

**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
CURSO DE MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**EFEITO NUCLEANTE DE CARGAS MINERAIS NA  
CRISTALIZAÇÃO DINÂMICA DO POLIPROPILENO ISOTÁTICO**

**CARMEM CÉLIA FRANCISCO DO NASCIMENTO**

**CAMPINA GRANDE - PB**

**MAIO/1997**

**CARMEM CÉLIA FRANCISCO DO NASCIMENTO**

**EFEITO NUCLEANTE DE CARGAS MINERAIS NA  
CRISTALIZAÇÃO DINÂMICA DO POLIPROPILENO ISOTÁTICO**

788 788

Dissertação apresentada ao Curso de  
Mestrado em Engenharia Química da  
Universidade Federal da Paraíba, em  
cumprimento às exigências para  
obtenção do Grau de Mestre.

Área de Concentração : Tecnologia  
de Materiais Não Metálicos

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Laura  
Hecker de Carvalho  
UFPB/CCT/DEMa

Campina Grande - PB

MAIO/1997



N244e Nascimento, Carmem Celia Francisco do.  
Efeito nucleante de cargas minerais na cristalização  
dinâmica do polipropileno isotático / Carmem Celia  
Francisco do Nascimento. - Campina Grande, 1997.  
142 f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química).  
Universidade Federal da Paraíba, Centro de Ciências e  
Tecnologia.

1. Materiais não metálicos. 2. Cargas minerais. 3.  
Polipropileno isotático. I. Carvalho, Laura Hecker, Profa.  
Dra. II. Universidade Federal da Paraíba, Campina Grande  
(PB) III. Título

CDU 620.18(043)

DISSERTAÇÃO APROVADA EM .....09.1.05...../1997



---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Laura Hecker de Carvalho

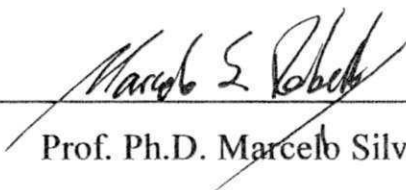
Orientadora



---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Meiry Glauca Freire Rodrigues

Examinadora



---

Prof. Ph.D. Marcelo Silveira Rabello

Examinador

Campina Grande - Paraíba

MAIO/1997



## **DEDICATÓRIA**

**A meus pais Abel e Maria Lucinete**

## AGRADECIMENTOS

A Deus, por me iluminar durante todo o desenvolvimento do meu curso de mestrado e em toda minha vida.

À orientadora, Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Laura Hecker de Carvalho, pelas críticas construtivas, sugestões e atenção dispensada ao nosso trabalho.

À Prof<sup>a</sup>. M. Sc. Suédina Maria de Lima Silva Ramos, pelos ensinamentos transmitidos e fornecimento de parte do material bibliográfico.

À coordenação de Pós-Graduação em Engenharia Química na pessoa do Prof. Ph. D. Kepler Borges França, pelo apoio concedido, e as secretárias Maria José Bezerra Cavalcante e Maricé Pereira da Silva, pela colaboração concedida.

Ao Centro Federal de Educação Tecnológica do Maranhão na pessoa do Diretor Geral Domerval Moreno Filho e ao Chefe do Departamento de Metal-Mecânica pela liberação concedida para o desenvolvimento deste trabalho. Ao Prof. Maia, lotado no Departamento de Metal-Mecânica, pela ajuda prestada para realização dos ensaios de Microscopia.

Ao Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa/UFPB/CCT) pela utilização do equipamento de calorimetria exploratória diferencial (DSC).

A Polibrasil S/A - Indústria e Comércio de Materiais Plásticos, pela concessão do Talco esteamínico 00S.

A CAPES, pelo auxílio financeiro concedido.

Aos meus irmãos Solange e Abelzinho, sempre presentes nos momentos difíceis.

À Jomar Sales Vasconcelos, pela cooperação prestada para a realização deste trabalho.

À Delba, Cláudia, Lili e Paulo, amigos que me ajudaram na difícil caminhada deste curso, incentivando a realização desta tarefa.

A todos que de certa forma contribuíram direta ou indiretamente para a execução deste trabalho.

## RESUMO

O uso de agentes nucleantes orgânicos e inorgânicos em termoplásticos semi-cristalinos é de interesse industrial. A utilização de cargas minerais como agentes nucleantes inorgânicos para o polipropileno têm sido bastante estudada, mesmo sendo estes agentes menos eficientes do que os agentes nucleantes orgânicos. A adição de cargas minerais à polímeros provoca melhoras nas suas propriedades físicas e mecânicas, diminui os custos, além de aumentar  $T_m$  (temperatura de fusão),  $T_c$  (temperatura de cristalização) e  $G_c$  (grau de cristalinidade) dos polímeros semi-cristalinos.

Neste trabalho a eficiência de cargas minerais convencionais (talco e carbonato de cálcio) e não convencionais (atapulgita e bentonita), como agentes nucleantes ao PP isotático foi obtida usando a escala de eficiência proposta por Fillon et al. (1993), sendo analisada por calorimetria exploratória diferencial (DSC). Os resultados mostraram que o talco e atapulgita exibiram a maior eficiência nucleante (61,22 % a 2 % de atapulgita e 41,59 a 5 % de talco) dentre as cargas minerais estudadas.

O método de Ozawa foi utilizado na análise da cinética de cristalização não-isotérmica do PP nucleado por atapulgita e por talco. Neste estudo, foram utilizadas três concentrações de carga (1, 2 e 5 % em peso) e três taxas de resfriamento (2, 5 e 10 °C/min). Ficou evidenciado que o expoente "n" de Ozawa aumentou com a  $T_c$ , assumindo valores que variaram de 0,3 a 3,8, indicando a formação der morfologias que variaram de fibrilar a esferulíticas.

## ABSTRACT

There is considerable interest on the use of organic as well as inorganic nucleating agents for semi-crystalline thermoplastics. The use of mineral fillers as inorganic nucleating agents has been largely studied, even though these agents are not quite as efficient as the organic ones. The addition of mineral fillers onto polymers often improve mechanical and physical properties, lower costs as well as increase the degree of crystallinity, melt and crystallization temperatures of semi-crystalline polymers.

In this work the efficiency of conventional (talc, calcium carbonate) and non-conventional (attapulgite and bentonite) mineral fillers as nucleating agents for isotactic polypropylene were evaluated by differential scanning calorimetry (DSC). The results showed that attapulgite and talc to exhibit the highest nucleating efficiency (61,22 % at 2 % attapulgite content and 41,59 at 5 % talc content) among the fillers under study.

The Ozawa method was used to determine the kinetics of non-isothermal crystallization of PP nucleated by attapulgite and talc. Three filler concentrations (1, 2 and 5 % w/w) and three cooling rates (2, 5 and 10 °C/min) were used in this study. It was shown that Ozawa's "n" exponent increased with  $T_c$ , varying from 0,3-3,8 which taken as an indication of morphological changes from fibrillar to spherulitic structures.

## SIMBOLOGIA

$A_c$	- áreas integradas correspondentes às fases cristalinas
$A_a$	- áreas integradas correspondentes às fases amorfas
a,b	- segmentos da seção transversal do segmento da cadeia
$A_{(T)}$	- área no ponto T
$A_{(total)}$	- área total
ABNT	- Associação Brasileira de Normas Técnicas
AN	- agente nucleante
$CaCO_3$	- carbonato de cálcio
D	- diâmetro
DSC	- calorimetria exploratória diferencial
DTA	- análise térmica diferencial
$G_c$	- grau de cristalinidade
K	- fator de correção que é unitário para o polipropileno isotático
$l$	- espessura da lamela
MFI	- índice de fluidez (g/10 min)
n	- número de segmentos da cadeia
$n^{\prime}$	- expoente de Ozawa
NE	- eficiência de nucleação
PM	- peso molecular
PP	- polipropileno
rpm	- rotação por minuto
T	- temperatura
$T^{\circ}$	- temperatura fusão de equilíbrio
$T_c$	- temperatura de cristalização
$T_{c1}$	- menor temperatura de cristalização do polímero sem aditivo
$T_{c2máx}$	- maior temperatura de cristalização do polímero autonucleado
$T_g$	- temperatura de transição vítrea
$T_m$	- temperatura de fusão
$T_s$	- temperatura de autonucleação
TTS	- triisostearoil isopropil titanato
$\Delta G$	- variação da energia livre de Gibbs
$\Delta G_v$	- variação de energia livre por unidade de volume
$\Delta H_f$	- variação de entalpia de fusão da amostra
$\Delta H_f^{\circ}$	- variação de entalpia de fusão do polímero 100% cristalino
$\Delta H$	- variação de entalpia
$\Delta H_v$	- variação de entalpia por unidade de volume
$\Delta S_v$	- variação de entropia por unidade de volume correspondente de fusão
$\alpha(T)$	- cristalinidade relativa no ponto T

- $\rho$  - densidade da amostra medida experimentalmente
- $\rho_c$  - densidade da fase cristalina
- $\rho_{am}$  - densidade da fase amorfa
- $\gamma_s$  - energia superficial lateral da cadeia
- $\gamma_e$  - energia superficial da dobra da cadeia

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA GERAL.....	4
2.1 - Introdução.....	4
2.2 - Estado cristalino.....	4
2.3 - Estrutura dos polímeros cristalinos.....	8
2.3.1 - Cristalinidade em polímeros.....	8
2.3.2 - Métodos usuais que determinam a cristalinidade em polímeros	10
2.3.3 - Teorias da cristalinidade polimérica.....	12
2.4 - Termodinâmica do processo de cristalização.....	16
2.5 - Cristalização a partir da nucleação.....	19
2.5.1 - Cargas usadas como agentes nucleantes para polímeros.....	24
2.5.2 - Polipropileno.....	26
2.6 - Teorias quantitativas da cinética de cristalização.....	28
2.7 - Caracterização da atividade do agente nucleante.....	32
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA ESPECÍFICA.....	34
4. METODOLOGIA.....	47
4.1 - Introdução.....	47
4.2 - Materiais.....	47
4.3 - Mistura e moldagem das amostras.....	48
4.4 - Metodologia empregada para analisar as amostras.....	50
4.5 - Caracterização térmica das amostras.....	52
4.6 - Método de Fillon.....	54
4.7 - Cálculo da cinética de cristalização não isotérmica usando o método de Ozawa...	57
4.8 - Ensaio de microscopia.....	59
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	60
5.1 - Introdução.....	60
5.2 - Caracterização térmica.....	60
5.3 - Eficiência de nucleação.....	76



5.4 - Influência das taxas de resfriamento na cristalização não-isotérmica do PPI.....	79
5.5 - Cinética de cristalização não-isotérmica.....	87
6. CONCLUSÕES.....	99
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS POSTERIORES.....	101
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	103
9. ANEXOS.....	114
ANEXO 1 - Tabelas dos resultados da Tc, Tm e Gc do sistema PP/cargas minerais.....	114
ANEXO 2 - Curvas típicas de cristalização obtidas por DSC para o PP carregado com talco, atapulgita, bentonita e CaCO <sub>3</sub> nas concentrações de 1, 2 e 5 % em peso.....	116
ANEXO 3 - Tabelas dos dados dos termogramas de cristalização e fusão para o polipropileno puro e carregado com diferentes cargas minerais, quando submetidos à diferentes velocidades de resfriamento na cristalização e cinética de cristalização não-isotérmica.....	129
ANEXO 4 - Tabelas dos parâmetros cinéticos para o polipropileno puro e carregado com diferentes cargas minerais, quando submetidos à diferentes velocidades de resfriamento na cinética de cristalização não-isotérmica.....	139

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Configurações em polímeros vinílicos (polipropileno).....	5
Figura 2 - Estruturas cis e trans do 1,4-polipreno.....	6
Figura 3 - (a) Polipropileno isotático. As esferas grandes representam os grupos metila substituintes. (b) A hélice $3_1$ não mostra os hidrogênios. (c) Os grupos metila substituintes formam uma hélice.....	7
Figura 4 - Modelo de micela franjada para polímeros semi-cristalinos.....	13
Figura 5 - Cadeia enrolada com: (a) reentradas adjacentes e (b) reentradas aleatórias.....	14
Figura 6 - Estágios intermediários e final na cristalização esferulítica do polietileno.....	15
Figura 7 - Representação esquemática da influência do tamanho do núcleo na variação da energia livre $\Delta G$ no processo de nucleação.....	17
Figura 8 - Representação de uma lamela indicando sua seção transversal e energia livre superficial lateral e da dobra da cadeia.....	18
Figura 9 - Nucleação e crescimento do cristal como função do grau de super-resfriamento em líquido viscoso.....	21
Figura 10 - Esquema da célula do DSC.....	33
Figura 11 - Fluxograma de preparação e caracterização dos filmes.....	49
Figura 12 - Curvas típicas de cristalização do PP: (1a) com AN; (1b) sem AN.....	51
Figura 13 - Curvas típicas de cristalização do PP sem AN.....	52

Figura 14 - Procedimento da autonucleação do polipropileno analisado por DSC. Quatro etapas (A), (B), (C), (D) estão envolvidas e taxas fixas de aquecimento e resfriamento (10° C/min) foram utilizadas.....	55
Figura 15 - Exotermas de cristalização do PP após fusão em várias Ts como indicado nas curvas correspondentes.....	57
Figura 16 - Cristalinidade relativa em função da temperatura a várias taxas de resfriamento ( $\beta$ ).....	59
Figura 17 - Influência da concentração e tipo de cargas minerais na Tc do PPI.....	62
Figura 18 - Influência da concentração e tipo de cargas minerais na Tc do PPI.....	63
Figura 19 - Microscopia ótica de transmissão dos filmes de PP com 2% de atapulgita passada em # 325.....	64
Figura 20 - Microscopia ótica de transmissão dos filmes de PP com 5% de atapulgita passada em # 325.....	65
Figura 21 - Influência da concentração, teor e granulometria do talco e atapulgita na Tc do PPI.....	67
Figura 22 - Influência da concentração, teor e granulometria do CaCO <sub>3</sub> e bentonita na Tc do PPI.....	68
Figura 23 - Microscopia ótica de transmissão do filme de PP com 5 % em peso de bentonita.....	69
Figura 24 - Microscopia ótica de transmissão do filme de PP com 5 % em peso de CaCO <sub>3</sub> .....	69
Figura 25 - Influência da concentração e tipo de carga na Tm do PPI.....	71
Figura 26 - Influência da concentração e do tipo de carga no Gc do PPI.....	72
Figura 27 - Microscopia ótica de transmissão dos filmes de PP com 1 % de talco.....	73
Figura 28 - Microscopia ótica de transmissão dos filmes de PP com 1 % de atapulgita...	73

Figura 29 - Microscopia ótica de transmissão dos filmes de PP com 1 % de CaCO <sub>3</sub> .....	74
Figura 30 - Microscopia ótica de transmissão dos filmes de PP com 1 % de bentonita.....	74
Figura 31 - Influência do tipo, concentração e granulometria de carga no Gc do PPI.....	75
Figura 32 - Influência do tipo, concentração e granulometria de carga no Gc do PPI.....	76
Figura 33 - Influência da concentração de talco e da taxa de resfriamento na Tc do PPI..	80
Figura 34 - Influência da concentração de atapulgita e taxa de resfriamento na Tc do PPI	81
Figura 35 - Influência do tipo de carga e taxa de resfriamento na Tc do PPI.....	82
Figura 36 - Influência do tipo de carga e taxa de resfriamento na Tc do PPI.....	83
Figura 37 - Influência do tipo de carga e taxa de resfriamento na Tc do PPI.....	83
Figura 38 - Efeito do teor de talco e taxa de resfriamento na Tm do PPI.....	84
Figura 39 - Efeito do teor de atapulgita e taxa de resfriamento na Tm do PPI.....	85
Figura 40 - Efeito do teor de talco e taxa de resfriamento no Gc do PPI.....	86
Figura 41 - Efeito do teor de atapulgita e taxa de resfriamento no Gc do PPI.....	86
Figura 42 - Efeito da velocidade de resfriamento (1° número) e concentração de atapulgita (2° número) na cristalinidade relativa do PPI.....	89
Figura 43 - Efeito da velocidade de resfriamento (1° número) e concentração de atapulgita (2° número) na cristalinidade relativa do PPI.....	89
Figura 44 - Efeito da velocidade de resfriamento (1° número) e concentração de atapulgita (2° número) na cristalinidade relativa do PPI.....	90
Figura 45 - Efeito da velocidade de resfriamento (1° número) e concentração de talco (2° número) na cristalinidade relativa do PPI.....	90
Figura 46 - Efeito da velocidade de resfriamento (1° número) e concentração de talco (2° número) na cristalinidade relativa do PPI.....	91

Figura 47 - Efeito da velocidade de resfriamento (1º número) e concentração de talco (2º número) na cristalinidade relativa do PPI.....	91
Figura 48 - Efeito da velocidade de resfriamento (1º número) na cristalinidade relativa do PPI.....	92
Figura 49 - Regressão linear do método de Ozawa para as amostras PP/1% atapulgita.....	94
Figura 50 - Regressão linear do método de Ozawa para as amostras PP/2% atapulgita.....	94
Figura 51 - Regressão linear do método de Ozawa para as amostras PP/5% atapulgita.....	95
Figura 52 - Regressão linear do método de Ozawa para as amostras PP/1% talco.....	95
Figura 53 - Regressão linear do método de Ozawa para as amostras PP/2% talco.....	96
Figura 54 - Regressão linear do método de Ozawa para as amostras PP/5% talco.....	96
Figura 55 - Regressão linear do método de Ozawa para as amostras PP puro.....	98

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Variação percentual da temperatura de cristalização de dois tipos de polipropileno: KM6100 e TM6100 carregados em relação a estes polímeros puros.....	61
Tabela 2 - Resultados da T <sub>c</sub> , T <sub>m</sub> e G <sub>c</sub> obtidos na análise calorimétrica do sistema PP KM 6100/cargas minerais, usando velocidade de aquecimento/resfriamento de 10°C/min e # 200.....	114
Tabela 3 - Resultados da T <sub>c</sub> , T <sub>m</sub> e G <sub>c</sub> obtidos na análise calorimétrica do sistema PP KM 6100/cargas minerais, usando velocidade de aquecimento/resfriamento de 10°C/min e # 325.....	115
Tabela 4 - Eficiência de cargas minerais usadas como agentes nucleantes.....	78
Tabela 5 - Variações na T <sub>c</sub> , T <sub>m</sub> e G <sub>c</sub> do polipropileno puro e nucleado com diferentes cargas minerais como função da concentração em diferentes velocidades de resfriamento.....	129
Tabela 6 - Variações da cristalinidade relativa do PP carregado com atapulgita nas concentrações de 1, 2 e 5 % em peso quando submetido às velocidades de resfriamento de 10, 5 e 2°C/min.....	131
Tabela 7 - Variações da cristalinidade relativa do PP carregado com talco nas concentrações de 1, 2 e 5 % em peso quando submetido às velocidades de resfriamento de 10, 5 e 2°C/min.....	134
Tabela 8 - Variações da cristalinidade relativa do PP puro quando submetido às velocidades de resfriamento de 10, 5 e 2°C/min.....	137
Tabela 9 - Parâmetros cinéticos do PP carregado com atapulgita obtidos a partir do método de Ozawa.....	139
Tabela 10 - Parâmetros cinéticos do PP carregado com talco obtidos a partir do	

método de Ozawa.....	141
Tabela 11 - Parâmetros cinéticos do PP (KM6100) obtidos a partir do método de Ozawa.....	142

## 1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, com a descoberta de novos agentes nucleantes, pesquisas visando a obtenção de materiais de alto desempenho com propriedades específicas, a partir de termoplásticos carregados, tem se intensificado. Estudos sobre o uso de cargas minerais como agentes nucleantes para polímeros semi-cristalinos têm se tornado cada vez mais freqüentes, pois a utilização destas cargas favorece a obtenção de materiais com boas propriedades mecânicas, térmicas e termomecânicas a custos relativamente baixos (Shen et al., 1993). Desta forma, pesquisas sobre o efeito de cargas minerais não-convencionais na nucleação e cinética de cristalização de polímeros têm sido incentivadas, resultando na formulação de materiais especiais com boa relação custo/benefício.

Polímeros semi-cristalinos são amplamente usados na indústria por serem uma classe de materiais versáteis, podendo apresentar boas propriedades mecânicas. As propriedades destes materiais são fortemente influenciadas pela cristalinidade e, por conseguinte, pelas condições de processamento, resfriamento, peso molecular (PM), tipo de nucleante e sua granulometria. O polipropileno isotático (PPI) está incluído nesta classe de materiais (Flory, 1953; Young, 1981 & Khanna, 1993).

A cristalização dos polímeros semi-cristalinos a partir do estado fundido envolve duas etapas distintas: a formação de cristalitos a partir da nucleação primária e o crescimento destes cristalitos individuais (Tobolsky et al., 1971). Esta nucleação pode ocorrer por três formas diferentes: autonucleação, nucleação homogênea e nucleação heterogênea. A autonucleação ocorre através de cristais poliméricos que não fundiram completamente no processo de fusão. A nucleação homogênea é o processo primário de cristalização durante o resfriamento do polímero fundido, se não existirem núcleos na premoldagem ou substâncias estranhas, e ocorre via flutuações térmicas na fusão, dando origem à formação contínua de grupamentos cristalinos das moléculas (Smith et al., 1994). A nucleação heterogênea se origina a partir de substâncias estranhas, tais como: resíduos catalíticos, cargas inorgânicas, polímeros degradados oxidativamente ou outras impurezas



determinadas no processamento. Essas substâncias aumentam o número de sítios disponíveis para a nucleação (Wunderlich, 1976).

Um dos problemas associados à confecção de peças a partir de polímeros semi-cristalinos está associado à sua elevada contração durante o resfriamento. A adição de nucleantes heterogêneos minimiza este efeito, aumentando a temperatura de cristalização que, por sua vez, reduz o tempo de resfriamento do produto moldado. Assim, a adição de agentes nucleantes permite a desmoldagem a temperaturas mais elevadas, encurtando o ciclo de produção e aumentando a produtividade. Estes agentes podem também alterar o número e a perfeição dos cristalitos formados, melhorando as propriedades do produto final (Khanna, 1993).

