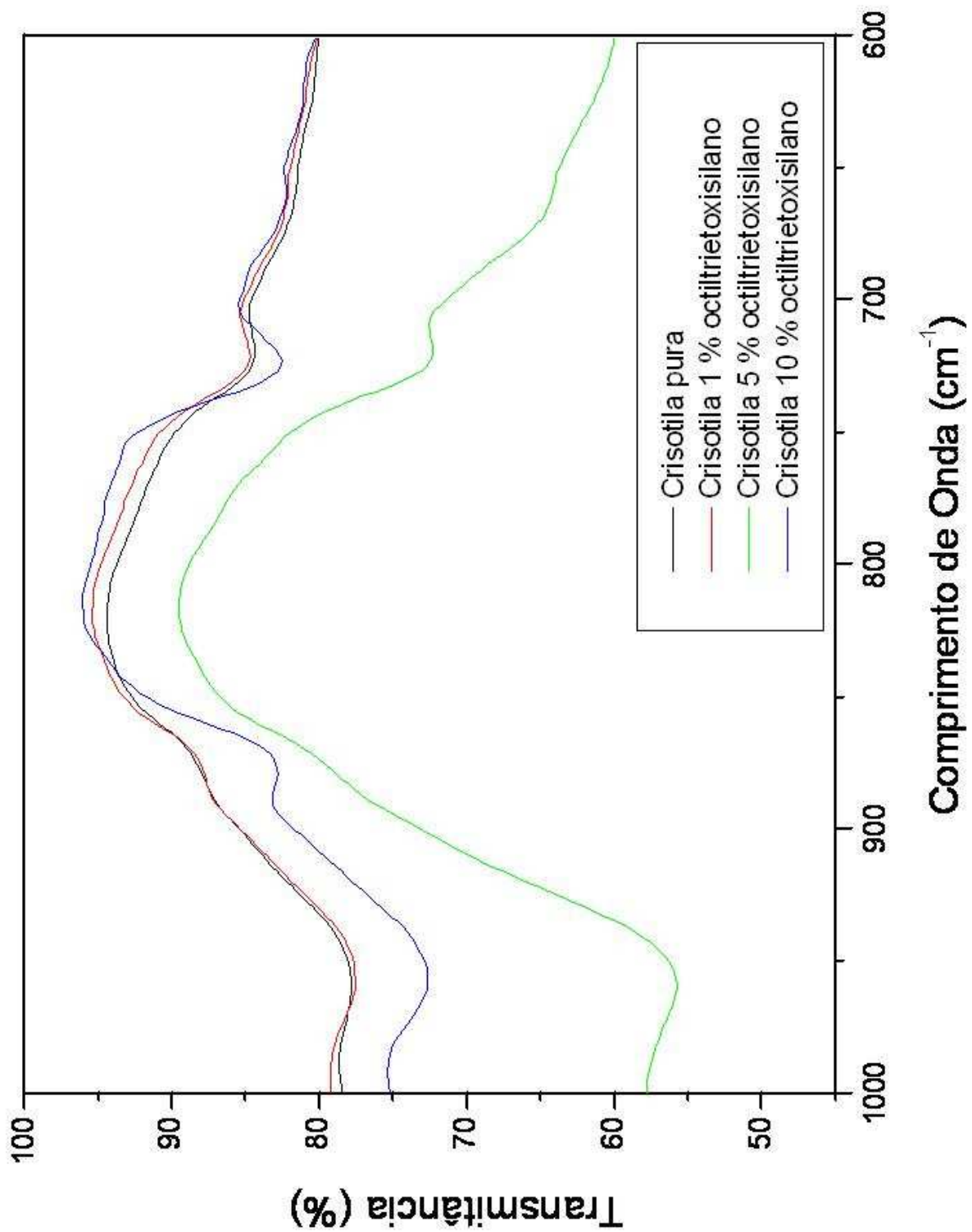


Anexo 3: Espectro no infravermelho do octadeciltrimetoxisilano.