Diversas substâncias têm sido usadas como agentes nucleantes em polímeros semi-cristalinos. Estes agentes são classificados em aditivos inorgânicos, compostos orgânicos e polímeros. A presença destes agentes pode alterar de forma significativa a temperatura de cristalização, grau de cristalinidade, tamanho dos esferulitos, densidade e propriedades mecânicas de polímeros semi-cristalinos tais como o polietileno e polipropileno (Gachter et al., 1985).

Para se otimizar as condições de moldagem de polímeros semi-cristalinos, faz-se necessário estudar sua cinética de cristalização já que as propriedades dos produtos finais dependem de sua cristalinidade. Esta cinética é controlada pela velocidade de resfriamento, adição e concentração de agente nucleante (McGuire et al., 1993).

Os estudos quantitativos da cinética de cristalização em polímeros tem-se baseado essencialmente em experimentos sob condições isotérmicas. Os experimentos não-isotérmicos envolvem situações nas quais, durante o processo de resfriamento, antes mesmo de atingir a temperatura de cristalização, ocorre a nucleação e crescimento de cristalitos. Desta forma, a cristalização de amostras espessas não têm recebido, em geral, um tratamento quantitativo (D'alkaine et al., 1994). Do ponto de vista tecnológico, a maioria das técnicas de processamento são realizadas sob condições dinâmicas ou não-isotérmicas. Assim, é de grande interesse e significância prática estudar a cinética de cristalização não-isotérmica. Os métodos isotérmicos além de serem restritos a uma faixa

estreita de temperatura, só são válidos quando o resfriamento ocorre a altas taxas de resfriamento, sendo possível analisar um sistema isotermicamente apenas quando o tempo de resposta for pequeno se comparado com a velocidade do processo (Dobrevá, 1991 & Goldbeck-Wood, 1993). Os dados de cinética de cristalização não-isotérmica, apesar de não serem tão precisos quanto os da cinética isotérmica (já que há variações simultâneas na taxa de nucleação e na velocidade de crescimento dos cristalitos), aproximam-se mais dos processos práticos. Estudos mostram que resultados satisfatórios para a eficiência de nucleação para a determinação do expoente de Ozawa ( $n'$ ) podem ser obtidos com a utilização dos métodos de Fillon et al. (1993) e Ozawa (Gordon et al., 1993), respectivamente.

O objetivo do presente trabalho é determinar e comparar o efeito nucleante de cargas minerais convencionais (talco e  $\text{CaCO}_3$ ) e não-convencionais (atapulgita e bentonita) na temperatura de cristalização do PP. Para tanto, este efeito será analisado inicialmente em dois tipos de polipropilenos com índices de fluidez diferentes, usando dois tipos de carga (bentonita e talco) passantes em peneira ABNT n° 200, incorporadas em teores de 0 a 0,5 % em peso. Escolhido o tipo de PP mais adequado ao estudo proposto, cargas (talco, bentonita, atapulgita e  $\text{CaCO}_3$ ) passantes em peneira ABNT n°s 200 e 325 em teores de 0 a 5 % em peso serão incorporadas à este polímero e o efeito do tipo e granulometria das cargas usadas como nucleantes, verificado. Os estudos da cristalização não-isotérmica serão conduzidos por calorimetria exploratória diferencial (DSC), e os valores de  $T_c$ ,  $T_m$  e  $G_c$  das amostras determinados. A eficiência de cada carga para o PP será estabelecido pelo método de fillon et al. (1993). Com os dados dos termogramas de cristalização, será feita uma avaliação na cinética de cristalização não-isotérmica sob condições de resfriamento de 10, 5 e 2 °C/min utilizando-se do método de Ozawa para o polipropileno puro e carregado com talco e atapulgita nas concentrações de 1, 2 e 5 % em peso.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA GERAL

### 2.1 - Introdução

Este capítulo visa fornecer ao leitor um embasamento sobre a cristalização, a partir da nucleação, de materiais poliméricos. Será dada ênfase, principalmente, à estrutura destes materiais e fatores que afetam o seu grau de cristalinidade e cinética de cristalização.

### 2.2 - Estado cristalino

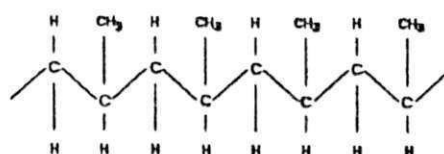
As cadeias poliméricas são geradas pela união de várias moléculas pequenas que reagem entre si através de grupos funcionais. Dependendo da funcionalidade e teor destes grupos funcionais, tem-se estruturas poliméricas lineares, ramificadas ou reticuladas. Os polímeros ditos termoplásticos possuem cadeias poliméricas lineares ou ramificadas e, portanto, são solúveis e fusíveis, enquanto que os reticulados são insolúveis e infusíveis. Dependendo da flexibilidade das cadeias e do espaçamento do retículo e do grau de reticulação, polímeros reticulados são classificados como termofixos ou termorrígidos (retículo estreito, cadeias relativamente rígidas) ou elastômeros (retículo aberto, cadeias longas e flexíveis à temperatura ambiente) (Krevelen, 1990).

Além dos arranjos estruturais, a maneira como as unidades que compõem a cadeia polimérica estão orientadas no espaço influencia fortemente as propriedades do produto final. O estereoisomerismo em polímeros é decorrente de diferentes arranjos espaciais ou configurações de grupos repetitivos ou substituintes em uma molécula.

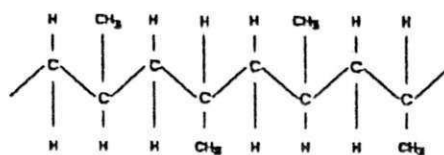
Dependendo das condições experimentais e do tipo de catalisador empregado durante a síntese, é possível a obtenção de polímeros vinílicos com estruturas espaciais

regulares, análogas às dos estereoisômeros em moléculas orgânicas comuns (Rodríguez, 1984).

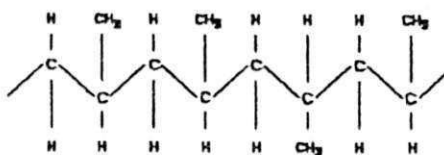
As configurações das cadeias poliméricas afetam propriedades como temperatura de fusão cristalina ( $T_m$ ), temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), grau de cristalinidade, resistência mecânica, solubilidade e processabilidade. A disposição espacial regular dos grupos substituintes leva à taticidade. A Figura 1 mostra as configurações de polímeros vinílicos (Krevelen, 1990).



Isotático



Sindiotático



Atático

**Figura 1 - Configurações em polímeros vinílicos (polipropileno).**

Polímeros obtidos a partir de dienos conjugados podem gerar ainda um outro tipo de estrutura regular e cristalizável, formada pela abertura de uma das ligações duplas do monômero, mantendo-se a segunda, resultando na geometria cis ou trans. A Figura 2 mostra as configurações envolvendo ligação dupla entre C-C (Elias, 1993).

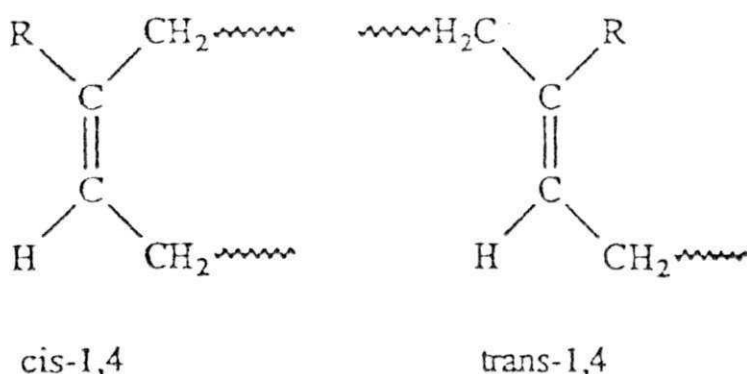


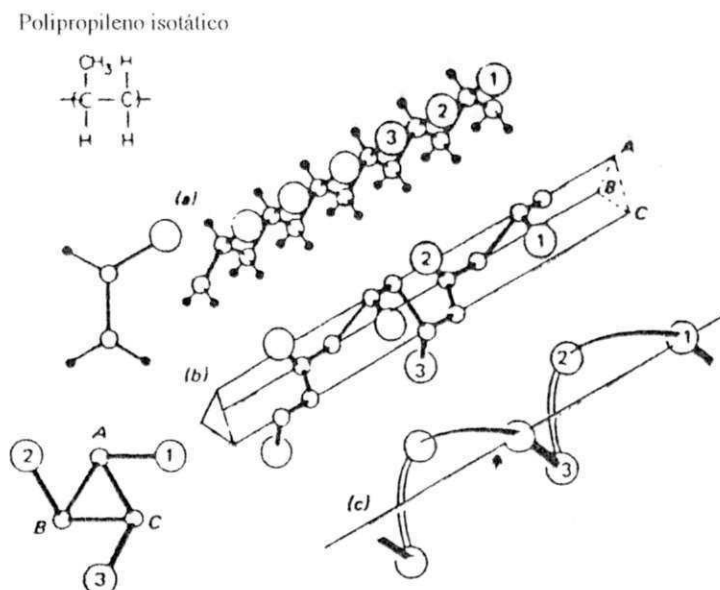
Figura 2 - Estruturas cis e trans do 1,4-polipreno

As rotações dos átomos ou grupos de átomos ao redor das ligações covalentes simples cria um arranjo espacial chamado conformação. Os principais tipos são as conformações trans-gauche e as helicoidais.

Em princípio, um número infinito de conformações é possível ao redor de cada ligação simples. Na prática, certas posições são energeticamente favoráveis. Esta energia conformacional é a diferença entre as energias das conformações trans e gauche. Uma energia potencial é necessária para superar a barreira rotacional entre as conformações trans e gauche (Elias, 1993).

A conformação do tipo helicoidal ocorre em polímeros com grupos laterais volumosos, onde as cadeias assumem um perfil de hélice permitindo o empacotamento das moléculas mais próximas sem distorção das ligações da cadeia. Polímeros isotáticos como o polipropileno cristalizam na forma helicoidal com as ligações alternadas na forma trans e gauche, onde a estrutura em hélice  $3_1$  é formada (estrutura  $3_1$  representa três unidades

monoméricas por volta da hélice). A estrutura da cadeia do polipropileno isotático é representada na Figura 3 (Rodriguez, 1984).



**Figura 3 - (a) Polipropileno isotático. As esferas grandes representam os grupos metila substituintes.**

**(b) A hélice 3<sub>1</sub> não mostra os hidrogênios.**

**(c) Os grupos metila substituintes formam uma hélice.**

A cristalização nos materiais poliméricos ocorre de forma diferente de outros sólidos cristalinos. Isto porque a grande extensão de suas cadeias lhes permite assumir um grande número de configurações, e sob condições apropriadas, uma orientação espontânea de porções de segmentos da cadeia que favoreça a ocorrência de ordenação no interior da matriz polimérica (Hage, 1988). A principal característica que distingue os polímeros cristalizáveis de outras substâncias sólidas cristalinas é que eles são normalmente semi-cristalinos, ou seja, partes da cadeia estão ordenadas formando as regiões cristalinas e partes estão desordenadas formando as regiões amorfas, de forma que as duas regiões coexistem numa mesma molécula (Flory, 1953).

## 2.3 - Estrutura dos polímeros cristalinos

As moléculas de um polímero quando fundidas possuem energia cinética suficiente para se moverem aleatoriamente e o estado físico é amorfo, onde grandes segmentos moleculares vibram e giram formando uma estrutura completamente desordenada. Quando o polímero é resfriado, a energia cinética diminui, diminuindo progressivamente os movimentos segmentais das cadeias que são limitados pelas forças de atração, impedindo o livre movimento das moléculas, mantendo uma estrutura fixa com pouca ou nenhuma possibilidade de movimentação segmental (Rubin, 1972).

Polímeros cristalizados a partir da fusão são formados por vários cristais desenvolvidos mais ou menos simultaneamente a partir da formação e crescimento de vários núcleos. Quando pequenas moléculas cristalizam, cada grânulo muitas vezes tem a forma de um cristal crescido a partir de um único núcleo. Cristais semelhantes são relativamente livres de defeitos e tem suas faces e planos de clivagem bem definidos (Rudin, 1982).

### 2.3.1 - Cristalinidade em polímeros

A *cristalinidade* representa o empacotamento regular a largas distâncias dos átomos e moléculas. *Cristalizabilidade polimérica* se manifesta em polímeros com cadeias essencialmente lineares em que os grupos substituintes ou grupos laterais da cadeia estão: (a) bastante pequenos para se arranjar dentro de um arranjo ordenado, ou (b) arranjados regularmente e simetricamente ao longo da cadeia (Collins et al., 1973). Quantitativamente, essa regularidade pode ser medida, em termos do *grau de cristalinidade* (fração em peso dos microcristais) atingível, ou da resistência dos cristais quando submetidos ao aquecimento térmico mostrando o ponto de fusão ( $T_m$ ). A cristalização pode ser realizada isotermicamente (em temperatura constante) ou não isotermicamente (por resfriamento a partir do fundido ou solução) (Gordon, 1963).

A facilidade com que a cristalização prossegue varia consideravelmente de um polímero para outro. Quando um polímero cristalizável é resfriado a partir da fusão, a cristalização começa a partir de um número de sítios nucleantes na massa fundida e aumenta a medida em que a temperatura diminui. A velocidade de cristalização aumenta até alcançar um máximo referente a temperatura de cristalização máxima e decresce até alcançar a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ). O máximo valor da taxa de nucleação ocorre em temperaturas mais próximas à  $T_g$  e a taxa de crescimento apresenta um máximo em temperaturas mais próximas à  $T_m$ . (Collins et al., 1973).

Existem muitos fatores que podem afetar a velocidade de cristalização de um determinado polímero. Alguns destes fatores estão relacionados abaixo (Young, 1981):

- ♦ velocidade de resfriamento;
- ♦ presença de orientação na fusão;
- ♦ temperatura de cristalização;
- ♦ taticidade;
- ♦ peso molecular do polímero;
- ♦ quantidade de ramificações na cadeia;
- ♦ presença de algum aditivo semelhante aos agentes de nucleação.

Macromoléculas flexíveis de alto peso molecular não cristalizam completamente pois são geralmente muito viscosas, com longas moléculas emaranhadas mecanicamente, tendo dessa forma, grande dificuldade para se alinharem. Se as cadeias poliméricas são bastante longas, segmentos diferentes da mesma molécula podem ser incorporadas em mais de um cristalito, ligando os domínios cristalinos entre si. Estas moléculas chamadas *moléculas atadoras (tie molecules)*, são responsáveis pela resistência mecânica dos polímeros semi-cristalinos. Agregados cristalinos de pequenas moléculas mantêm-se unidos apenas por forças secundárias e são facilmente separadas (Rudin, 1982).

A velocidade e extensão da cristalização polimérica não determina apenas a quantidade total de cristalinidade mas o tamanho e forma das regiões cristalinas e a



extensão da unidade morfológica. Esta quantidade de cristalinidade tem significado teórico e prático pois propriedades como: volume específico, calor específico, entalpia de fusão específica, etc, variam para os diferentes polímeros com os diferentes graus de cristalinidade que podem ser medidos e correlacionados com as condições de processamento (Rubin, 1972). Como consequência, estes fatores determinam as propriedades físicas, mecânicas e termodinâmicas do polímero cristalino resultante (Hage, 1988; Nielsen, 1982 & Collins et al., 1973).

Polímeros que cristalizam rapidamente como o polipropileno, polietileno e poli (tetrafluoro etileno) (Teflon), não podem ter sua cristalização impedida ou significativamente reduzida pelo resfriamento rápido do material fundido, enquanto que polímeros que cristalizam lentamente como o poliestireno isotático, podem sofrer redução significativa no seu grau de cristalinidade de acordo com as condições de resfriamento, inclusive gerando cadeias amorfas se resfriados bruscamente abaixo de  $T_g$ . Estes materiais cristalizam quando resfriados a temperaturas entre  $T_g$  e  $T_m$  e o grau de cristalinidade e perfeição cristalina serão afetados pelas condições de aquecimento/resfriamento adotadas (Collins et al., 1973 & Lenz et al., 1967).

### 2.3.2 - Métodos usuais que determinam a cristalinidade em polímeros

Vários métodos são usados para determinar a cristalinidade média de uma amostra polimérica. Uma das técnicas usa a diferença entre as densidades das fases consideradas completamente amorfa e cristalina da amostra polimérica e estima a cristalinidade da amostra real, intermediária entre esses extremos. A Equação 1 abaixo mostra esta relação (Spruiell et al., 1993 & Nakai et al., 1992).

$$G_c = [\rho_c (\rho - \rho_{am}) / \rho (\rho_c - \rho_{am})] \cdot 100 \% \quad (\text{Equação 1})$$

Onde:

$G_c$  = grau de cristalinidade da amostra

$\rho$  = densidade da amostra medida experimentalmente

$\rho_c$  = densidade da fase cristalina

$\rho_{am}$  = densidade da fase amorfa

Outra técnica usada para encontrar o grau de cristalinidade médio é por difração de raios-x que está baseado na lei de conservação da intensidade de espalhamento eletrônico das regiões cristalinas e amorfas. A relação entre as intensidades das reflexões nessas fases determina a quantidade relativa no material em estudo. Nesse método, o espalhamento difuso ocasionado pelas vibrações térmicas e as imperfeições na estrutura cristalina devem ser levados em consideração (Miller, 1938; Onishi et al., 1992; Avella et al., 1993 & Zhang et al., 1994).

Para determinar a cristalinidade pelo difratograma de raios-x é necessário separar e integrar as áreas das regiões cristalinas e amorfas. Logo o grau de cristalinidade pode ser determinado pela Equação 2 (Stern, 1968).

$$G_c = A_c / (A_c + A_a \cdot K) \quad (\text{Equação 2})$$

Onde:

$G_c$  = grau de cristalinidade da amostra

$A_c$ ,  $A_a$  = são as áreas integradas correspondentes as fases cristalinas e amorfas respectivamente.

$K$  = fator de correção que é unitário para o polipropileno isotático.

A determinação da cristalinidade média através de métodos calorimétricos leva em consideração a medição da entalpia de fusão por unidade de peso do polímero quando as entalpias específicas dos polímeros amorfos e cristalinos na temperatura de fusão possam ser estimados. A determinação da cristalinidade por métodos calorimétricos é definido pela Equação 3 (Avella et al., 1992).

$$G_c = (\Delta H_f / \Delta H_f^0) \cdot 100\% \quad (\text{Equação 3})$$

Onde:

$G_c$  = grau de cristalinidade da amostra

$\Delta H_f$  = variação de entalpia de fusão da amostra

$\Delta H_f^0$  = variação de entalpia de fusão para o mesmo polímero 100% cristalino

É considerado que  $\Delta H_f^0$  para a fração cristalina de um polímero é independente do  $G_c$  e não é apreciavelmente afetada pelas variações no tamanho e morfologia do cristal (Tobolsky et al., 1971).

Todos estes métodos resultam na determinação da cristalinidade média, onde o polímero é constituído de uma mistura de segmentos perfeitamente ordenados e completamente desordenado (Rudin, 1982).

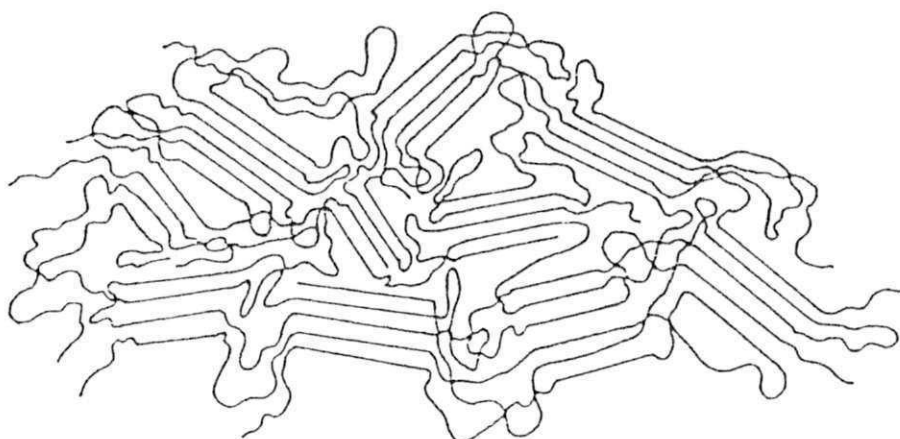
### 2.3.3 - Teorias da cristalinidade polimérica

Existem duas teorias que explicam a cristalinidade dos polímeros: teoria da micela franjada (“fringed-micelle”) e a teoria da cadeia enrolada (“folded chain model”) (Nielsen, 1982 & Lenz, 1967). Estas teorias são explicadas através do modelo de difração de raios-x que mostra uma estrutura formada de finos anéis concêntricos para um polímero cristalino e um espalhamento difuso indicando a presença de regiões amorfas. A difração cristalina é alargada na direção radial evidenciando o tamanho pequeno ou a natureza imperfeita das regiões cristalinas. Quando esta difração é alargada, as dimensões do cristal calculadas para muitos polímeros são da ordem de 100 Å, que é muito pequeno quando comparado com o comprimento da cadeia polimérica (Lenz, 1967 & Elias, 1993).

O *modelo de micela franjada* foi o primeiro modelo a explicar o padrão difuso de difração de raios-x dos polímeros. Esta teoria desenvolvida em 1930 considera a estrutura cristalina como sendo constituída por uma série de cristais quase perfeitos cercados por

regiões amorfas, onde uma única molécula pode fazer parte de várias estruturas cristalinas, e a parte da molécula que não faz parte do cristal é constituída de regiões amorfas (Odian, 1981).

Neste modelo, algumas cadeias poliméricas percorrem as regiões amorfas e participam em alto grau de ordem das micelas das regiões cristalinas, dessa forma, não era possível cristalizar cadeias poliméricas exceto pela colaboração dos segmentos localizados de várias moléculas diferentes (Lenz, 1967). Ver Figura 4.

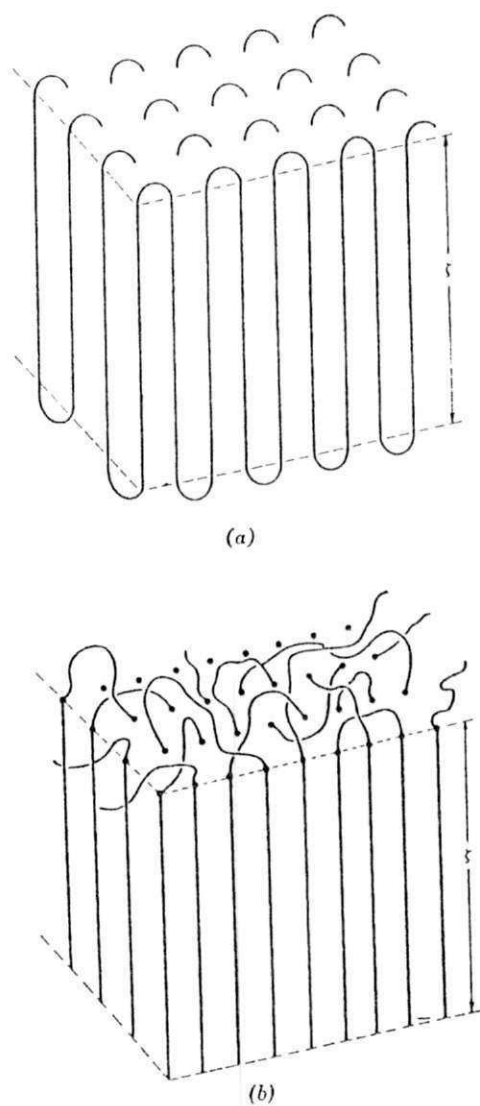


**Figura 4 - Modelo de micela franjada para polímeros semi-cristalinos (Tobolsky, 1971).**

Uma das limitações inerentes ao modelo da micela franjada era a incapacidade de considerar a morfologia altamente organizada em polímeros cristalinos. O conceito de micela franjada não era questionado até 1957 quando cristais únicos de polietileno foram obtidos por cristalização lenta em soluções diluídas mostrando uma estrutura de cadeia enrolada. Essa era a estrutura adaptada ao modelo de difração de raios-x (Hoffman, 1964).

A *teoria da cadeia enrolada* da estrutura cristalina é ilustrada na Figura 5 (Tobolsky et al., 1971). A parte cristalina do polímero é formada por cristais únicos em forma de lamelas (plaquetas) consistindo de moléculas de cadeia enrolada, tendo entre

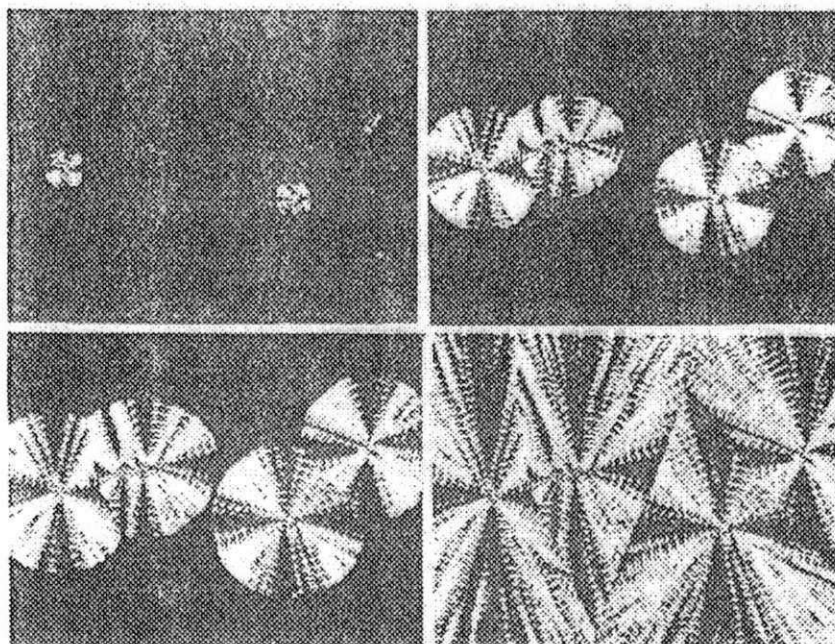
100-500 Å de espessura. Estas lamelas encontram-se geralmente agregadas por segmentos de cadeia que entram em posições adjacentes e pulam ao acaso para outras partes do cristal. Os cristais crescem pontudos no final das lamelas que estão unidas por cadeias poliméricas. Estas cadeias estão aleatoriamente localizadas e constituem a parte amorfa do polímero. Esta teoria tem sido aplicada em quase todas as formas cristalinas dos polímeros, incluindo os esferulitos. (Odian, 1981 & Hoffman, 1964).



**Figura 5 - cadeia enrolada com: (a) reentradas adjacentes e (b) reentradas aleatórias (Tobolsky et al., 1971).**

A morfologia de um polímero cristalizável é uma descrição das formas resultantes da cristalização e da agregação dos cristalitos (Rudin, 1982). Quando um polímero é cristalizado na forma de um filme e então analisado através de microscópio ótico empregando luz polarizada, observa-se uma estrutura particular que consiste de uma região esférica contendo material cristalizado, apresentando forma de cruz de malta. Esta estrutura é denominada de esferulito. Esferulitos são agregados tridimensionais de cristalitos lamelares conectados entre si por segmentos moleculares amorfos. A formação de esferulitos pode ser controlada pela temperatura de cristalização, velocidade de resfriamento e adição de agentes nucleantes (Elias, 1993).

Em casos onde os esferulitos estão preenchendo todo o volume do material, seu diâmetro é determinado pelo número de núcleos semelhantes por unidade de volume e pode estender-se de uns décimos de microns e elevar-se para vários centímetros. A formação desta estrutura se deve à cristalização em diferentes posições no material polimérico, que cresce radialmente até atingir as bordas dos esferulitos adjacentes (Tobolsky et al., 1971). Ver Figura 6 abaixo (Lenz, 1967).



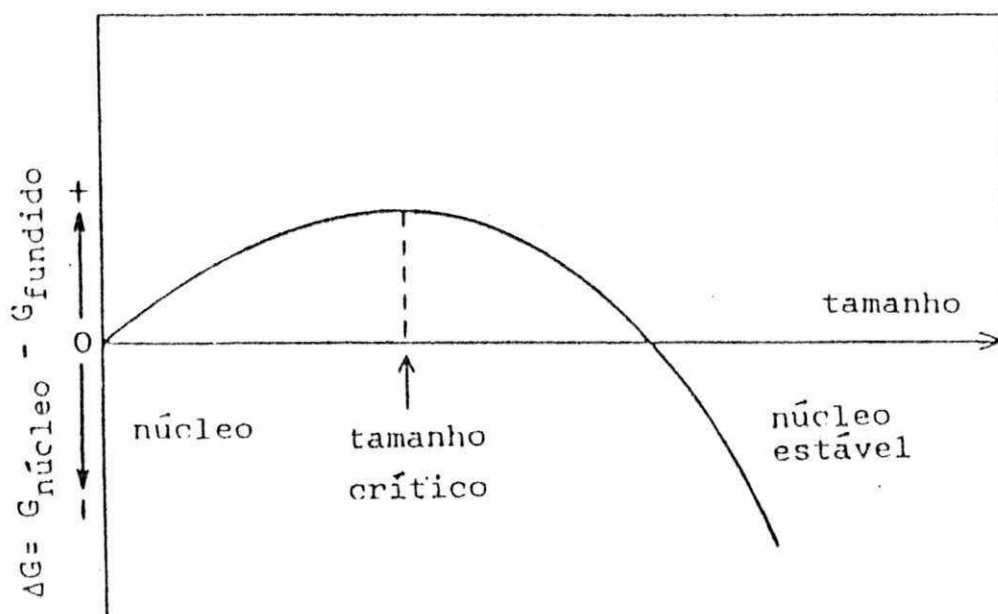
**Figura 6 - Estágios intermediários e final na cristalização esferulítica do polietileno.**

## 2.4 - Termodinâmica do processo de cristalização

Uma das propriedades mais importantes de um polímero é seu comportamento térmico. O conhecimento desse comportamento é essencial não apenas para a seleção de um processamento correto e condições de fabricação, mas também para a completa caracterização das propriedades físicas e mecânicas do material. As propriedades dos polímeros são dependentes da temperatura e sofrem sua maior variação em um dos dois pontos de transição: para polímeros cristalinos, o ponto de fusão constitui a mais importante transição térmica, enquanto que para polímeros amorfos é a temperatura de transição vítrea que determina o seu uso (Collins, 1973).

Um entendimento da relação entre estrutura e temperatura de fusão pode ser desenvolvido em termos de parâmetros termodinâmicos associados ao processo de fusão (Lenz, 1967). A etapa inicial da cristalização primária envolve a variação da energia livre de Gibbs, desde o surgimento de uma superfície cristalina que apresenta uma energia superficial que tende a causar um desvio positivo da função  $\Delta G$ , aumentando com a incorporação de segmentos da cadeia até causar uma redução desta função (Young, 1981). A influência do tamanho do núcleo na função energia livre é ilustrado na Figura 7.

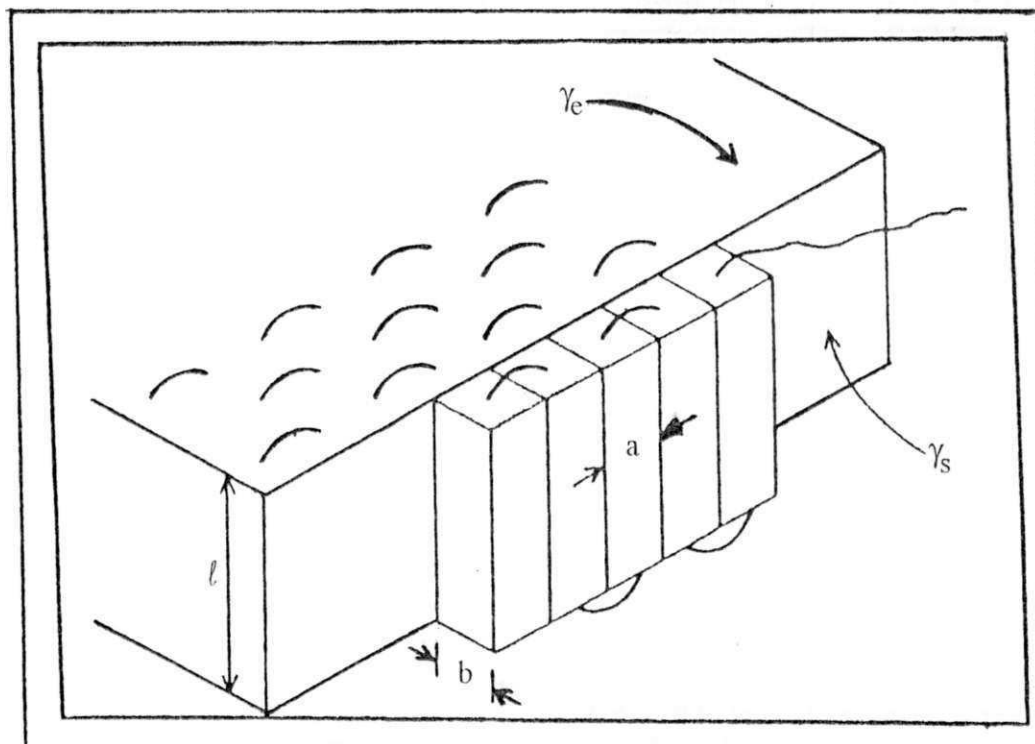
Quando o núcleo inicial é pequeno a razão superfície/volume é muito grande causando uma variação positiva em  $\Delta G$ . Por outro lado, o empacotamento das cadeias no núcleo reduz a razão superfície/volume e leva a uma variação negativa em  $\Delta G$ . Existe um tamanho crítico do núcleo acima do qual  $\Delta G$  começa a decrescer, tornando-se menor do que o do polímero fundido (Geil, 1960).



**Figura 7 - Representação esquemática da influência do tamanho do núcleo na variação da energia livre  $\Delta G$  no processo de nucleação (Young,1981).**

No processo de cristalização existem as energias básicas que fazem parte da constituição das lamelas. Essas lamelas possuem diferentes energias superficiais: ( $\gamma_e$ ) que é a energia superficial da dobra da cadeia e ( $\gamma_s$ ) que é a energia superficial lateral da cadeia (Young, 1981). A Figura 8 ilustra esse exemplo (Mandelkern, 1977).





**Figura 8 - Representação de uma lamela indicando sua seção transversal e energia livre superficial lateral e da dobra da cadeia.**

Onde:

$l$  = espessura da lamela

$a, b$  = segmentos da seção transversal do segmento da cadeia

$\gamma_s$  e  $\gamma_e$  = energia superficial lateral e da dobra da cadeia, respectivamente

A variação da energia livre  $\Delta G$  quando “n” segmentos da cadeia são adicionados ao retículo cristalino é mostrado na Equação 4 abaixo (Young, 1981).

$$\Delta G = 2 b l \gamma_s + 2 n a b \gamma_e - n a b l \Delta G_v \quad (\text{Equação 4})$$

Onde:

$n$  = número de segmentos da cadeia

$a, b$  = comprimentos da seção transversal

$\ell$  = espessura lamelar

$\Delta G_v$  = variação de energia livre por unidade de volume

A variação de energia livre por unidade de volume  $\Delta G$  é determinada considerando um cristal perfeito, tendo uma temperatura de fusão de equilíbrio  $T_m^\circ$ , como mostra a Equação 5 (Nakai, 1992).

$$\Delta G_v = \Delta H_v - T_m^\circ \Delta S_v \quad (\text{Equação 5})$$

Onde:

$\Delta H_v$  = variação de entalpia por unidade de volume que está associada ao calor de fusão por mol de unidade estrutural repetida da cadeia polimérica devido a expansão de volume

$\Delta S_v$  = variação de entropia por unidade de volume correspondente de fusão

$T_m^\circ$  = temperatura fusão de equilíbrio

## 2.5 - Cristalização a partir da nucleação

A cristalização de polímeros semi-cristalinos é influenciada pela história térmica e o processo de nucleação tem mostrado ser um fator importante na cristalização destes sistemas poliméricos. Esta nucleação é afetada pelas condições de alguma cristalização anterior como também pela temperatura de fusão e tempo de permanência no estado fundido. O número e tamanho do núcleo que permanece no estado fundido depende de três fatores: *a) temperatura de alguma cristalização anterior; b) temperatura de fusão; c) tempo de fusão* (Rybnikar, 1969).

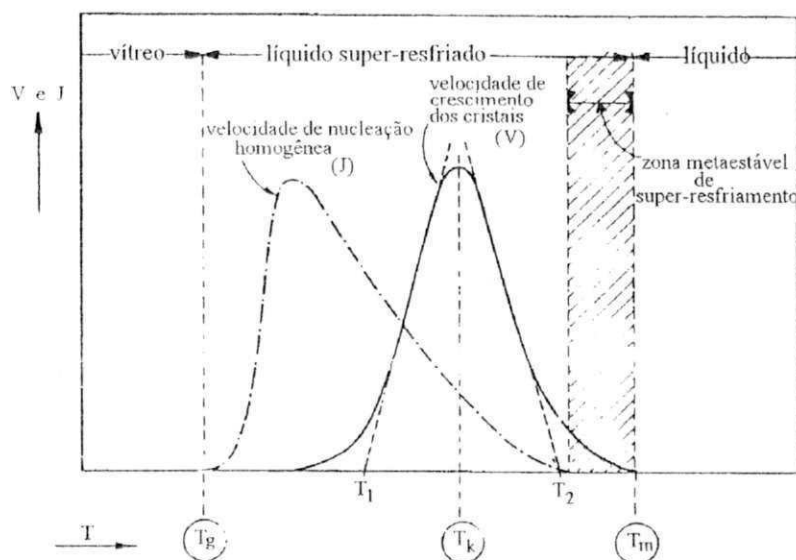
A transformação de um polímero resfriado a partir do estado fundido para uma fase sólida cristalina envolve duas etapas distintas: a formação de cristalitos a partir da nucleação primária e o crescimento desses cristalitos individuais. A nucleação primária pode ocorrer heterogênea ou homogeneamente (Tobolsky et al., 1971; Cheng et al., 1993 & Iroh et al., 1993).

A nucleação aumenta o número de sítios que crescem para formar os cristais em um polímero. Essa formação de sítios pode ocorrer por três formas diferentes de nucleação: *autonucleação*, *nucleação homogênea* e *nucleação heterogênea*. A autonucleação ocorre através de cristais poliméricos que não fundiram completamente no processo de fusão. A nucleação homogênea é o processo primário de cristalização durante o resfriamento rápido do polímero fundido se não existir núcleos na pré-moldagem ou substâncias estranhas presentes. A nucleação heterogênea se origina de agentes estranhos que proporcionam a formação de sítios nucleantes (Smith et al., 1994).

A nucleação homogênea ou nucleação esporádica ocorre via flutuações térmicas na fusão, resultando na formação contínua de grupamentos cristalinos das moléculas. Esta nucleação ocorre mais rapidamente em altos graus de super-resfriamento, levando à formação de um maior número de núcleos que estão disponíveis para o crescimento do cristal (Tobolsky et al., 1971). Este tipo de nucleação está presente em polímero virgem puro que tenha sido aquecido a temperaturas bastante superiores a  $T_m$ , garantindo assim que a fusão do polímero tenha sido completada (Smith et al., 1994). Muitos autores acreditam que esta nucleação ocorre devido à presença de substâncias estranhas tais como: resíduos catalíticos, polímeros degradados oxidativamente, ou outras pequenas quantidades de impurezas geradas no processamento cuja natureza físico-mecânica é desconhecida (Gachter et al., 1985).

A Figura 9 ilustra as velocidades de nucleação homogênea e de crescimento cristalino como função da temperatura. Para moléculas poliméricas o intervalo de temperatura abaixo da temperatura fusão de equilíbrio é uma zona metaestável em que o núcleo não é formado a uma velocidade detectável mas em que os cristais, uma vez nucleados, podem crescer. Abaixo desta zona, o núcleo pode ser formado espontaneamente, por nucleação homogênea ou heterogênea, mas como o polímero é

submetido ao resfriamento, uma zona de alta viscosidade é alcançada onde a formação do núcleo é inibida e o crescimento não acontece a uma velocidade detectável. Ambas nucleação e crescimento mostram um máximo em suas velocidades. A nucleação homogênea é seguida pelo crescimento de cristalitos que podem ocorrer apenas na faixa de temperatura onde as duas curvas se sobrepõem. Supõe-se que a existência da zona metaestável de supersaturação seja devido à grande solubilidade de cristalitos embriônicos microscópicos quando comparados com os cristais macroscópicos, daí a teoria de que a nucleação necessita de uma energia de ativação para que o núcleo possa se formar e crescer (Krevelen, 1990).



**Figura 9 - Nucleação e crescimento do cristal como função do grau de super-resfriamento em líquido viscoso.**

Outra forma de se obter núcleos de polímeros a partir do estado fundido é a partir de segmentos que estejam em regiões ordenadas e que encontram dificuldade para difundir em outras regiões devido à alta viscosidade do polímero no estado fundido ou por estarem em regiões de entrelaçamento molecular. Desta forma, o efeito dominante na cristalização

parece ser a nucleação heterogênea (Rudin, 1982), embora alguns autores consideram este efeito relacionado ao de uma autonucleação.

É muito difícil analisar a nucleação homogênea porque, heterogeneidades que estão inevitavelmente presentes em polímeros no estado fundido, promovem a nucleação heterogênea (Krevelen, 1990).

Na nucleação heterogênea impurezas estranhas à massa polimérica tais como poeira e partículas sólidas de tamanho pequeno, servem como agentes de nucleação. As superfícies destas heterogeneidades contém fendas onde o polímero cristalino pode prender-se (Tobolsky, 1971). As substâncias estranhas originam uma superfície que reduz a barreira de energia livre para nucleação primária (Wunderlich, 1976). Portanto, os agentes nucleantes reduzem o nível de super-resfriamento térmico necessário para a nucleação de modo que a cristalização ocorre a temperaturas mais elevadas do que as obtidas pela nucleação homogênea. O nível de concentração de um agente nucleante está diretamente relacionado com a quantidade total de energia superficial fornecida para que o núcleo adquira uma estabilidade energética e possa iniciar seu crescimento. Além do tipo e da concentração, a granulometria das partículas do nucleante influencia fortemente na quantidade de energia superficial fornecida pelo mesmo (Hage, 1988).

Diversas substâncias têm sido usadas como agentes nucleantes em polímeros semi-cristalinos. Esses agentes são sólidos cristalinos podendo ser classificados da seguinte forma: (a) aditivos inorgânicos tais como talco, sílica, caulim, mica e outras; (b) compostos orgânicos tais como sais e certos pigmentos e (c) polímeros como os copolímeros etileno/éster acrílico (Gachter, 1985).

Os agentes de nucleação heterogêneos encurtam o tempo necessário para cristalização, aumentando a velocidade de cristalização e o número de esferulitos em um polímero. A ação do agente nucleante reduz consideravelmente o tamanho do esferulito, controla a espessura da lamela e aumenta a temperatura de cristalização para uma velocidade de resfriamento constante. A atividade do agente nucleante parece ser fortemente influenciada pelo teor e método de dispersão empregados. Desde que o

polímero cristalize rapidamente, o tempo do ciclo da moldagem por injeção é reduzido diminuindo o custo do processo (Khanna, 1993).

A adição de um agente de nucleação aumenta a densidade de núcleos cristalinos e o controle dessa adição pode ser importante em muitas aplicações práticas. A adição da maioria dos agentes de nucleação a polímeros semi-cristalinos gera produtos com alto grau de cristalinidade resultando em um aumento na dureza, resistência tênsil e módulo de elasticidade quando comparados aos mesmos materiais não nucleados. A estrutura esferulítica do polímero nucleado possui uma fina granulometria, formada por pequenos esferulitos, melhorando as propriedades ópticas tais como transparência ou translucência, diminuindo a alongação e a resistência ao impacto. Estes efeitos são provavelmente causados por um aumento na cristalinidade (McGuire et al., 1993 & Rubin, 1972).

O aumento no grau de cristalinidade é explicado por Grigoriev et al. (1973), como sendo devido ao fato de que polímeros com agentes de nucleação cristalizam à elevadas temperaturas e que, nestas temperaturas, as moléculas poliméricas têm uma elevada flexibilidade e mobilidade, produzindo cristalitos maiores e mais perfeitos, que devem aumentar a quantidade total da fase cristalina.