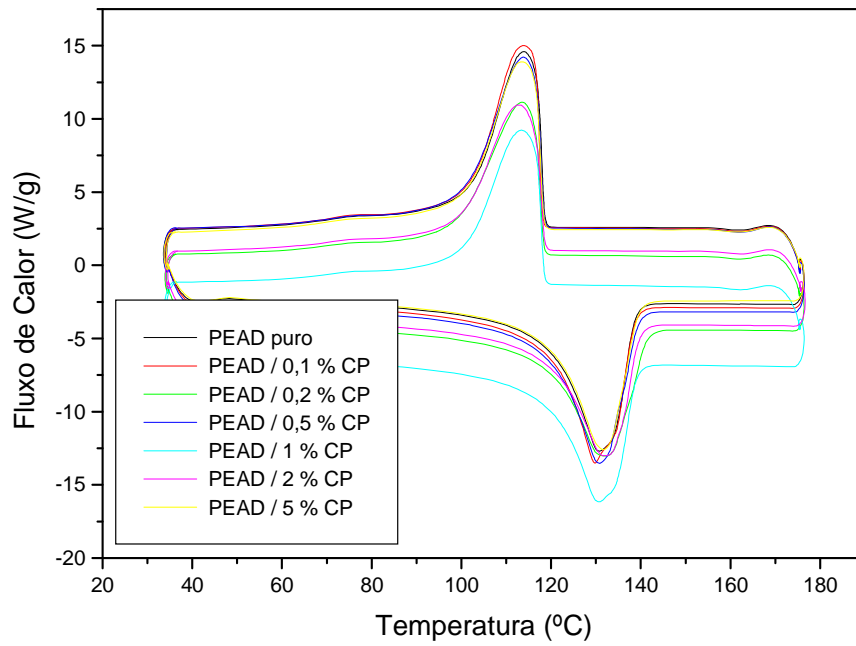


**Anexo 4:** Espectro no infravermelho da Crisotila pura e modificada com 1, 5 e 10% (m/m) de octiltrietoxisilano.

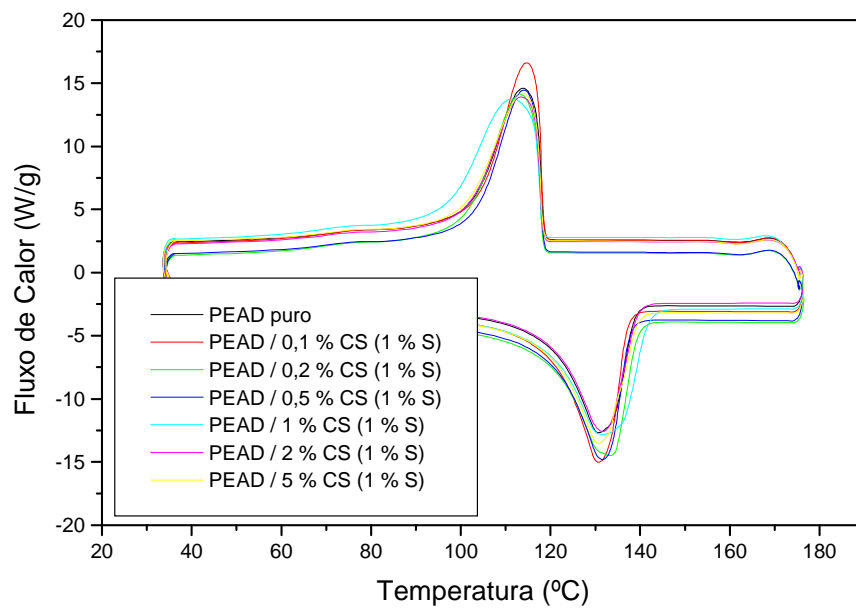




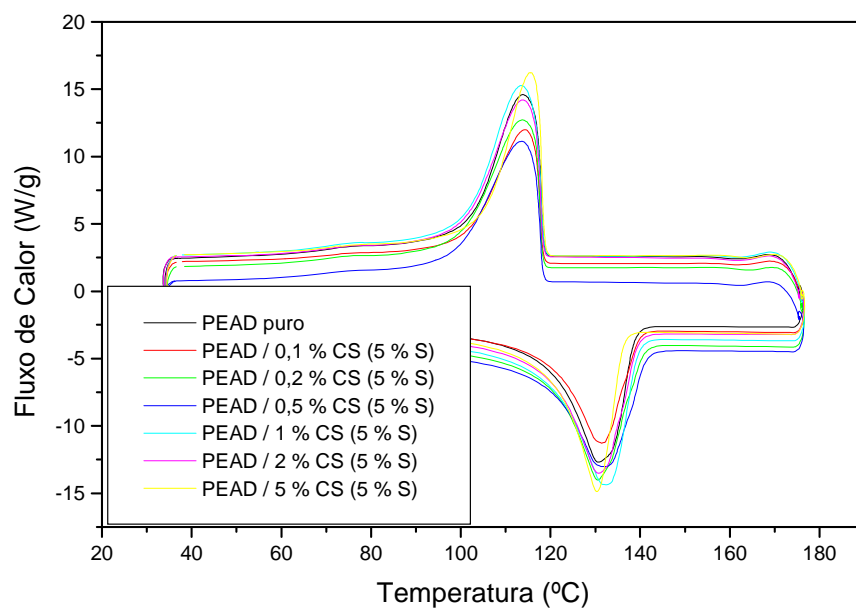
**Anexo 5:** Ampliação da região de 1500 a 2000  $\text{cm}^{-1}$  do espectro no infravermelho da crisotila pura e modificada com 1, 5 e 10% (m/m) de octiltriétoxissilano.