Os efeitos do nucleante nas propriedades de um polímero são bem conhecidos, porém o seu método de atuação e os critérios para estabelecer a qualidade de um agente nucleante são desconhecidos. No passado, designava-se um nucleante por tentativas e erros; novos agentes nucleantes eram descobertos empiricamente, e suas características eram comparadas. Smith em 1994 listou quatro características básicas para que um agente nucleante fosse capaz de nuclear: *(a) o agente de nucleação deverá ser molhado ou absorvido pelo polímero; (b) deverá ser insolúvel no polímero; (c) seu ponto de fusão deverá ser maior do que do polímero; (d) deverá ser homogeneamente disperso no polímero fundido com tamanho das partículas, se possível, entre (1-10 µm).*

O mecanismo de nucleação é dependente da estrutura cristalina e da natureza química do aditivo. A tensão na interface polímero-nucleante reduz o grau de super-resfriamento, favorecendo o processo de cristalização. A variação da energia livre superficial é dependente da forma geométrica e natureza química do aditivo. A existência

de uma superfície irregular, resultante da presença de poros e cavidades, pode aumentar a atividade nucleante. Tratamentos especiais do material nucleante como moagem em presença de um líquido inerte têm importante influência na atividade nucleante, pois resulta na modificação da superfície dessas partículas (Binsbergen, 1966).

A nucleação pode às vezes ser um fenômeno químico, onde o nucleante pode reagir com o polímero produzindo um produto. Esse produto é então a verdadeira espécie nucleante (Mercier, 1990).

### **2.5.1 - Cargas usadas como agentes nucleantes para polímeros**

Cargas são definidas como aditivos na forma sólida que diferem da matriz polimérica em relação à sua composição e estrutura. Essas cargas são geralmente inorgânicas por natureza e menos freqüentemente orgânicas. Cargas ativas, quando adicionadas à polímeros melhoram especificamente certas propriedades físicas e mecânicas e são conhecidas como cargas reforçantes. Cargas inertes são usadas industrialmente dentre outras finalidades, para reduzir o custo do produto final (Gachter, 1985).

Além de melhorar algumas propriedades do polímero, as cargas para serem usadas como nucleantes industriais devem ter baixo custo, ter tamanho controlado, baixa densidade, baixo nível de impurezas, apresentarem facilidade de moagem e classificação, serem inodoras atóxicas, facilmente incorporadas ao polímero, terem ação abrasiva mínima e não devem alterar a coloração final do produto plástico, a menos que a carga seja usada como um corante (Campbell, 1981 & Patton, 1976).

Cargas minerais quando usadas em altos teores não apresentam o efeito nucleante esperado e reduzem a velocidade de cristalização de polímeros semi-cristalinos. Isto é atribuído a um aumento da viscosidade do sistema influenciando a mobilidade dos segmentos poliméricos cristalizáveis, podendo causar uma diminuição da velocidade de cristalização se a viscosidade for suficientemente alta para superar o efeito acelerador do agente nucleante (Sterzynski et al., 1994 & Kennedy et al., 1983).

As cargas minerais utilizadas em materiais poliméricos apresentam grande variedade de forma e composição química. As formas variam de simétricas a irregulares, de esféricas a plaquetas ou fibrosas, e a composição química cobre muitas classes diferentes de compostos, tais como óxidos (alumina), silicatos (talco) e carbonatos (carbonato de cálcio) (Wake, 1971; Ramos, 1994).

O talco é um silicato de magnésio hidratado natural de estrutura lamelar ou em camadas tendo a seguinte fórmula:  $(3 \text{ MgO } 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$  que contém 63,5% de  $\text{SiO}_2$ ; 31,7% de  $\text{MgO}$  e 4,8% de  $\text{H}_2\text{O}$ . Possui tamanho médio de partícula entre 2 e 15 microns. Dependendo do tamanho de suas partículas, o talco pode ser classificado como uma carga ativa ou semi-ativa. É largamente utilizado como carga para termoplásticos devido às suas características de baixa abrasividade no equipamento durante o processamento, facilidade de incorporação, baixo custo e ser um bom nucleante para o polipropileno (Gachter, 1985).

O carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) é uma carga usada largamente no setor industrial por ser uma carga inerte, barata e capaz de facilitar o processamento (Schober, 1991).

As argilas esmectíticas são constituídas essencialmente por um argilomineral montmorilonítico (esmectítico) formado pela desvitrificação e subsequente alteração química de um material vítreo, de origem ígnea, usualmente um tufo ou cinza vulcânica ácida. São consideradas bentonitas as argilas montmoriloníticas que tenham como argilomineral predominante a montmorilonita propriamente dita. A fórmula teórica do grupo da esmectita é  $(\text{Al}_4 \text{ Si}_8 \text{ O}_{20} (\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O})$  ( $n$  = água interlamelar). Entretanto, os argilominerais naturais sempre diferem dessa composição devido às substituições isomórficas no reticulado cristalino e à presença dos cátions trocáveis ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Al}^{+3}$  e  $\text{Fe}^{+3}$ ) (Sousa Santos, 1992). As bentonitas são largamente usadas em aplicações industriais e tecnológicas. Algumas aplicações mais importantes estão associadas à engenharia civil, como agente descorante, no espessamento de tintas em cerâmica e esmaltes, além de ser usada como agente de nucleação para o polipropileno (Khunová et al., 1988 & Morais, 1995).



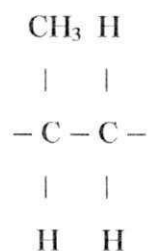
A atapulgita é um silicato de magnésio hidratado cuja fórmula de cada célula cristalina é dada por:  $(R_5 Si_8 O_{20} (OH)_4 4H_2O)$ , onde R é o cátion  $Mg^{2+}$  que pode ser parcialmente substituído por  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$ . Apresenta uma estrutura cristalina com morfologia fibrosa com diâmetro variando de 50 a 100 Å e comprimento de 1 a 10 µm). Essa argila possui grupos hidroxilas arranjados ao longo da extremidade das camadas octaédricas, na direção da fibra. Estes grupos fornecem os sítios que através de reações orgânicas modifica sua estrutura superficial, formando uma superfície ativa adequada para várias aplicações (Santos, 1975 & Ramos, 1994). Esta carga quando incorporada ao PP provoca um aumento em suas propriedades tênséis e térmicas (Rabello, 1989; Laranjeira, 1992 & Ramos, 1994).

Na prática, cargas inorgânicas usadas como agentes nucleantes tais como pigmentos e certos minerais, com tamanho de partícula de 3 µm de preferência, são usadas em concentrações de aproximadamente 0,5%. Esses agentes são adicionados na forma seca, pó fino ou em suspensão. O efeito final da adição dessas cargas ao polímero fundido é o de auxiliar no processamento e aumentar as características do produto final, especialmente de polímeros semi-cristalinos como o polipropileno isotático (Gachter, 1985).

### 2.5.2 - Polipropileno

O polipropileno, sendo considerado um dos plásticos mais usados industrialmente, ganhou aplicações no mercado em virtude da maior rigidez, maior facilidade de moldagem, maior resistência mecânica, química e elétrica, provocadas pela maior quantidade de material potencialmente cristalizável apresentada pelo polipropileno isotático quando comparado com o polipropileno atático (Ogorkiewicz, 1970 ).

A estrutura básica do polipropileno é:



A polimerização do propileno sem a ajuda do catalisador estereoespecífico produz uma estrutura, onde os grupos metila estão arranjados aleatoriamente ao longo da cadeia gerando uma estrutura borrachosa ou um polímero oleoso, formando a estrutura atática, podendo também, em algumas situações específicas, se apresentar na forma sindiotática. O polímero cristalino regular produzido por catalisador estereoespecífico é conhecido como estrutura isotática, onde os grupos metila estão arranjados predominantemente de um mesmo lado do plano da cadeia principal, embora exista também a presença de pequenas quantidades destes grupos arranjados alternadamente e aleatoriamente ao longo da cadeia (O'dian, 1981).

Dependendo das técnicas de polimerização e purificação do polímero, o polipropileno produzido pode ter propriedades distintas. Estas propriedades, em grande parte, dependem do grau de cristalinidade que, por sua vez, dependem da sua taticidade (Rubin, 1972).

A forma sindiotática tem propriedades similares às da forma isotática, mas só ocorre em pequenas quantidades no processo de polimerização. A forma atática é indesejável por conferir ao polímero propriedades pouco utilizáveis à indústria, reduzindo sua resistência mecânica e estabilidade dimensional entre outras (Scales, 1990). O polipropileno comercialmente mais utilizado é o isotático, por possuir um conjunto de propriedades altamente desejáveis.

O polipropileno isotático apresenta uma das menores densidades (0.90 g/cm<sup>2</sup>) quando comparado com alguns plásticos comerciais. Sua alta cristalinidade lhe confere propriedades tais como elevada resistência à tração, rigidez e dureza. Os artigos moldados geralmente apresentam brilho e transparência dependendo da espessura do produto

moldado. Peças espessas dificultam o efeito rápido do resfriamento impedindo o crescimento da largura dos esferulitos causando uma conseqüente perda da claridade com o aumento da espessura (Billmeyer, 1978 & Rubin, 1972).

Já foi comprovado que várias substâncias (orgânicas e inorgânicas) têm sido empregadas como agentes de nucleação para o polipropileno isotático. A presença destes agentes pode variar sua temperatura de cristalização, temperatura de fusão, grau de cristalinidade, tamanho dos esferulitos, densidade e suas propriedades mecânicas. (Bech, 1967).

## **2.6 - Teorias quantitativas da cinética de cristalização**

As propriedades de artigos poliméricos dependem fortemente de sua cristalinidade que, por sua vez, está associada ao tipo, condições de processamento e moldagem adotados na sua confecção. Desta forma, para se otimizar as condições de moldagem de polímeros semi-cristalinos, faz-se necessário estudar sua cinética de cristalização.

Vários métodos têm sido aplicados no estudo de cristalização de polímeros. A dilatometria, densitometria, métodos calorimétricos e outros são usados com o objetivo de verificar o comportamento do polímero durante a cristalização. Os métodos calorimétricos, usualmente medidos por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) ou Análise Térmica Diferencial (DTA), têm sido as técnicas mais utilizadas por sua praticidade e por fornecerem dados confiáveis. A cinética de cristalização pode ser analisada sob condições isotérmicas ou sob condições dinâmicas ou não-isotérmicas (Hinrichsen, 1990).

Segundo Cheng et al., (1993), a cinética de nucleação pode ser avaliada térmica ou atermicamente. No primeiro caso, o número fixado de núcleos começa a crescer a partir de um núcleo gerado por flutuações térmicas (nucleação homogênea). No segundo caso, novos núcleos são formados quando partículas heterogêneas são adicionadas deliberadamente iniciando o crescimento do cristal.

A cinética indica que nem toda cristalização ocorre a partir da cristalização primária, mas uma parte, ocorre dentro do esferulito já formado em algum tempo mais tarde. Assim a cristalização secundária envolve a formação de cristais entre as lamelas já formadas, que pode provir de material menos cristalizável recusado durante a cristalização primária (Tobolsky et al., 1971).

A cristalização polimérica é controlada pelo peso molecular do polímero, velocidade de resfriamento e adição de agente nucleante (McGuire et al., 1993).

Os parâmetros cinéticos dependem da temperatura de cristalização. Quando a cristalização ocorre a partir do material fundido, a temperatura para uma velocidade máxima de cristalização diminui quando pequenos núcleos são formados ou quando a concentração das cadeias para nucleação é baixa (Cheng et al, 1993).

A maioria dos estudos cinéticos são realizados em condições isotérmicas, já que nestes casos, são obtidos dados mais precisos. Contudo do ponto de vista tecnológico, isto não é interessante pois a maioria das técnicas de processamento são realizadas sob condições dinâmicas. Desta forma, é de grande interesse e significância prática estudar a cinética de cristalização não-isotérmica (Dobrevá, 1991 & Goldbeck-Wood, 1993). Os métodos isotérmicos além de serem restritos a uma faixa estreita de temperatura, só são válidos quando o resfriamento ocorre a altas taxas de resfriamento, sendo possível analisar um sistema isotermicamente apenas quando o tempo de resposta for pequeno (resposta rápida) se comparado com a velocidade do processo. Os dados de cinética de cristalização não-isotérmica, apesar de não serem tão precisos quanto os da cinética isotérmica (já que há variações simultâneas na taxa de nucleação e na velocidade de crescimento dos cristalitos), aproximam-se mais dos processos práticos e estudos mostram que resultados satisfatórios são obtidos (Minkova, 1994).

A cinética de cristalização isotérmica da grande maioria dos polímeros semi-cristalinos pode ser estudada através da equação de Avrami dada na Equação 6 abaixo (Tobolsky et al., 1971 & Hinrichsen et al., 1990).

$$\alpha(t) = 1 - \exp(-Kt^n) \quad (\text{Equação 6})$$

Onde:

$\alpha(t)$  = é o grau de cristalização

$t$  = tempo

$n$  = expoente de Avrami

$K$  = é a constante da velocidade do processo de cristalização

Esta equação permite determinar os valores de  $K$  que é um parâmetro cinético independente da morfologia e nucleação e  $n$  que depende do tipo de nucleação (homogênea ou heterogênea) e da morfologia de crescimento dos cristais. Estes valores são obtidos a partir do termograma de cristalização. A representação gráfica para obter esses valores é feita a partir do  $\log \{- \ln [1 - \alpha(t)]\}$  em função do  $\log(t)$ . Se a Equação (6) for válida, a curva correspondente para cada temperatura deverá ser uma linha reta com inclinação igual a “ $n$ ” e a ordenada na origem igual a  $\log K$ .

Na cristalização isotérmica o parâmetro “ $K$ ” está relacionado à velocidade do processo e é constante a uma temperatura fixa; o expoente “ $n$ ” informa a geometria dos cristais em crescimento e representa a dependência da cristalização com o tempo (Acosta, 1992) e que, segundo Tobolsky et al. (1971) assume valores de “ $n = 3$ ” para nucleação heterogênea e “ $n = 4$ ” para nucleação homogênea. Outros autores, no entanto, consideram que os valores de “ $n$ ” estejam relacionados a forma geométrica de crescimento dos cristalitos. Dessa forma,  $n \sim 3$  indica crescimento esferulítico, para  $n \sim 2$  indica crescimento dos cristalitos em forma de disco, sendo restringido na direção de extrusão, mas não restrito na direção perpendicular,  $n \sim 1$  indica crescimento de cristais lineares de forma pontiaguda. Estes valores são válidos também para cristalização não-isotérmica (Harnisch et al., 1983).

Apenas algumas teorias têm sido desenvolvidas para analisar a cinética de cristalização não-isotérmica. A teoria de Ozawa é bastante usada para analisar as curvas de resfriamento do DSC por ser um método relativamente simples e de fácil execução. Este modelo é baseado em taxas de resfriamento constante com variação da temperatura,

podendo ser assimilada a uma seqüência de cristalizações isotérmicas infinitesimalmente pequenas (Hinrichsen, 1990).

A equação de Ozawa é obtida a partir da derivação da Equação de Avrami (Eq. 6), como mostrado abaixo (Gordon et al., 1993):

$$\alpha' = d\alpha/dT = n K t^{n-1} (1 - \alpha) \quad (\text{Equação 7})$$

Quando a cristalização ocorre sob condições não-isotérmicas, a amostra se cristaliza por resfriamento a uma taxa constante, a partir do estado fundido. Neste caso a temperatura segue uma variação do tipo:

$$T = T_0 + \beta t \quad (\text{equação 8})$$

Onde:

$T_0$  = é a temperatura inicial do processo de cristalização

$\beta$  = é a velocidade de resfriamento

Substituindo o valor de "t" da Equação 8 na Equação 7, se obtém a forma da equação de Ozawa capaz de descrever a cristalização não-isotérmica de um polímero semi-cristalino tem-se:

$$\alpha' = nK | (T - T_0)/\beta |^{n-1} (1 - \alpha) \quad (\text{Equação 9})$$

Esta equação pode ser escrita da seguinte forma:

$$\ln \{- \ln [1 - \alpha (T)]\} = \ln X(T) - n \ln \beta \quad (\text{Equação 10})$$

A Equação 10 permite determinar o expoente "n" de Avrami em função da velocidade de resfriamento  $\beta$  e da fração de material cristalizado  $\alpha(T)$  (Gordon et al., 1993).

A manipulação dos dados é feita com gráficos que plotam a fração de material cristalizado  $\alpha(T)$  em função da temperatura para as diferentes velocidades de resfriamento. A partir desta representação gráfica e para cada velocidade de resfriamento pode ser obtido o valor da fração cristalina a uma temperatura determinada. De posse destes dados, Ozawa sugeriu plotar o logaritmo neperiano duplo  $[\ln \{- \ln [1 - \alpha(T)] \}]$  em função do logaritmo neperiano da velocidade de resfriamento  $\ln\beta$  a uma temperatura constante. O método é válido quando se obtém uma linha reta a cada temperatura. A inclinação destas retas proporciona a obtenção do expoente “n” de Ozawa (Gordon et al., 1993 & Hinrichsen et al., 1990).

O modelo de Ozawa assume que a cristalização ocorre a uma velocidade de resfriamento “ $\beta$ ” constante e que seus núcleos crescem radialmente como esferulitos a uma velocidade constante para uma dada temperatura. Críticas referentes à aplicação deste método são devido ao fato de que Ozawa não leva em consideração a existência da lenta cristalização secundária ou pós-Avrami, a qual pode diminuir os valores do expoente de Avrami obtidos por via isotérmica. Outros fatores que não são considerados no modelo de Ozawa são: existência de nucleação esporádica e instantânea e variações da espessura do cristal (comprimento da dobra da cadeia polimérica) que é função da temperatura de cristalização e, portanto deveria ser considerado, mesmo se a existência de nucleação esporádica e instantânea afetasse unicamente o valor do expoente de Avrami, mas não a validade da equação de Ozawa (Cebe, 1988 & Acosta et al., 1992).

## 2.7 - Caracterização da atividade do agente nucleante

Um dos métodos mais usados para estudar o comportamento de cristalização de um polímero a partir do estado fundido e determinar a atividade de um agente nucleante é a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). Este método mede o fluxo de calor absorvido ou emitido por um material quando sujeito a uma variação de temperatura, fornecendo informações qualitativas e quantitativas sobre as mudanças físicas e químicas que envolvem processos endotérmicos e exotérmicos (TA Instruments, 1994).

No DSC, amostra e referência contidos dentro de uma célula, são aquecidos separadamente como mostra a Figura 10. A potência para este aquecedor é ajustada continuamente em resposta a algum efeito térmico na amostra, de forma que a amostra e referência se mantenham em temperaturas idênticas, independente do instrumento ou de alguma variação no comportamento térmico da amostra (Collins, 1973).

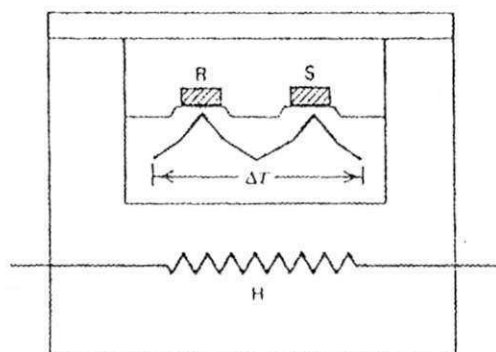


Figura 10 - Esquema da célula do DSC.

A área do pico (endotérmico ou exotérmico) fornece o total de energia envolvida no processo. Esta técnica permite a determinação de  $T_m$ ,  $T_c$ ,  $T_g$ ,  $\Delta H$  e  $G_c$ . O grau de cristalinidade do polímero é definido como o percentual de cristalinidade, sendo comparado proporcionalmente com o calor de fusão de uma amostra do mesmo material 100% cristalino ou de cristalinidade conhecida (Turi, 1991). Outras medidas detectadas usando DSC são: grau de cura, temperatura de decomposição e estabilidade oxidativa.



### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA ESPECÍFICA

A utilização de cargas em materiais plásticos tem sido motivada por duas razões: a primeira, de ordem econômica, leva em consideração a crise do petróleo encarecendo o preço dos monômeros, solventes e energia; e a segunda, de ordem tecnológica, enfatiza a necessidade de se manufaturar plásticos com propriedades específicas, sendo hoje um dos setores de maior crescimento onde são desenvolvidos os chamados novos materiais (Linares & Acosta, 1983). A utilização de cargas minerais na indústria tem o objetivo de melhorar algumas propriedades da matriz polimérica. As propriedades dos polímeros carregados diferem em vários aspectos daqueles sem carga. A estrutura, morfologia, e suas propriedades finais, dependem principalmente da granulometria, do tamanho, da forma, da orientação, da quantidade e distribuição das partículas, assim como da interação da matriz/carga. As principais cargas não fibrosas de uso comercial são o carbonato de cálcio, o talco, a mica, o negro de fumo e microesferas de vidro. Também costuma-se utilizar minerais como alumina hidratada, amianto, sílicas naturais e sintéticas, quartzo e barita, dentre outras (Gachter & Muller, 1985). Além destas, a sepiolita, uma carga mineral de aspecto fibrilar, também tem sido amplamente estudada por Acosta et al. (1986). Poucos são os registros tratando da utilização de cargas minerais fibrosas como a atapulgita para o polipropileno; resultados tem sido reportados por Rabello (1989), Laranjeira (1992) e Ramos (1994).

A cristalização de polímeros semi-cristalinos como o polipropileno nucleado com cargas minerais a partir da fusão tem sido assunto estudado por vários autores durante os 30 últimos anos. Este interesse visa atender necessidades, por parte das indústrias, no sentido de produzir materiais com uma fina granulometria da estrutura esferulítica, melhorando as propriedades ópticas e mecânicas dos filmes de polipropileno, de modo a adequá-los a um amplo campo de aplicações em vários ramos de embalagem, armazenamento, dispositivos médicos, etc (Aziz et al., 1990). Qualitativamente o efeito de um agente nucleante é avaliado pela diminuição no tamanho e aumento no número dos esferulitos em relação ao polímero puro. Segundo Mercier, (1988); Khanna, (1993) e Lee

et al., (1994), considera-se como um bom agente nucleante aquele capaz de reduzir de 5 a 10 vezes o tamanho dos esferulitos de um polímero.