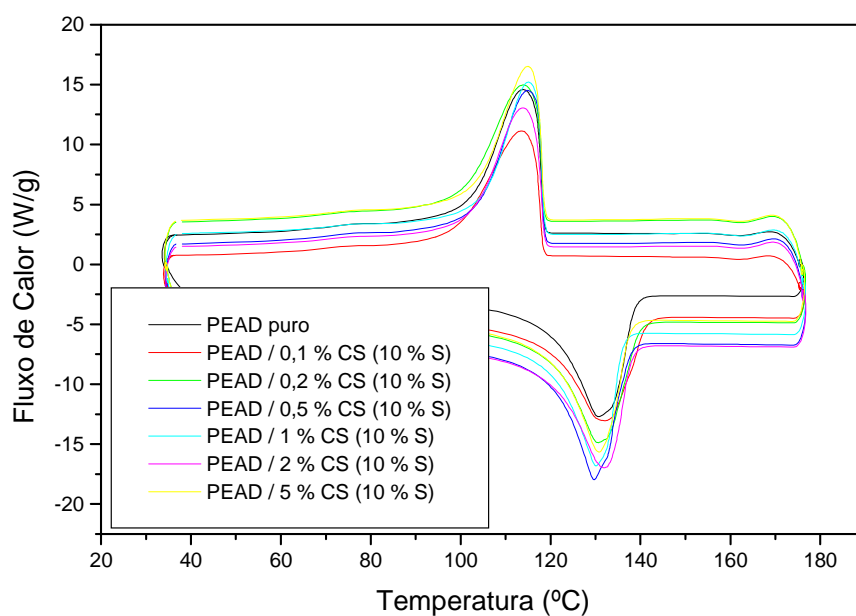
**Anexo 6:** Termograma para o PEAD puro e PEAD/Crisotila não modificada quimicamente.



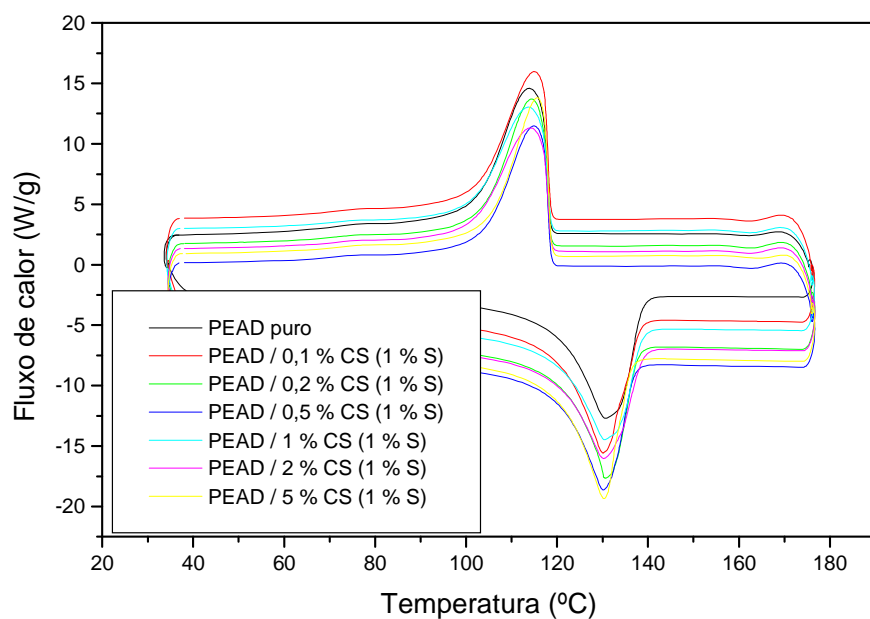
**Anexo 7:** Termograma para o PEAD puro e PEAD/Crisotila modificada quimicamente com 1% (m/m) de octiltrietoxissilano.