Alguns autores têm estudado a questão do limite máximo da eficiência de um agente nucleante. Em uma das tentativas, Beck (1967) fez um estudo de vários agentes de nucleação para um polímero específico; saturou este polímero com o melhor agente encontrado e percebeu que sua eficiência era satisfatória até uma concentração de 25% em peso, registrando um aumento na temperatura de cristalização que ele considerou como a temperatura de cristalização máxima alcançável. Este procedimento leva em consideração a alta concentração e uma boa dispersão do agente no polímero, embora seja dotado de incertezas com relação as interações entre polímero e aditivo (Fillon, 1993). Uma alta concentração de agente nucleante adicionado ao polipropileno pode causar uma aglomeração das partículas, levando a uma diminuição do número de núcleos efetivos para iniciar a cristalização (Kim et al., 1991).

Cargas como carbonato de cálcio e talco agem como agentes de nucleação e também influenciam a velocidade de cristalização do polipropileno. O grau de cristalinidade e orientação das fases cristalinas presentes, também são afetadas, sendo este fato mais notadamente observado em compósitos com talco. Pequenas quantidades de talco provocam um aumento considerável na temperatura de cristalização do polipropileno, indicando que as partículas de talco agem como agentes de nucleação, variando a morfologia cristalina do polipropileno (McGenity et al., 1991; 1992). Segundo Narh et al. (1980) é possível sugerir que as partículas de talco modificam a estrutura cristalina do polipropileno pelo aumento de sua cristalinidade relativa e também variando sua morfologia cristalina, possivelmente pelo aumento da espessura lamelar do cristalito.

O uso de cargas com partículas de tamanho pequeno é bastante usado industrialmente por ter uma série de vantagens, dentre elas está o melhoramento das propriedades mecânicas dos compósitos. As desvantagens estão no processo de classificação envolvido na produção de cargas minerais finas e a facilidade que as cargas finas têm para formar aglomerados durante o processamento (Bigg, 1983). As partículas geralmente interagem umas com as outras, através das forças de Van-de-Waals, forças eletrostáticas e dipolo-dipolo. Quando as partículas são pequenas, esses campos tornam-se

mais eficientes e a capacidade de aglomeração é maior, ao contrário do que ocorre quando estas partículas são grandes assumindo uma interação menor. Malpass et al. (1989), utilizando a técnica de DSC, estudaram o efeito do tamanho das partículas do talco e carbonato de cálcio na cristalinidade do polipropileno quando este sistema era extrudado. Foi observado que a adição de 30% em peso destas cargas com tamanho de partícula de 3 e 15 $\mu\text{m}$  para o carbonato de cálcio e talco, respectivamente, provocaram um pequeno aumento na cristalinidade do polipropileno, o que foi atribuído à incorporação de finas partículas destas cargas com uma dispersão nítida observada por microscopia óptica, embora algumas aglomerações também fossem observadas. Shanchagrin et al., (1984) verificaram que um excesso de partículas grandes ou excesso de partículas extremamente finas podem prejudicar as propriedades reológicas, ocasionando problemas tanto na dispersão da carga quanto na processabilidade dos materiais carregados.

Pinto (1994), utilizando peneiras ABNT n<sup>os</sup> (80, 100 e 200), dispostas em série, realizou um estudo sobre a influência da granulometria da mica no grau de cristalinidade e na temperatura de cristalização do polipropileno quando este sistema era processado num misturador interno, moldado por compressão em forma de compósitos e em seguida analisado por DSC. Foi verificado que o grau de cristalinidade do polipropileno aumentou com o teor de mica, tendo atingido valores mais elevados para teores de carga na faixa de 20 a 30% em peso para as três faixas granulométricas incorporadas, diminuindo a concentrações mais elevadas. Estes resultados são atribuídos a um maior número de impedimentos do crescimento cristalino a teores elevados de carga o que leva a formação de cristais menores e menos perfeitos, resultando num decréscimo do grau de cristalinidade. Foi verificado também que o grau de cristalinidade do polipropileno também atingiu valores mais elevados para o caso onde a mica foi passada em peneira ABNT n<sup>o</sup> 80 ( $\bar{D}$ <180  $\mu\text{m}$ ). Neste caso, ao contrário dos compósitos com mica passada em peneiras ABNT n<sup>os</sup> 100 ( $\bar{D}$ <150  $\mu\text{m}$ ) e 200 ( $\bar{D}$ <75  $\mu\text{m}$ ), foi obtido um material com cristais maiores e mais perfeitos, uma vez que o número de núcleos de cristalização é menor. Foi verificado também um discreto aumento na temperatura de cristalização do polipropileno quando a mica era passada em peneira ABNT n<sup>o</sup> 200. Isto foi atribuído a um maior número de

núcleos efetivos proporcionado pela fina granulometria da carga iniciando a cristalização a temperaturas mais elevadas.

Grigoriev et al. (1973) estudaram o efeito da concentração (0-0,5) % em peso de sílica no grau de cristalinidade do polipropileno por DSC. Comprovaram que o grau de cristalinidade e a espessura lamelar aumentaram até uma concentração de 0,3 % de carga e diminuíram a partir desta concentração. Este comportamento foi atribuído ao fato de que pequenas adições de carga levaram a formação de cristais maiores e mais perfeitos levando a um aumento no grau de cristalinidade.

Quando a cristalização é analisada via DSC, o material que é usado como porta-amostra tem grande importância na cristalização do polipropileno. Menczel et al. (1983) avaliaram o efeito nucleante do talco para o polipropileno por cristalização não-isotérmica em concentrações variando de (0-10) % em peso desta carga usando como porta-amostra materiais tais como: Al (alumínio), Au (ouro) e Pt (platina). Seus estudos mostraram que a temperatura de cristalização do polipropileno aumentou com o aumento da concentração de talco, embora o grau de cristalinidade tenha diminuído quando do aumento desta concentração. Além disto, estes estudos mostraram também que a cristalização das amostras de polipropileno não-carregado contidas em porta-amostras tanto de Au quanto de Pt iniciam em temperaturas mais elevadas do que as analisadas em porta-amostras de alumínio. Os autores observaram também que após sucessivas cristalizações de uma mesma amostra de polipropileno não-carregado usando porta-amostra de Pt, dois picos eram registrados nos termogramas do DSC, enquanto que os cristalizados em porta-amostras de Au e Al não apresentaram picos duplos quando sujeitos ao mesmo tratamento térmico. Desta forma o pico duplo da curva não foi atribuído à degradação ou à presença de núcleos livres presentes na fusão. Segundo os autores, isto significa que parte da amostra em contato com o material do porta-amostra cristaliza separadamente; o que foi atribuído a um efeito nucleante da platina para o polipropileno.

Trotignon et al. (1992a) estudaram o efeito do talco do tipo 00S fornecido por Talc de Luzenac (estrutura lamelar e diâmetro médio das partículas de 10  $\mu\text{m}$ ), mica (lamelar com diâmetro médio das partículas de 80  $\mu\text{m}$ ) e volastonita (acircular com diâmetro médio das partículas de 80  $\mu\text{m}$ ) no grau de cristalinidade e temperatura de

cristalização do polipropileno. As amostras eram moldadas por injeção e, em seguida, analisadas por DSC. Foi verificado que pequenos teores destas cargas (3.25 % em peso de volastonita, 5.35 % em peso de mica e 0.5 % em peso de talco) aumentaram a temperatura de cristalização do polipropileno, sendo este efeito mais pronunciado para os filmes contendo talco, o que foi atribuído ao tamanho pequeno das partículas do talco e uma boa dispersão, aumentando o número de núcleos efetivos para a nucleação. O grau de cristalinidade diminuiu quando do aumento do teor destas cargas (0.5 e 2.35 % em peso de talco, 2.0 e 5.35 % em peso de mica e 9% de volastonita), sendo este efeito atribuído a uma diminuição da orientação macromolecular, visto por infra-vermelho (IR), especialmente na zona de cisalhamento. Foi verificado também que estas cargas induziram a uma diminuição na fadiga à flexão, o que foi atribuído diretamente ao efeito de fissuramento que surge a partir da superfície destas cargas, mas também indiretamente pela variação de estrutura como resultado do efeito nucleante das cargas durante o processamento. Foi observado também que estas cargas promovem a nucleação isotrópica heterogênea (especialmente no caso do talco) com a nucleação anisotrópica homogênea responsável pela presença dos esferulitos nucleados em fileira na zona de cisalhamento das amostras moldadas por injeção. Os mesmos autores em trabalho posterior (1992b) analisaram o mesmo sistema contendo a mesma concentração de carga para avaliar o efeito desta baixa concentração de carga em algumas propriedades mecânicas. Foi verificado que a dureza não modificou significativamente, mas a resistência à flexão aumentou em relação ao polipropileno não-carregado.

Khunová et al. (1988) estudaram a influência de diferentes tipos de cargas na cristalização do polipropileno. Foi verificado que a incorporação de carbonato de cálcio, zeólita e argila da china provocaram uma diminuição no grau de cristalinidade do polipropileno, quando do aumento do teor de carga. No caso da bentonita, foi observado um aumento no grau de cristalinidade do polipropileno para teores desta carga menor que 5% em peso, enquanto que teores mais elevados de bentonita (5, 10 e 20% em peso) levavam a uma diminuição da resistência mecânica e do grau de cristalinidade do compósito.

Maiti et al. (1992) verificaram a influência da concentração de caulim (0-60 % em peso) no grau de cristalinidade do polipropileno. Foi verificado que a baixos teores desta carga (0-5 % em peso), houve um aumento no grau de cristalinidade do polipropileno e que teores mais elevados desta carga provocaram uma diminuição desta propriedade. Estes autores afirmaram também que cargas tais como: talco,  $\text{CaCO}_3$ , vários silicatos e fibras de vidro, em geral reduzem o grau de cristalinidade deste polímero.

Morais (1995), estudou a influência da bentonita na cristalização do polipropileno por DSC usando teores de 0 a 40% em peso. As amostras eram homogeneizadas à quente num misturador interno, trituradas num moinho de facas e, em seguida prensadas. Foi verificado que a temperatura de fusão do polipropileno não foi alterada em função da incorporação da bentonita nos teores de cargas estudados, no entanto, a temperatura de cristalização aumentou progressivamente com o teor de carga acima de 10 % em peso, evidenciando o efeito nucleante desta carga para o polipropileno. Segundo Morais, o máximo grau de cristalinidade alcançável para o polipropileno foi para os teores de bentonita na faixa de 10 % em peso e que teores acima deste valor diminuem a cristalinidade do polipropileno. Estes resultados diferem um pouco dos reportados por Khunová et al. (1988), segundo os quais o grau de cristalinidade diminuiria para teores de bentonita acima de 5% em peso.

Morales et al. (1988), compararam o efeito nucleante do talco e sepiolita como carga para o polipropileno. Seus resultados evidenciaram que os compósitos de polipropileno contendo sepiolita cristalizaram num intervalo de tempo menor do que os compósitos carregados com talco, de forma que, logo após o ciclo de moldagem por injeção a cristalização final dos compósitos carregados com sepiolita está quase completada ao passo que, nos materiais carregados com talco, a cristalização continua após a moldagem por um período de algumas horas ou dias. Isto mostrou que a sepiolita atuou como um agente nucleante mais adequado para o polipropileno. Acosta et al. (1986), observaram que a sepiolita, argilomineral do mesmo grupo da atapulgita, aumentou o grau de cristalinidade do polipropileno.

Rabello (1989), foi o primeiro a avaliar o efeito mecânico e nucleante da incorporação da atapulgita ao polipropileno, em teores de (0 a 45%) em peso. Este autor



calculou o grau de cristalinidade dos compósitos por densidade usando como técnica de mistura um sistema de prensagem à quente em prensa hidráulica do material em estudo formando finas placas que foram submetidas a três triturações seguidas para conseguir uma melhor homogeneização. Verificou que houve aumento no grau de cristalinidade do polipropileno com o teor de carga, o que foi atribuído a uma boa molhabilidade da atapulgita pelo polipropileno. Rabello observou também por microscopia ótica de luz polarizada que após a adição de 9% em peso de atapulgita ao polipropileno, houve uma diminuição no tamanho dos esferulitos em comparação com o polipropileno puro obtido sob as mesmas condições. A grande quantidade de partículas limitaram o crescimento e aumentaram a quantidade de esferulitos.

Ramos (1994) estudou por DSC o efeito da atapulgita com teores de 0 a 40% em peso na cristalização do polipropileno em compósitos de polipropileno/atapulgita moldados por injeção. Foi observado que a adição de atapulgita nos teores de 0 a 15 % em peso provocou um aumento de até 16 °C na temperatura de cristalização do polipropileno para o teor de carga de 15 % em peso. Teores acima deste valor provocaram uma redução na temperatura de cristalização deste polímero. Estes resultados contrastam com os reportados por Rabello (1989), onde esta propriedade teria aumentado até uma concentração de 45% em peso de atapulgita. Esta discrepância pode ser atribuída à distintas técnicas utilizadas pelos pesquisadores, já que os métodos utilizados por Rabello para a mistura (ciclos de moldagem/prensagem) e determinação do grau de cristalinidade (densidade) são menos precisos e mais sujeitos a erros experimentais do que os utilizados por Ramos, onde os compósitos foram processados por extrusão e injeção e o grau de cristalinidade determinado por DSC. Segundo Grigoriev et al. (1973), teores mais elevados de carga implicariam na formação de cristais menores e menos perfeitos, uma vez que um número maior de sítios seriam nucleados, havendo portanto, maior número de impedimentos ao seu crescimento, resultando eventualmente numi decréscimo no grau de cristalinidade. Morais também observou que a mistura dispersiva da atapulgita no polipropileno feita em extrusora dupla-rosca favorece uma boa dispersão das partículas na matriz quando comparado à mistura feita em extrusora mono-rosca. Isto foi observado para todas as concentrações desta carga, e, o aumento verificado em  $G_c$  foi atribuído a

melhor dispersão desta carga, levando a formação de cristais com tamanhos mais uniformes e portanto mais perfeitos.

Embora Binsbergen (1966) tenha constatado que a maioria das substâncias inorgânicas mostrem uma pobre atividade nucleante em poliolefinas, alguns autores têm estudado vários tipos de tratamentos superficiais e alguns elementos químicos capazes de melhorar a atividade nucleante destas substâncias. Sterzynski et al. (1994) verificaram que a utilização de talco contendo resíduos de Ti e Al, induz à nucleação heterogênea, a cristalização do polipropileno para temperaturas ainda mais elevadas. Uma outra forma de aumentar a atividade de cargas minerais no polipropileno isotático é fazer um tratamento superficial com ácidos isobutírico ou ácido esteárico, aumentando a cristalinidade e velocidade de cristalização deste polímero em relação a este polímero carregado com cargas não-tratadas. Embora alguns autores tenham comprovado a eficiência de nucleação de cargas minerais usando alguns tratamentos superficiais, Morales et al. (1988) admitiram que alguns destes tratamentos diminuem esta atividade.

Acosta et al. (1986\*), pesquisaram o comportamento da cristalização do polipropileno com a incorporação da sepiolita tratada com diferentes ácidos orgânicos e não tratada. Os resultados indicaram que, tanto a sepiolita tratada quanto a não tratada atuaram como agente nucleante para o polipropileno, aumentando sua temperatura de cristalização embora este efeito tenha sido mais significativo com a utilização da carga tratada.

Laranjeira (1992), verificou o efeito da atapulgita tratada superficialmente com titanato (TTS) no grau de cristalinidade do polipropileno usando teores de carga de (0-40) % em peso, e comparou-os com os da carga não tratada em compósitos PP/atapulgita extrudados e em seguida moldados por injeção. Observou que houve aumento no grau de cristalinidade do PP com a adição da atapulgita não tratada, embora a temperatura de fusão apresentasse pouca variação. O tratamento desta carga, aumentou o grau de cristalinidade, porém não significativamente, embora a temperatura de fusão aumentasse discretamente. A diluição do titanato em nujol promoveu melhoras no Gc e Tm do PP e melhores propriedades foram obtidas a teores de TTS de 1 %, o que foi atribuído a uma melhor dispersão da atapulgita neste polímero, nestas condições.



Liu et al. (1996), estudaram o efeito nucleante do talco em polipropileno em função de um tratamento superficial desta carga usando uma série de finas camadas de fosfato, onde cada camada possuía (0.5-8.0)% em peso de fosfato. Seus resultados mostraram que o revestimento do talco com fosfato mostrou uma saturação da superfície coberta em cerca de 6% em peso de fosfato. A adição do talco, recoberto ou não, resultou em um aumento significativo na temperatura de cristalização do polipropileno demonstrando o efeito nucleante desta carga neste polímero. A influência do nível de cobertura de fosfato na temperatura de cristalização não era muito grande, embora um valor máximo fosse encontrado por volta de 0.5% em peso de fosfato. Resultados mostraram que a cobertura de fosfato melhorou a molhabilidade do talco pelo PP facilitando a dispersão durante o processamento, o que provocou um aumento no grau de cristalinidade do polipropileno até a concentração de 1% em peso de fosfato, diminuindo gradualmente a partir desta concentração. O fosfato, por sua vez, não teve efeito nucleante no PP, embora sua adição tivesse provocado um aumento no grau de cristalinidade do polipropileno.

É sabido que a atividade nucleante de uma substância depende de muitos fatores, dentre eles estão não só a natureza química e física do agente nucleante como também a interação entre este agente e o polímero. O método de mistura também pode afetar a atividade de um agente nucleante, já que a temperatura e taxa de cisalhamento utilizadas afetam o grau de cristalinidade do polímero. Por estes motivos, agentes nucleantes orgânicos por serem mais compatíveis com poliolefinas, são mais usados nesta classe de polímeros do que os inorgânicos (Kim et al., 1993). Dentre os agentes orgânicos, os derivados do sorbitol são considerados os mais eficazes na nucleação do polipropileno, fato este, que Sterzynski et al. (1994) atribuíram ao alto grau de dispersão destes agentes em poliolefinas levando a um aumento na temperatura de cristalização diminuindo o tempo no processo de injeção, aumentando o grau de cristalinidade, a resistência tênsil e módulo de elasticidade e diminuindo o tamanho dos esferulitos.

Hage (1988) fez um estudo sobre o efeito de dois tipos de agentes nucleantes orgânicos: sorbitol e benzoato de sódio nas propriedades térmicas de um polipropileno. Foi verificado que o sorbitol nucleou mais eficientemente o PP do que o benzoato de sódio que não foi considerado como nucleante para este polímero. Isto foi atribuído a dois

fatores: o tamanho das partículas do benzoato não é ideal para ser usado como agente nucleante para este polímero e as partículas deste agente passaram a formar aglomerados provocando uma diminuição acentuada na área superficial para nucleação. Um outro fator que foi atribuído por Hage para explicar a ineficiência desta substância como agente nucleante foi a sua natureza inorgânica, incompatível com o polipropileno.

Smith et al. (1994), estudaram vários tipos de agentes nucleantes orgânicos para o polipropileno. Identificaram que o sorbitol (tns), tri (4-metil-1-naftilideno) sorbitol, tri (4-metóxi-1-naftilideno) sorbitol, e dibenzilideno xilitol são bons nucleantes para o polipropileno, embora o sorbitol (tns) tivesse formado aglomerados na massa polimérica. Este fato foi atribuído a três fatores: (1) pobre mistura do polímero fundido durante o processo de extrusão, (2) o (tns) possuir uma auto-afinidade e (3) o (tns) ser incompatível com o polipropileno. A pobre dispersão do (tns) na massa polimérica pode ser atribuída à variações no processamento.

Alguns autores têm estudado polímeros e copolímeros usados como agentes nucleantes para o polipropileno. Lu et al. (1993), usaram um polipropileno (HP 35 AN) modificado superficialmente com 0.1% em peso de um agente nucleante (MILLAD 3940) e um copolímero de propileno e etileno (CP 35) como agentes nucleantes para o homopolímero de polipropileno isotático (HP 35). Através dos termogramas do DSC, verificaram que a temperatura inicial de cristalização do homopolímero de polipropileno usando o agente de nucleação (HP 35 AN) aumentou 17°C em relação a este homopolímero. Por outro lado, usando o copolímero (CP 35), a temperatura de cristalização inicial era de 10° C inferior a do homopolímero (HP 35) e 27° C abaixo da resina nucleada. Estas observações indicaram que a cinética de cristalização era substancialmente aumentada com a adição do agente nucleante, mas diminuiu pela incorporação de uma pequena quantidade de etileno dentro da cadeia polimérica.

Vários são os trabalhos que tratam da incorporação de fibras em termoplásticos cristalinos de forma que os efeitos desta incorporação na estrutura esferulítica e morfologia da matriz tem sido estudada extensivamente. As fibras de vidro, fibras de carbono e outros tipos de fibras têm sido adicionadas à termoplásticos cristalinos como o polipropileno para aumentar suas propriedades mecânicas e físicas (Huang et al. 1995). Estudos sobre a

morfologia do polipropileno na presença destas fibras tem indicado que sua superfície pode atuar como sítios nucleantes para este polímero. Quando a nucleação ao longo da superfície da fibra é muito densa, os cristalitos podem ser obrigados a crescer perpendicularmente à superfície da fibra em uma morfologia colunar ou em forma de disco. Isto resulta numa região transcristalina ao redor desta fibra, onde a morfologia cristalina é diferente daquela da massa polimérica (Klein et al., 1995). A existência desta transcristalinidade é dependente do tipo de fibra como também do tipo da matriz, além das condições de cristalização e variações de distância da superfície das fibras dentro do crescimento esferulítico normal (Avella et al., 1992). Fibras como kevlar e fibras de carbono podem nuclear extensivamente regiões transcristalinas, enquanto as fibras de vidro mostram uma habilidade menor de nucleação. Tem sido comprovado que tratamentos superficiais das fibras, ou o seu tamanho, pode afetar o desenvolvimento de transcristalinidade. A extensão da transcristalinidade depende do coeficiente de expansão térmica axial e da condutividade térmica da fibra (Reinsch et al., 1992).

Iroh et al. (1993), estudaram o efeito da adição de fibras de vidro curtas descontínuas na cristalização do polipropileno, como também, o efeito da incorporação do benzoato de sódio usado como agente nucleante para este polímero. Os autores verificaram que a incorporação de aproximadamente 0.5 % em peso de benzoato de sódio ao polipropileno resultou em um aumento de aproximadamente 50 % na velocidade de cristalização deste polímero, embora Hage (1988) tenha mostrado que o benzoato de sódio não fosse considerado um bom agente nucleante para este polímero. As fibras de vidro tiveram efeito semelhante, fato este atribuído à habilidade destas fibras nuclear e acelerar a cristalização da matriz do polipropileno, embora Avella et al. (1992) tenham observado que estas fibras não formam regiões transcristalinas.

Quillin et al. (1993), usaram DSC para analisar o efeito nucleante da celulose, tratada ou não com ácido esteárico, no polipropileno. Os resultados mostraram que a celulose não tratada atuou como agente nucleante para o polipropileno elevando sua temperatura de cristalização e produzindo uma região transcristalina ao redor da fibra. Por outro lado, o tratamento da fibra com ácido esteárico inativou a superfície responsável pela transcristalinidade. Os autores observaram também que o percentual de cristalinidade do

polipropileno com celulose não tratada é significativamente alto em relação a este polímero puro. Para o polipropileno carregado com celulose tratada superficialmente, o percentual de cristalinidade mostrou-se baixo em relação ao do polímero puro. Em 1994, Quillin et al. fizeram um estudo da cinética de cristalização não-isotérmica do polipropileno usando o mesmo sistema estudado em 1993 para encontrar o expoente de Avrami "n". Resultados mostraram que o polipropileno tem valores do expoente de Avrami "n = 4", muito próximos aos esperados teoricamente, indicando nucleação homogênea. Com a adição da fibra de celulose não tratada ao polipropileno, o expoente de Avrami varia de 2.7 a 2.9 para o estágio inicial da cristalização, indicando nucleação heterogênea com crescimento esferulítico seguido por um valor de 3.9 para o estágio final da cristalização, indicando nucleação heterogênea com crescimento esferulítico. Com o tratamento da celulose com ácido esteárico, os valores deste expoente variaram de 2.7-3.9. Estes resultados foram atribuídos a eficácia do tratamento superficial da celulose pela redução da habilidade de nucleação da celulose natural.

Narh et al. (1980) estudaram o efeito da densidade de núcleos na cinética de cristalização, morfologia e propriedades térmicas do polietileno carregado com talco na concentração de (0-5)% em peso cristalizado durante o resfriamento. Mostraram que o número de núcleos de cristalização influencia o tamanho dos esferulitos e a espessura lamelar, o que tem efeito no comportamento de fusão do material. Medidas de DSC foram feitas para determinar as temperaturas de fusão e cristalização. Ficou evidenciado que o tamanho dos esferulitos diminui e a espessura lamelar aumenta com a densidade de núcleos. Amostras com elevada densidade de núcleos têm mostrado elevadas temperaturas de cristalização e fusão, quando cristalizadas a taxas de resfriamentos constantes.

Gordon et al. (1993), determinaram o efeito da concentração de polímero, velocidade de resfriamento e adição de agente nucleante (ácido adipico) na cinética de cristalização não-isotérmica do polipropileno isotático. A cinética de cristalização não-isotérmica era analisada para um sistema de polipropileno isotático com e sem agente nucleante, onde o método de Ozawa era usado para caracterizar como a morfologia variava com a temperatura e velocidade de resfriamento. Dos resultados obtidos, foi verificado que, para velocidades de resfriamentos de 0.5-30°C/min, a temperatura de

cristalização do polipropileno aumentou com o aumento da concentração deste polímero, com a diminuição da velocidade de resfriamento e com a adição do ácido adípico usado como agente nucleante. Os valores do expoente “n” de Ozawa para as amostras do polipropileno puro não nucleado aumentaram de 2.8 a 3.3 numa faixa de temperatura variando de 114.2 a 133.2 °C. Estes valores indicaram uma boa aproximação com os valores citados na literatura, indicando um crescimento esferulítico tridimensional, resultando em uma nucleação instantânea. Quando valores de temperatura inferiores aos citados eram tomados, a nucleação variava de instantânea a esporádica, causando um aumento no valor de “n”. Foi comprovado também que ácido adípico é um bom agente nucleante para o polipropileno isotático, já que a pequena diferença entre a temperatura inicial e de cristalização confirma a hipótese de que a velocidade de cristalização global é mais rápida para as amostras nucleadas quando comparadas com as não nucleadas.

## **4. METODOLOGIA**

### **4.1 - Introdução**

Neste capítulo serão apresentados os materiais e a metodologia empregados na condução deste trabalho. Nos materiais estão incluídos as cargas minerais usadas como agentes nucleantes, o polipropileno isotático usado como matriz e os equipamentos usados para o desenvolvimento desta pesquisa.

### **4.2 - Materiais**

Os polímeros utilizados neste trabalho foram o polipropileno KM 6100 com MFI (3,5 g/10 min) e TM 6100 com MFI (16 g/10 min), fornecidos pela Polibrasil S.A. Indústria e Comércio - Camaçari/BA. As cargas minerais utilizadas como agente nucleante para o PP foram: bentonita, atapulgita, talco e  $\text{CaCO}_3$ . Destas, a bentonita, atapulgita e o carbonato de cálcio foram fornecidas pela União Brasileira de Mineração/Campina Grande-PB, sendo que a bentonita foi proveniente de Boa Vista/PB e a atapulgita proveniente de Nova Guadalupe, PI. O talco esteamínico 00S foi fornecido pela Polibrasil S.A. Indústria e Comércio localizada em Camaçari-BA. Segundo dados fornecidos pela Polibrasil S.A, este talco possui tamanho de partícula inferior a 10 microns com forma predominantemente lamelar (98 %).

### 4.3 - Mistura e moldagem das amostras

A metodologia empregada para mistura e moldagem dos materiais citados no item 4.2 está mostrada no fluxograma da Figura 11.

Inicialmente foi feita uma separação granulométrica das cargas: talco,  $\text{CaCO}_3$ , bentonita e atapulgita e as frações passantes em peneira ABNT N° 200 ( $\bar{D} = 75 \mu\text{m}$ ) e N° 325 ( $\bar{D} = 44 \mu\text{m}$ ), respectivamente, utilizadas. As cargas foram secas em estufa a  $110^\circ \text{C}$  por 48 horas e incorporadas em teores variando de (0-5) % em peso aos dois tipos de polipropileno [Km-6100 com MFI (3,5 g/10 min) e TM-6100 com MFI (16 g/10 min)] investigados. A incorporação foi feita por mistura dispersiva em misturador interno, com rotores tipo roller, acoplado ao reômetro de Torque System 90 da Haake-Buchler. As amostras foram homogeneizadas por 10 minutos a uma velocidade de rotação de 50 rpm e temperatura de  $180^\circ \text{C}$ . Logo após esta etapa, as amostras foram trituradas em moinho de facas (marca NBR 7094/modelo B5611088) para se obter um material com tamanho de partícula em torno de 3 mm. As amostras trituradas foram prensadas uniaxialmente em prensa hidráulica na forma de filmes, sob uma pressão de  $4,0 \text{ Kgf/cm}^2$  e  $180^\circ \text{C}$  por 5 minutos, tendo como substrato, folhas de alumínio colocadas entre as placas da prensa. Decorrido o tempo de prensagem, a pressão foi aliviada, as placas separadas e o conjunto (folhas de alumínio/filme) foram resfriados bruscamente por imersão em água gelada ( $\cong 5^\circ \text{C}$ ). Os filmes obtidos tinham, em média, 0,35 mm de espessura e as amostras recortadas a partir destes filmes, analisadas por calorimetria exploratória diferencial (DSC).

## METODOLOGIA

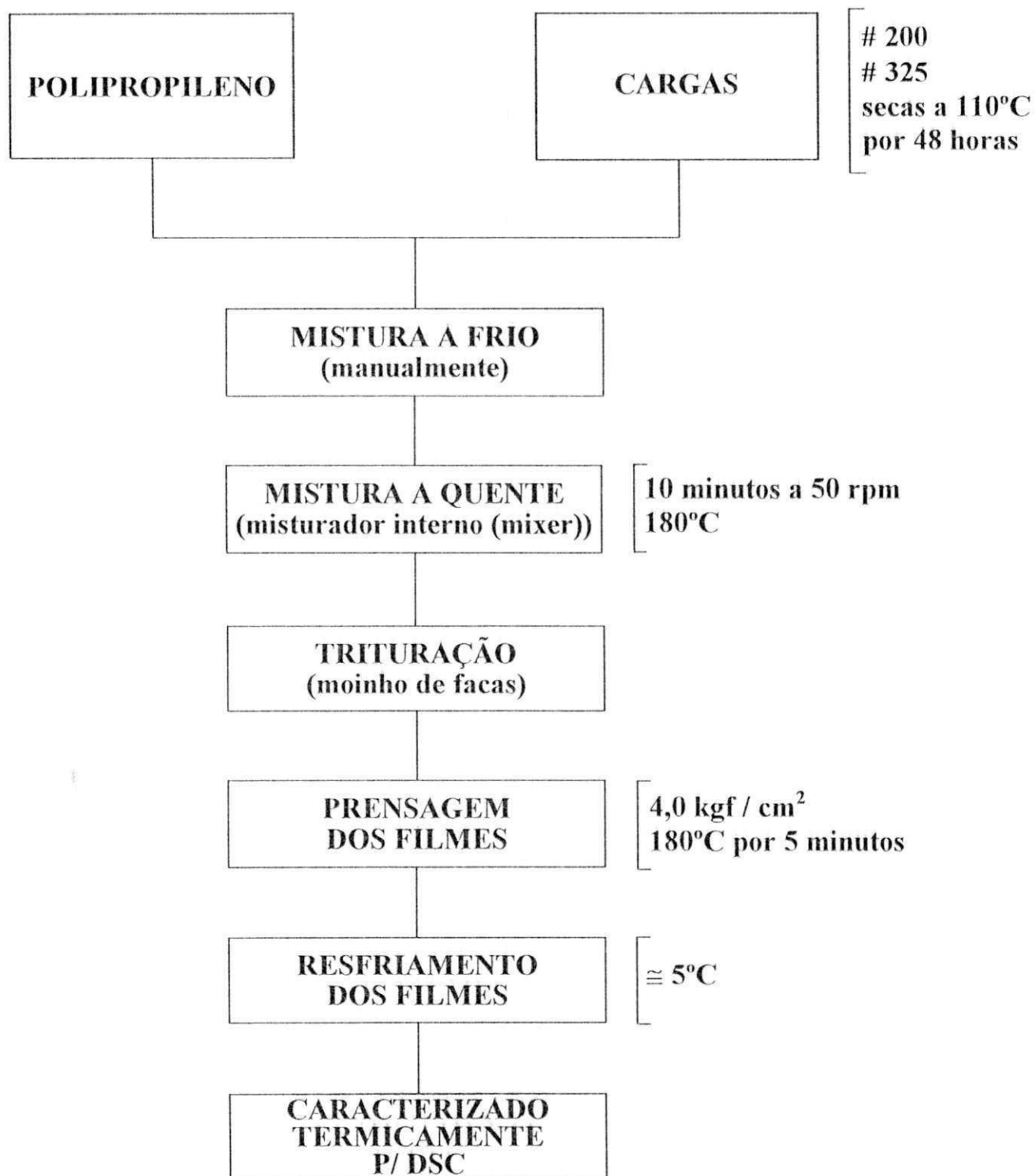


Figura 11 - Fluxograma de preparação e caracterização dos filmes.



#### 4.4 - Metodologia empregada para analisar as amostras

A história térmica, condições de processamento, granulometria das cargas, peso molecular e distribuição de peso molecular do polímero afetam a cristalização de polímeros semi-cristalinos. Sendo assim, neste trabalho foram realizados os seguintes estudos:

- 1) estudo preliminar comparativo sobre a influência do PM de dois polipropilenos [(MFI = 3,5 g/10 min) e (MFI = 16 g/10 min)] na temperatura de cristalização do sistema PP/cargas minerais (bentonita e talco). Neste estudo, o efeito das cargas passantes em peneira # 200, incorporadas em teores de 0 a 0,5 % em peso, na T<sub>c</sub> das duas matrizes citadas foi determinada por DSC a uma velocidade de aquecimento/resfriamento de 10 °C/min. Foi verificado que, em termos percentuais, a maior variação na temperatura de cristalização ocorreu para o polipropileno de menor índice de fluidez (MFI = 3,5 g/10 min) carregado com talco e bentonita. Desta forma, escolheu-se o PP(KM6100) como matriz para estudos posteriores sobre o efeito nucleante de cargas minerais em PP;
- 2) escolhido o tipo de PP mais adequado, analisou-se o efeito do tipo e granulometria da carga como nucleante em sistemas PP/cargas minerais. Para tanto, o talco, bentonita, atapulgita e CaCO<sub>3</sub>, passadas em ABNT N° 200 e 325, respectivamente foram incorporadas ao PP (KM6100) em teores de carga variando de (0-5) % em peso, e as amostras analisadas por DSC conforme descrito no item anterior (1). A partir dos termogramas obtidos foram determinados os valores de T<sub>c</sub>, T<sub>m</sub> e G<sub>c</sub> para cada sistema investigado. Os resultados mostraram que o maior efeito nucleante foi obtido com cargas passadas em ABNT N° 325, e que dentre as cargas utilizadas, a atapulgita e o talco foram as mais eficientes para o PP. A Figura 12 mostra uma representação típica de termogramas do DSC para o polipropileno com e sem agente nucleante (AN) (Kadir et al., 1989). A partir destes dados selecionou-se o tipo e concentração de carga a serem empregados para estudar a cinética de cristalização não-isotérmica. A eficiência de nucleação das cargas (atapulgita, CaCO<sub>3</sub>, talco e

bentonita) no polipropileno foi determinada segundo o método descrito por Fillon et al., (1994);

- 3) escolhidos os sistemas mais adequados (PP/tipo de carga e granulometria), as amostras foram sujeitas a ciclos de aquecimento na taxa de 10 °C/min e resfriamento nas taxas de 2, 5 e 10 °C/min para analisar a cinética de cristalização não-isotérmica. A Figura 13 mostra o fluxograma da temperatura de cristalização variando em função da velocidade de resfriamento de uma amostra de polipropileno puro (Quillin et al., 1994). O expoente “n” foi determinado segundo o método de Ozawa para cristalização não-isotérmica.

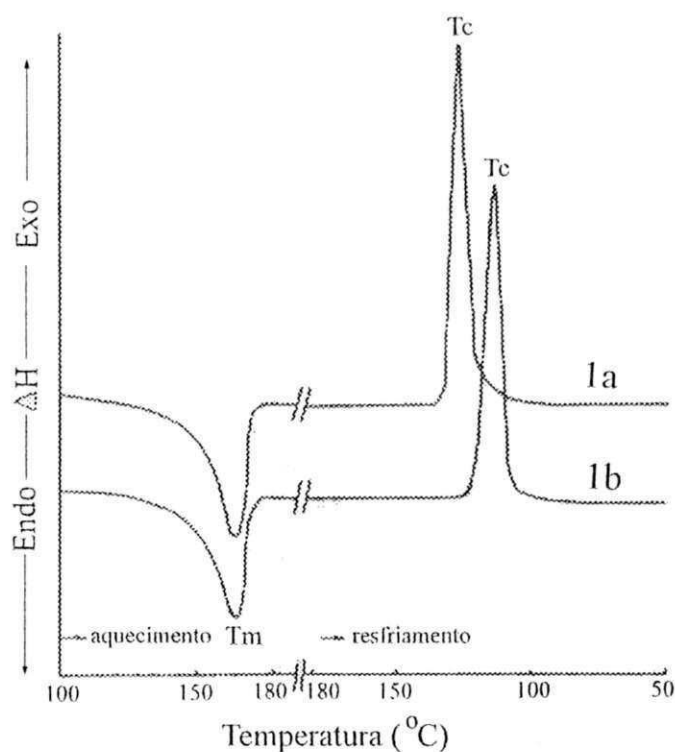
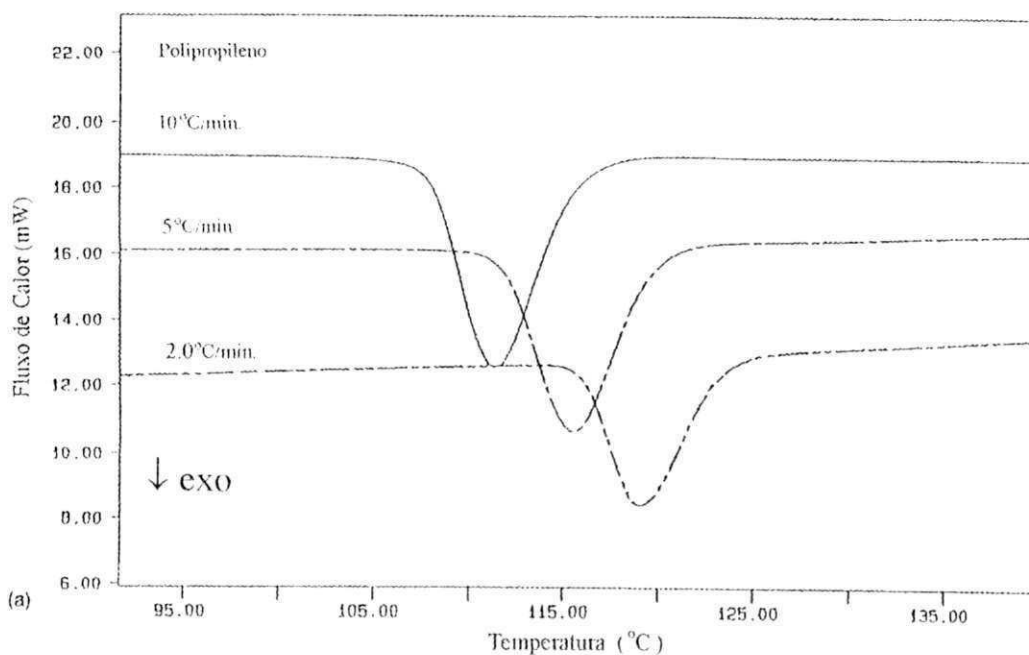


Figura 12 - Curvas típicas de cristalização do PP: (1a) com AN; (1b) sem AN



**Figura 13 - Curvas típicas de cristalização do PP sem AN.**

#### 4.5 - Caracterização térmica das amostras

O método de caracterização térmica utilizado neste trabalho foi o de calorimetria exploratória diferencial (DSC).

Os experimentos foram realizados sob condições não-isotérmicas, onde os termogramas de cristalização do DSC, obtidos no Thermal Analyst 2000-DSC 10, foram usados para determinar a eficiência da nucleação heterogênea usando o polipropileno puro e carregado com cargas minerais. Na cinética de cristalização não-isotérmica foram avaliados os termogramas de cristalização para o cálculo da cristalinidade relativa e do expoente "n" de Ozawa, segundo o método realizado por Gordon et al., (1993).

A análise no DSC baseou-se em dois ciclos térmicos, segundo o procedimento reportado por Sterzynski et al., (1994). As amostras com peso médio de 5 mg, foram

colocadas em painéis de alumínio (não-herméticas) e aquecidas de 50 a 210 °C, permanecendo nesta temperatura durante 5 minutos e resfriadas de 210 até 50 °C. As taxas de aquecimento e resfriamento utilizadas foram de 10 °C/min, respectivamente. Os dois ciclos foram necessários para eliminar por completo os vestígios da cristalização existente quando da moldagem dos filmes. Os resultados da temperatura de fusão, grau de cristalinidade, temperatura de cristalização e variação da entalpia foram obtidos na segunda fusão e segunda etapa de cristalização. Para os cálculos de cinética de cristalização não-isotérmica foram realizados dois ciclos (aquecimento/resfriamento) utilizando uma taxa de aquecimento de 10° C/min e resfriamento de 10, 5 e 2° C/min, onde foram usados os resultados do termograma de cristalização do segundo ciclo. Todos os experimentos foram realizados sob atmosfera inerte (Argônio) para evitar a oxidação e conseqüente degradação do material.

O grau de cristalinidade foi determinado a partir dos termogramas de DSC. As entalpias atribuídas à fusão do PP foram determinadas e divididas pela entalpia de uma amostra de PP 100% cristalina e o grau de cristalinidade da amostra definida pela equação 13 abaixo (Avella et al., 1992). Para o polipropileno 100% cristalino adotou-se o valor de 207,00 J/g para a entalpia de fusão (Wunderlich, 1995).

$$G_c = (\Delta H_f / \Delta H_f^0) \cdot 100\% \quad (\text{Equação 13})$$

Onde:

$G_c$  = grau de cristalinidade do polímero

$\Delta H_f$  = variação de entalpia de fusão da amostra

$\Delta H_f^0$  = variação de entalpia de fusão para o mesmo polímero 100% cristalino.