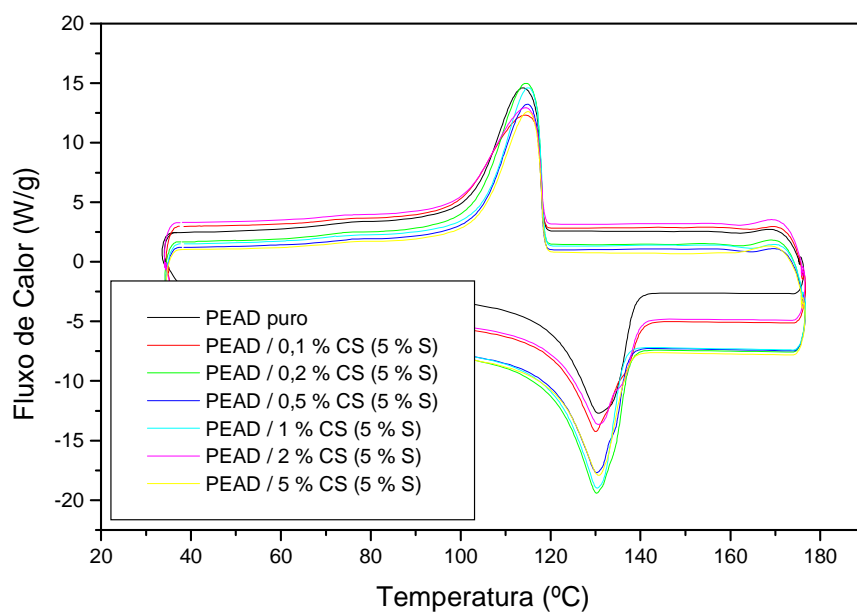
**Anexo 8:** Termograma para o PEAD puro e PEAD/Crisotila modificada quimicamente com 5% (m/m) de octiltriethoxissilano.



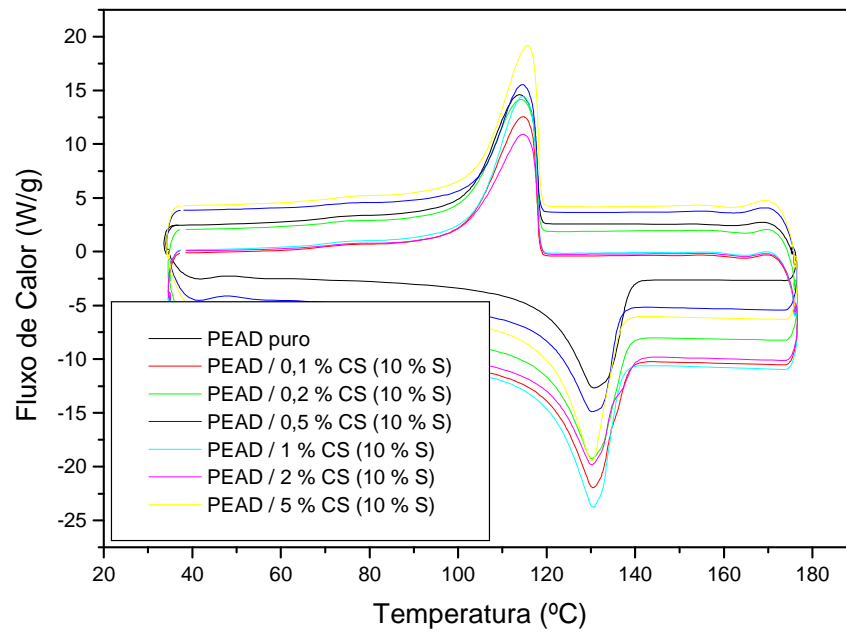
**Anexo 9:** Termograma para o PEAD puro e PEAD/Crisotila modificada quimicamente com 10% (m/m) de octiltriethoxissilano.



**Anexo 10:** Termograma para o PEAD puro e PEAD/Crisotila modificada quimicamente com 1% (m/m) de octadeciltrimetoxisilano.



**Anexo 11:** Termograma para o PEAD puro e PEAD/Crisotila modificada quimicamente com 5% (m/m) de octadeciltrimetoxisilano.



**Anexo 12:** Termograma para o PEAD puro e PEAD/Crisotila modificada quimicamente com 10% (m/m) de octadeciltrimetoxissilano.