#### 4.6 - Método de Fillon

A eficiência de um agente nucleante pode ser determinada de forma quantitativa segundo uma escala de eficiência proposta por Fillon et al. (1994). Este método faz uso da calorimetria exploratória diferencial convencional para medir a variação da temperatura de cristalização determinada pelo nucleante em relação à de autonucleação. Este efeito pode estar correlacionado ao tamanho dos esferulitos, e indica a variação potencial de melhoramento pela incorporação de aditivos nucleantes. Este método propõe o uso de uma escala para avaliar a eficiência dos aditivos usados como agentes nucleantes para a cristalização do polipropileno isotático. Para tanto, este procedimento permite determinar os limites superior e inferior da temperatura de cristalização deste polímero. Esta escala é definida pela equação 14 abaixo (Fillon et al., 1993).

$$NE = [(T_c - T_{c1}) / (T_{c2m\acute{a}x} - T_{c1})] \cdot 100\% \quad (\text{Equação 14})$$

Onde:

NE = é a eficiência de nucleação

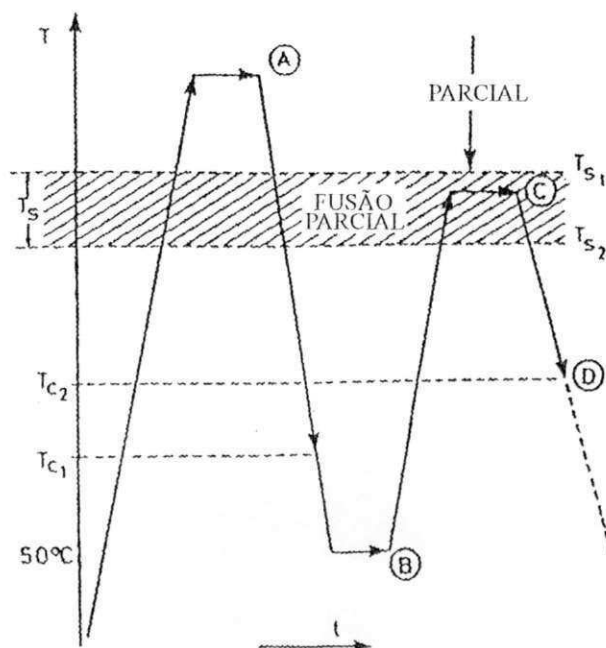
$T_c$  = é a temperatura de cristalização com ou sem a presença de aditivo

$T_{c1}$  = menor temperatura de cristalização do polímero sem aditivo

$T_{c2m\acute{a}x}$  = maior temperatura de cristalização do polímero autonucleado

O procedimento usado neste trabalho para encontrar estas variáveis estão descritos abaixo, de acordo com o método usado por Fillon et al., (1994).

Foram realizados quatro passos térmicos para controlar o processo da autonucleação do polipropileno isotático. A autonucleação proporciona uma quantidade de núcleos considerável para a cristalização deste polímero, pois leva em consideração a fusão parcial das lamelas cristalinas. A Figura 14 mostra os passos térmicos da autonucleação do polipropileno descritos neste trabalho.



**Figura 14 - Procedimento da autonucleação do polipropileno analisado por DSC. Quatro etapas (A), (B), (C), (D) estão envolvidas a uma velocidade de aquecimento e resfriamento de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .**

A seqüência do procedimento mostrado na Figura 14 está descrita abaixo:

- 1) inicialmente (etapa A) o polipropileno puro foi aquecido de  $50^{\circ}\text{C}$  até  $210^{\circ}\text{C}$  a uma taxa de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , permanecendo nesta temperatura por 10 minutos de modo a garantir sua completa fusão. Esta fusão esta etapa inicial visa eliminar todos os núcleos remanescentes, exceto aqueles que são resistentes a esta temperatura (ex: os resíduos catalíticos);
- 2) em seguida (etapa B), o polipropileno foi resfriado a uma taxa de resfriamento de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  até a temperatura de  $50^{\circ}\text{C}$ , de onde  $T_{c1}$  foi determinado;
- 3) na etapa seguinte (etapa C), o polipropileno foi novamente aquecido a  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  até uma  $T_s$  (temperatura de fusão parcial ou temperatura de autonucleação), com valores bem próximos à da sua temperatura de fusão ( $T_m = 165^{\circ}\text{C}$ ). Nesta etapa, a

concentração de cristais remanescentes aumentam atingindo um nível de saturação quando  $T_s = T_{s2}$ ;

- 4) Em seguida (etapa D), o polipropileno foi resfriado na mesma taxa de resfriamento, obtendo  $T_{c2}$ , onde ( $T_{c2} \geq T_{c1}$ ). Este aumento na temperatura de cristalização indica que houve um aumento na concentração de núcleos induzido pelo processo de autonucleação. Desta forma, a amostra do polipropileno autonucleada cristaliza a uma alta temperatura de cristalização ( $T_{c2máx}$ ).

Durante a realização deste experimento, foram testadas três temperaturas de autonucleação para o polipropileno ( $T_s = 167^\circ \text{C}$ ,  $T_s = 166^\circ \text{C}$  e  $T_s = 165^\circ \text{C}$ ). O maior valor de  $T_{c2}$ , isto é,  $T_{c2máx}$  foi obtido para  $T_s = 166^\circ \text{C}$ . Os valores limites utilizados para calcular a eficiência de nucleação das cargas minerais usadas como agentes nucleantes ao PP foram:  $T_{c1} = 110,4^\circ \text{C}$  e  $T_{c2} = T_{c2máx} = 138,1^\circ \text{C}$  para  $T_s = 166^\circ \text{C}$ . Para  $T_s = 165^\circ \text{C}$  não foi possível obter via DSC o valor de  $T_{c2}$ . A Figura 15 mostra a variação nas temperaturas de cristalização obtidas em função das temperaturas de autonucleação (etapa C da Figura 14).

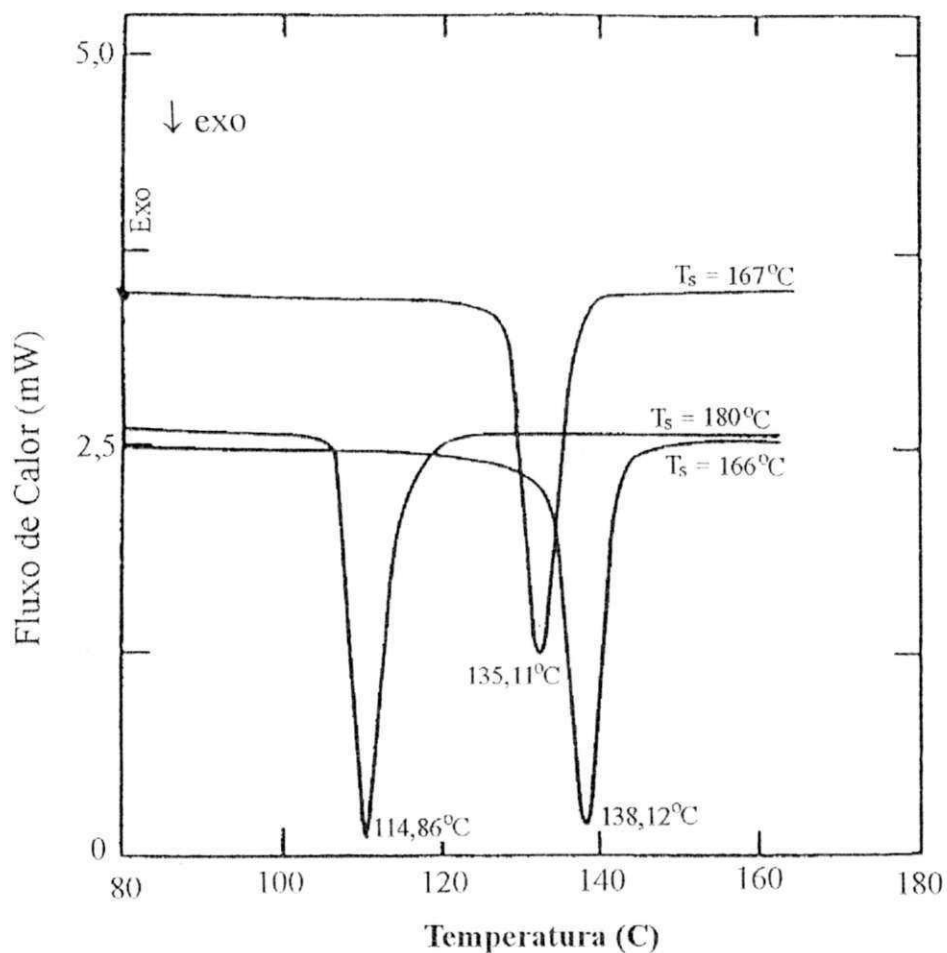


Figura 15 - Exotermas de cristalização do PP após fusão em várias  $T_s$  como indicado nas curvas correspondentes.

#### 4.7 - Cálculo da cinética de cristalização não-isotérmica usando o método de Ozawa

O método de Ozawa é aplicado à cristalização não-isotérmica e permite a determinação do coeficiente “n” que está relacionado à morfologia cristalina desenvolvida pelo material. Neste método, a cristalinidade da amostra em diferentes intervalos de



temperatura é estimada a cada temperatura de resfriamento. No presente estudo, a área do picos de cristalização e de suas frações foram determinadas por pesagem. Os picos de cristalização das amostras de polipropileno contendo (0, 1, 2 e 5%) em peso de atapulgita e talco resfriadas nas velocidades de 2, 5 e 10° C/min foram desenhados em papel milimetrado, recortados e pesados em intervalos de temperatura de 2 °C e seu peso comparado ao de 1 cm<sup>2</sup> do mesmo papel. A partir destas pesagens determinou-se a área neste intervalo de temperatura e calculou-se a cristalinidade relativa segundo a equação 15 abaixo. A Figura 16 mostra a variação da cristalinidade relativa em função da temperatura a várias velocidades de resfriamentos usando o método de Ozawa (Acosta et al., 1992). O expoente “n” de Ozawa foi calculado segundo descrito no item 2.6.

$$\alpha(T) = \frac{A_{(T)}}{A_{(total)}} \quad \text{(Equação 15)}$$

$$\text{ou} \quad \alpha(T) = M_{(T)}/M_{(TOTAL)}$$

Onde:

$\alpha(T)$  = cristalinidade relativa no ponto T

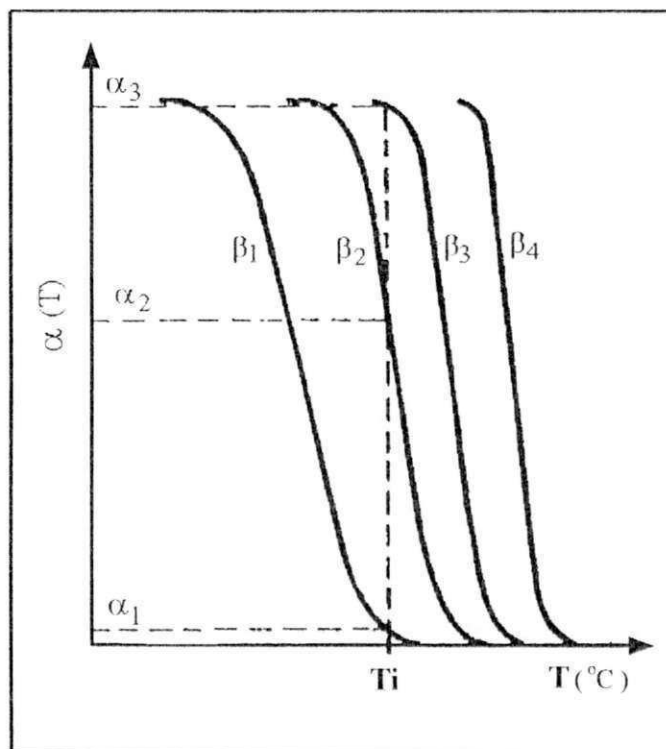
T = temperatura

$A_{(T)}$  = área parcial até a temperatura T

$A_{(total)}$  = área total

$M_{(T)}$  = massa parcial até a temperatura T

$M_{(TOTAL)}$  = massa total



**Figura 16 - Cristalinidade relativa em função da temperatura a várias velocidades de resfriamento.**

#### 4.8 - Ensaio de microscopia

Os mesmos filmes preparados para análise no DSC foram usados para os ensaios de microscopia ótica. Utilizou-se um aumento de 50x/20 para observar a distribuição das partículas das cargas na matriz polimérica. As análises foram feitas em microscópio ótico de transmissão (marca: NIKON; modelo: LABOPHOT).

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 - Introdução

Neste capítulo, os dados obtidos para o efeito nucleante de cargas minerais em polipropileno são apresentados e discutidos. Para tanto, foram investigado o efeito do tipo, teor e granulometria de quatro cargas minerais (talco, atapulgita, bentonita e  $\text{CaCO}_3$ ) na  $T_m$ ,  $T_c$  e  $G_c$  do polipropileno isotático. A eficiência de nucleação destas cargas no PP foram determinadas pelo método de Fillon et al. (1993). O efeito de diferentes taxas de resfriamentos nestas propriedades também foram determinados e o método de Ozawa para a cinética não-isotérmica foi utilizado para a determinação do expoente “n”. Todos os estudos foram conduzidos em filmes obtidos pela prensagem uniaxial de amostras processadas em misturador interno. A técnica utilizada para determinação dos parâmetros térmicos foi a calorimetria exploratória diferencial (DSC).

### 5.2 - Caracterização térmica

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi empregada no estudo do comportamento de fusão/cristalização do polipropileno isotático puro e carregado com diferentes cargas minerais. Num estudo preliminar, amostras contendo dois tipos de polipropileno [KM6100 com MFI (3,5 g/10 min) e TM6100 com MFI (16 g/10 min)] carregados com talco e bentonita foram analisadas por DSC. Os termogramas obtidos foram comparados com o do PP puro em termos da variação percentual da temperatura de cristalização, conforme mostrado na Tabela 1. Observa-se que, em termos percentuais, o PP (KM6100), ou seja, aquele com menor índice de fluidez, apresenta maior variação na sua  $T_c$ , ou seja, é mais sensível à adição das cargas minerais utilizadas do que o PP de maior índice de fluidez (TM6100). Sendo assim, em estudos posteriores sobre a influência do tipo, teor e granulometria das cargas minerais estudadas na nucleação do PP, utilizou-se

o PP (KM6100). Os termogramas de cristalização para estes sistemas estão apresentados no Anexo 2.

**Tabela 1 - Variação percentual da temperatura de cristalização de dois tipos de polipropileno: KM6100 e TM6100 carregados em relação a estes polímeros puros.**

PP/% nucleante	Tc (° C)	Δ% (Tc)
TM6100	115,40	0
TM6100/0.05% bentonita	112,42	- 2,6
TM6100/0.05% talco	119,39	3,3
TM6100/0.5% bentonita	113,30	- 1,8
TM6100/0.5% talco	122,24	5,6
KM6100	110,47	0
KM6100/0.05% bentonita	111,30	0,7
KM6100/0.05% talco	115,74	4,5
KM6100/0.5% bentonita	110,98	0,4
KM6100/0.5% talco	118,82	7,0

Os resultados para a temperatura de cristalização obtidos a partir dos termogramas de cristalização dos sistema PP/cargas minerais contendo as cargas talco, bentonita, atapulgita e CaCO<sub>3</sub> passadas em ABNT N° 200 e 325, com teores de carga variando de 0 a 5 % em peso incorporadas ao PP (KM6100) estão apresentados nas Tabelas 2 e 3 do Anexo 1. Estes resultados são mostrados e discutidos a seguir.

As Figuras 17 e 18 evidenciam que a adição de talco, atapulgita, carbonato de cálcio e bentonita provocam aumento na temperatura de cristalização do polipropileno e que este aumento é dependente do teor e granulometria das cargas. Dentre estas cargas, o talco e a atapulgita mostram um efeito nucleante maior no PP, registrando-se um aumento máximo de 17 °C na Tc quando a atapulgita é usada numa concentração de 2 % em peso e

passada em peneira # 325 e um aumento de 11,77 °C na Tc do PP quando o talco é usado na concentração de 5 % em peso passada em peneira # 200.

A Figura 17 mostra que, para as cargas minerais utilizadas e passantes em peneira # 200, o talco é a carga que provoca cristalização do PP em temperaturas mais elevadas. Este efeito pode ser atribuído à melhor dispersão desta carga na matriz como também à uma melhor adsorção da carga pela matriz e a um aumento das características físico-químicas entre a carga e a matriz. O talco 00S é uma carga micronizada que apresenta partículas uniformes e finamente divididas com pouca tendência à aglomeração. Desta forma, o número de núcleos efetivos para a cristalização tende a ser maior para esta carga. Estas observações estão de acordo com a reportada por Trotignon et al. (1992a) que mostraram que cargas minerais usadas em baixos teores tais como: volastonita (3.25 % em peso), mica (5.35 % em peso) e talco (0.5 % em peso), aumentaram a Tc do polipropileno, sendo este efeito mais pronunciado para os filmes contendo talco, o que foi atribuído ao tamanho pequeno das partículas de talco e uma boa dispersão, aumentando o número de núcleos efetivos para a nucleação.

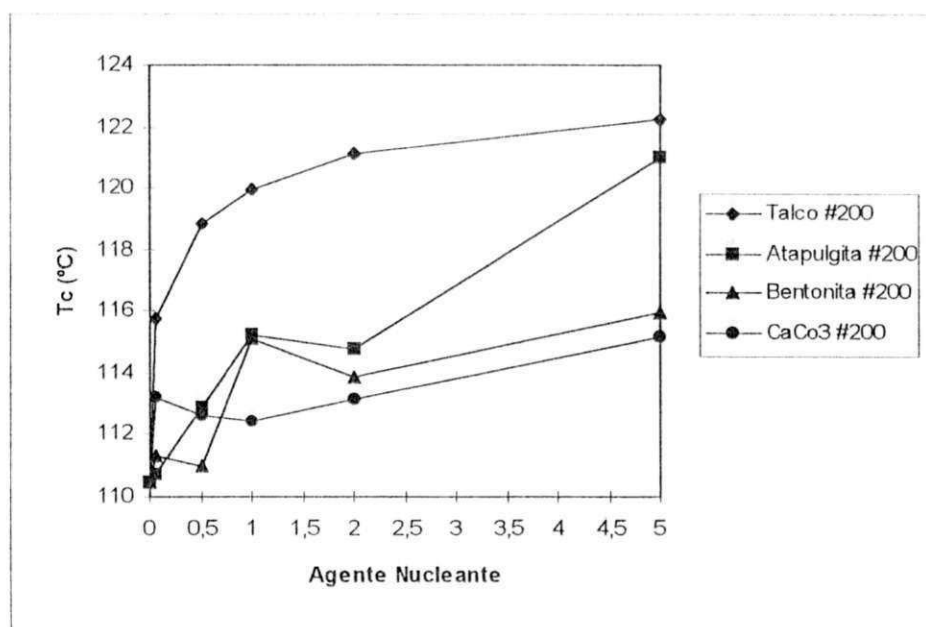


Figura 17 - Influência da concentração e tipo de cargas minerais na Tc do PPI.

Na Figura 18 observa-se que a adição de talco, atapulgita, carbonato de cálcio e bentonita passantes em peneira # 325 também provocam um aumento na temperatura de cristalização do polipropileno. Novamente, talco e atapulgita mostram ser agentes nucleantes mais eficazes do que o  $\text{CaCO}_3$  ou bentonita, o que pode ser atribuído à uma maior afinidade carga/matriz e a forma e razão de aspecto das cargas que são plaquetárias e acirculares, respectivamente, enquanto que as outras (bentonita e  $\text{CaCO}_3$ ) são cargas globulares. A única diferença de comportamento observado com a variação da granulometria é que enquanto para o talco valores mais elevados da  $T_c$  são obtidos a 5 % em peso de carga nas duas granulometrias investigadas, para a atapulgita este máximo ocorre a 5 % em peso para esta carga passante em peneira # 200 e a 2 % em peso, passante em # 325. Isto pode ser atribuído à maior tendência à aglomeração exibida pela atapulgita, que seria intensificada em granulometrias menores.

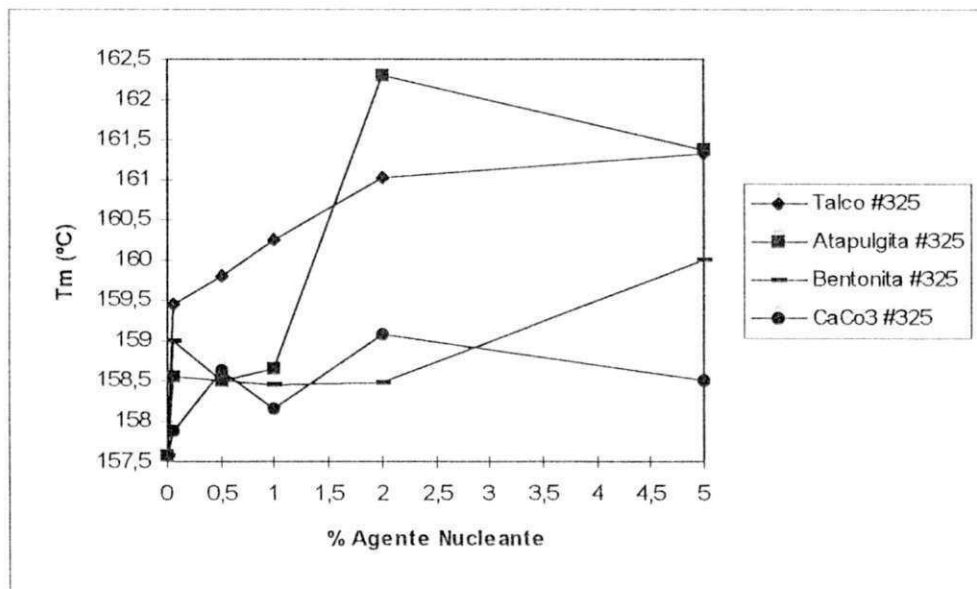
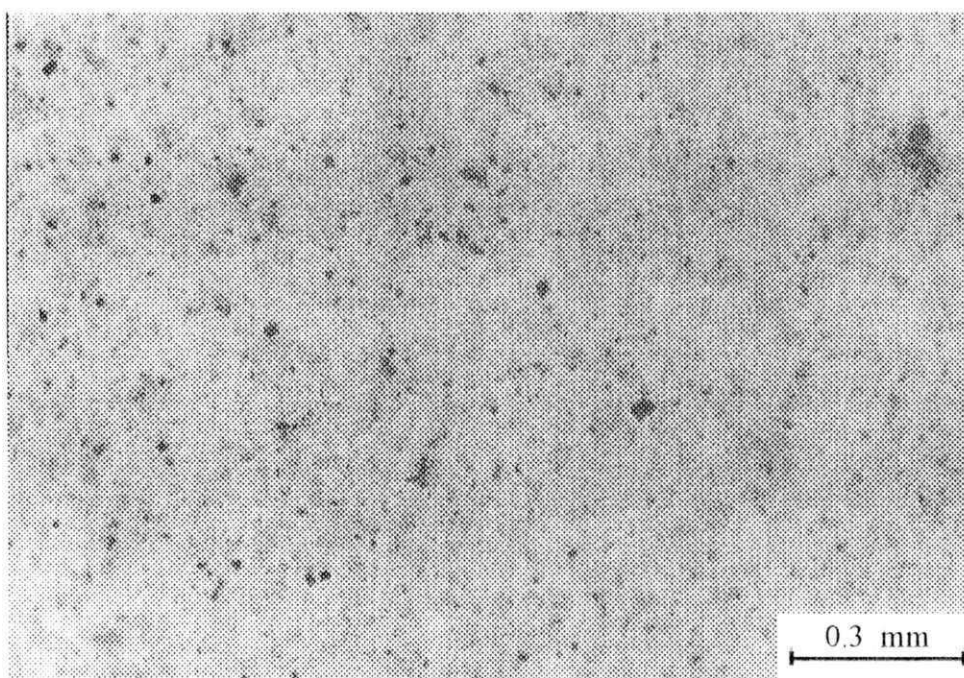


Figura 18 - Influência da concentração e tipo de cargas minerais na  $T_c$  do PPI.

Cargas finas têm facilidade para formar aglomerados durante o processamento e estas partículas geralmente interagem umas com as outras através das forças de Van-der-Waals, forças eletrostáticas e dipolo-dipolo (Bigg, 1983). Quanto menor o tamanho das

partículas, mais eficientes tornam-se estes campos e maior a capacidade de aglomeração, ao contrário do que ocorre quando estas partículas são grandes. Além disto, estudos reológicos demonstraram que partículas muito grandes ou extremamente finas, podem ocasionar problemas tanto na dispersão da carga quanto na processabilidade dos materiais carregados (Shanchagrin et al., 1984). Visando confirmar a hipótese de que a teores mais elevados de carga e de menor granulometria haveria a formação de aglomerados, fez-se uma análise microscópica de transmissão dos filmes investigados. As Figuras 19 e 20 mostram a distribuição das partículas de atapulgita com teores de 2 e 5 % em peso no PP. A Figura 19 mostra que a um teor de atapulgita de 2 % em peso, o grau de aglomeração é menor e que as partículas encontram-se relativamente bem dispersas favorecendo, portanto, a cristalização do PP à temperaturas mais elevadas. Este fato foi observado por Binsbergen (1966) e Hage (1988) quando estudaram o mecanismo de nucleação polimérica usando cargas minerais.

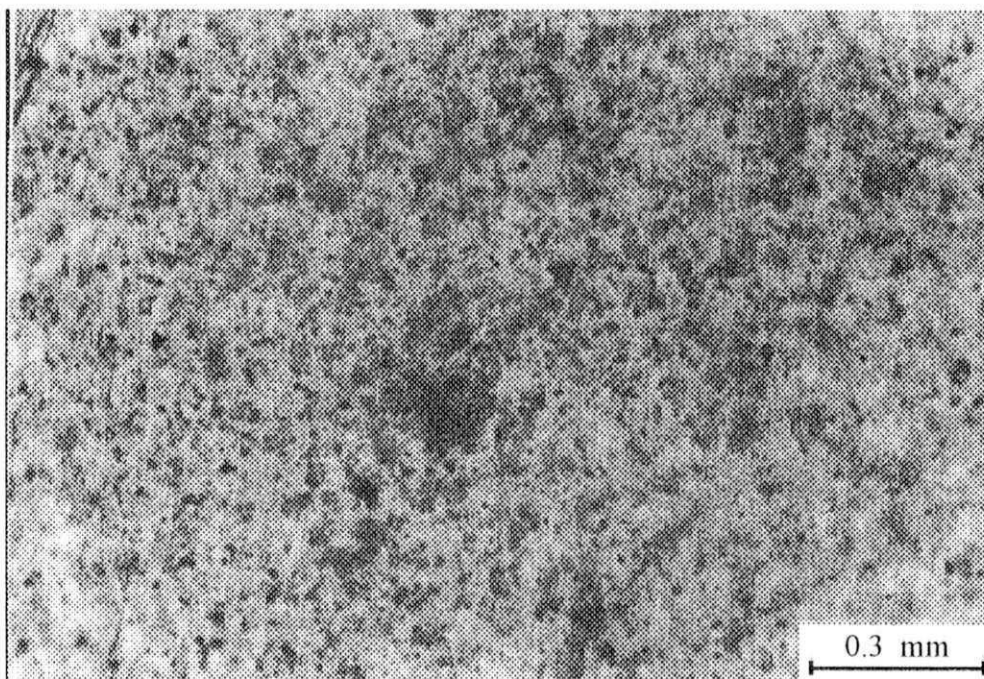


**Figura 19 - Microscopia ótica de transmissão dos filmes de PP com 2% de atapulgita passada em # 325.**



Um outro fator que pode estar associado a maior atividade nucleante da atapulgita nesta concentração em relação às outras cargas investigadas pode estar relacionado à superfície irregular, resultante da presença de poros e cavidades, que favorecem a molhabilidade da carga pelo polímero. Este comportamento foi observado por Ramos (1994) quando a atapulgita era incorporada ao PP nos teores de carga variando de 0 a 15 % em peso. Estudos realizados por Binsbergen (1966) mostraram que a energia superficial fornecida no mecanismo de nucleação é dependente da forma geométrica, concentração e natureza química do aditivo.

Na Figura 20 observa-se que a adição de 5 % em peso de atapulgita ao PP não provoca uma dispersão nítida das partículas, o que pode ser atribuído à dificuldades na dispersão ou uma má homogeneização durante o processamento, levando a um menor número de núcleos efetivos para a cristalização.



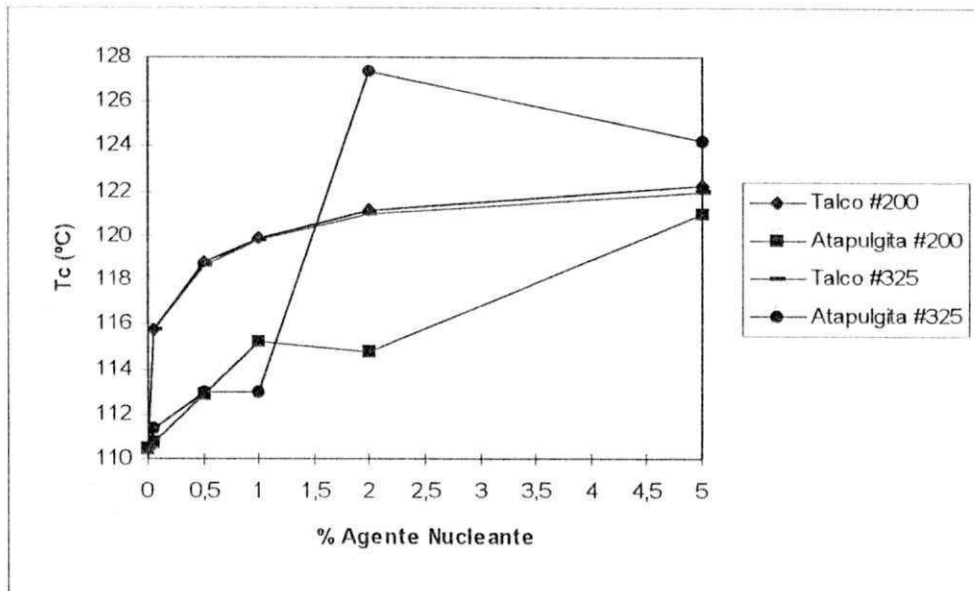
**Figura 20 - Microscopia óptica de transmissão dos filmes de PP com 5% de atapulgita passada em # 325.**



Alguns dos termogramas de cristalização do PP nucleado pelas cargas talco,  $\text{CaCO}_3$ , bentonita e atapulgita passadas em peneira ABNT n° 325 e incorporadas ao PP em teores de 1, 2 e 5 % em peso, estão mostrados no Anexo 2. Pode-se observar a presença de um segundo pico de cristalização formado a uma temperatura inferior, quando a atapulgita é incorporada ao PP nos teores de 2 e 5 % em peso. Acosta et al. (1986), observaram o mesmo comportamento quando da incorporação da sepiolita, um argilomineral do mesmo grupo da atapulgita, ao PP no teor de 10 % em peso. Este comportamento foi atribuído à formação de uma “mesofase” que representa uma fase polimérica de morfologia distinta entre a partícula da carga e a fase polimérica propriamente dita. Segundo estes autores, o mecanismo de nucleação e crescimento das duas fases são diferentes, sendo que o pico de cristalização menor representa a mesofase e o mais largo representa a fase polimérica propriamente dita. As outras cargas investigadas não apresentam este tipo de comportamento em seus termogramas de cristalização, nos teores estudados.

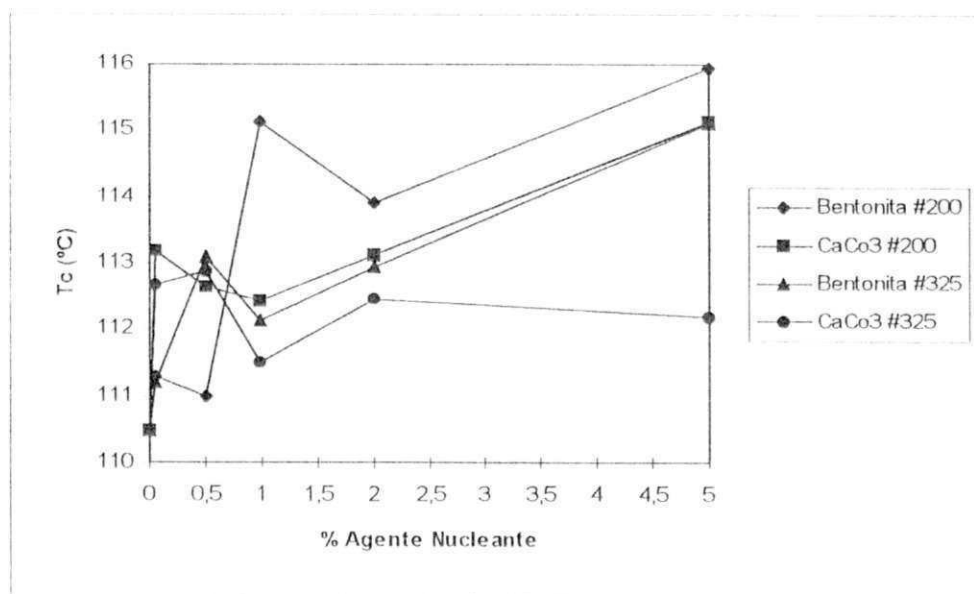
As Figuras 21 e 22 ilustram mais claramente o efeito da granulometria das cargas na Tc do PP. A Figura 21 ilustra o efeito da incorporação do talco e atapulgita à diferentes granulometrias na Tc do PP (KM6100). observa-se que, para o talco, não há efeito da granulometria na Tc do PP. Isto já era esperado e é atribuído ao fato desta carga ser micronizada e ter tamanho médio das partículas de 10  $\mu\text{m}$ . Portanto o peneiramento em peneiras ABNT n° 200 ( $\bar{D} = 75 \mu\text{m}$ ) e n° 325 ( $\bar{D} = 44 \mu\text{m}$ ) não levaria a uma verdadeira separação granulométrica, já que usou-se a fração passante nas referidas peneiras. Fica evidenciado que o talco atua como agente nucleante para o PP, aumentando sua Tc. O mesmo comportamento foi observado por McGenity et al. (1991; 1992) e Trotignon et al. (1992a), que mostraram que pequenas quantidades de talco micronizado provocaram um aumento considerável na Tc do PP. No caso da atapulgita, há uma variação significativa na Tc do PP em função da granulometria, principalmente para as frações passantes em peneira ABNT n° 325. Isto evidencia que, no caso da atapulgita, o peneiramento foi eficiente e que partículas menores levam a um maior número de núcleos efetivos capazes de iniciar a cristalização do PP à temperaturas mais elevadas. Efeito semelhante foi reportado por Pinto (1994), onde foi verificado a influência da granulometria da mica passante em peneiras ABNT n°s 80, 100 e 200. A autora observou que a mica passada em # 200

apresentou um discreto aumento na Tc do PP em relação às outras peneiras, o que foi atribuído ao tamanho da partícula ser maior proporcionados pela fina granulometria da carga.



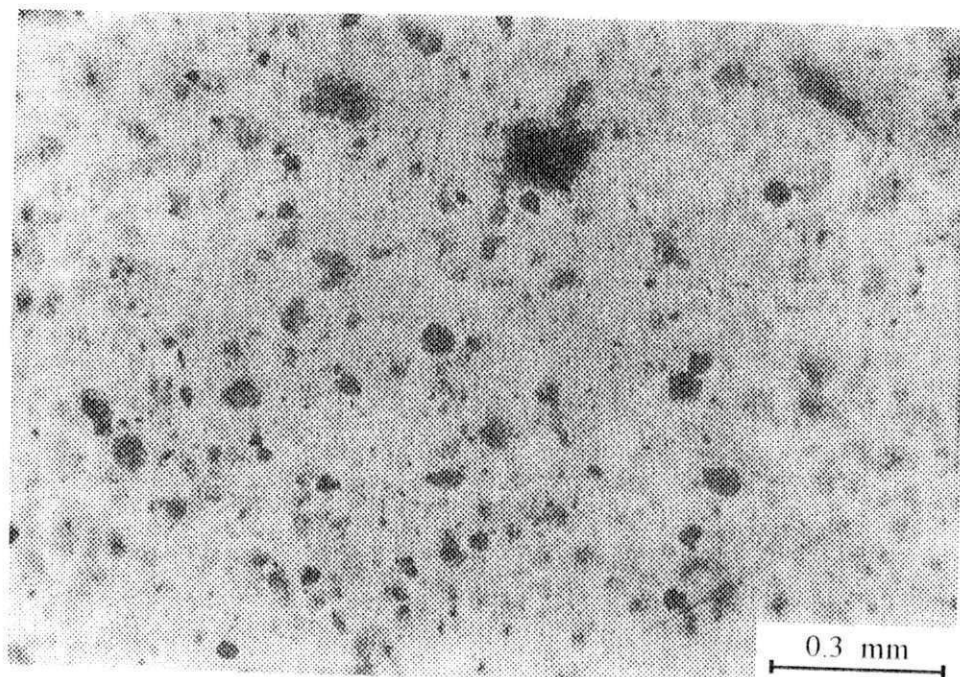
**Figura 21 - Influência da concentração, teor e granulometria do talco e atapulgita na Tc do PPI.**

A Figura 22 mostra o efeito do teor e granulometria do  $\text{CaCO}_3$  e bentonita como agentes nucleantes para o PP. Fica evidenciado que, ao contrário do que foi observado para o talco e atapulgita, a maior variação na Tc do PP ocorre quando o  $\text{CaCO}_3$  e a bentonita são incorporadas ao PP usando peneira ABNT n° 200 em teores acima de 0.5 % em peso e à tendência destas cargas a formar aglomerados quando as partículas são menores, o que diminui o número de núcleos disponíveis para a cristalização.

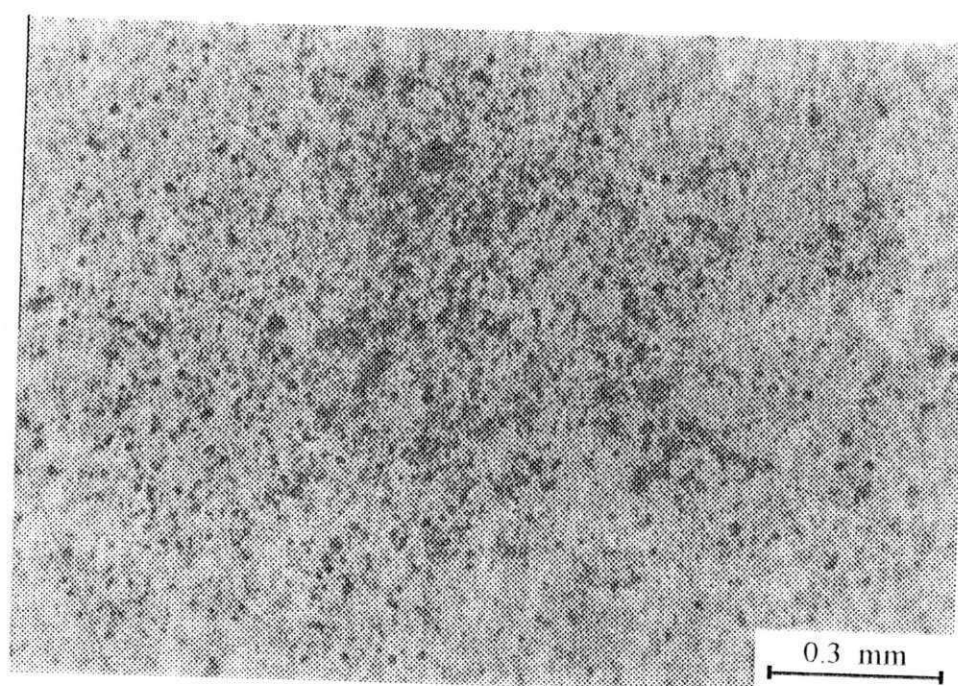


**Figura 22 - Influência da concentração, teor e granulometria do  $\text{CaCO}_3$  e bentonita na  $T_c$  do PPI.**

As Figuras 23 e 24 ilustram a dispersão das partículas de bentonita e  $\text{CaCO}_3$  na concentração de 5 % em peso observadas por microscopia ótica de transmissão. Fica evidenciado que houve formação de aglomerados e que as partículas de bentonita aglomeram muito mais fortemente do que as de  $\text{CaCO}_3$ . A dispersão destas cargas é boa para o carbonato de cálcio e pobre para a bentonita.

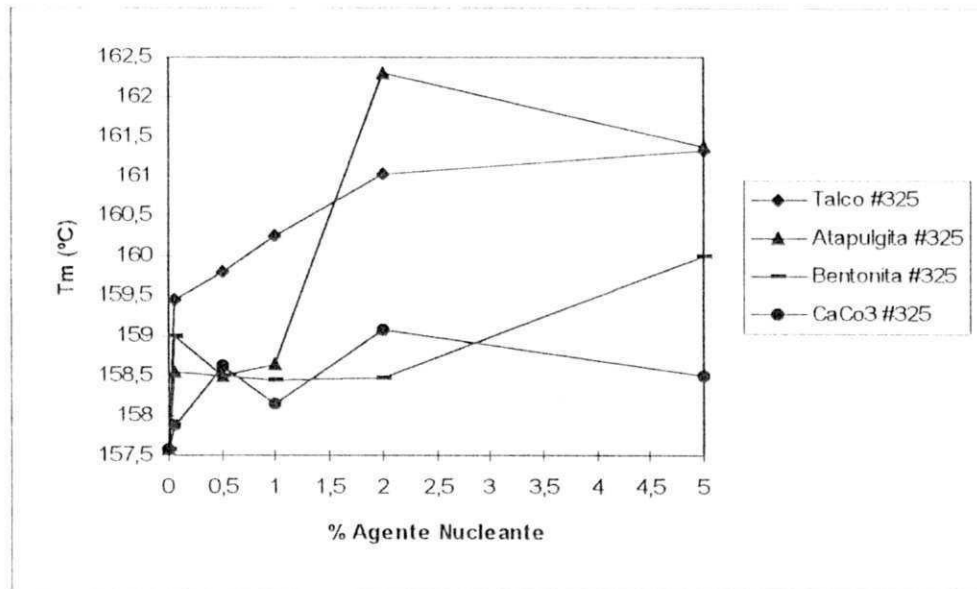


**Figura 23 -** Microscopia ótica de transmissão do filme de PP com 5 % em peso de bentonita.



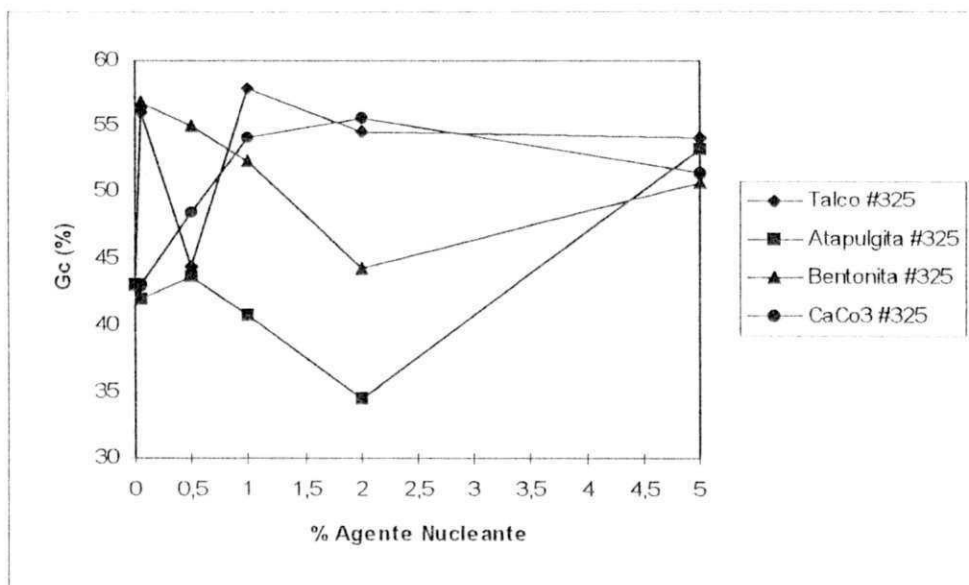
**Figura 24 -** Microscopia ótica de transmissão do filme de PP com 5 % em peso de CaCO<sub>3</sub>.

Os dados da temperatura de fusão do PP obtidos a partir dos termogramas de fusão usando cargas minerais passadas em peneira ABNT n° 325 estão representados na Tabela 3 do Anexo 1 e Figura 25. Observa-se que a adição de talco, atapulgita,  $\text{CaCO}_3$  e bentonita provocam um aumento na temperatura de fusão do PP e que este aumento é maior para o talco e a atapulgita que são cargas não globulares. Isto era o esperado e confirmam os dados obtidos para o efeito destas cargas na  $T_c$  do PP conforme visto nas Figuras 21 e 22 e Tabela 3 do Anexo 1. Cargas nucleantes induzem a cristalização do polímero à temperaturas mais elevadas. Em geral, a temperatura de fusão aumenta com o teor de carga até um certo ponto, decrescendo à teores mais elevados. Isto porque, a baixos teores de carga o crescimento dos cristais não é impedido e formam-se cristais grandes e perfeitos. A teores mais elevados de carga, o crescimento dos cristais são impedidos, resultando em defeitos nos contornos cristalinos, gerando um maior número de cristais menores e menos perfeitos. Este tipo de comportamento foi reportado por vários autores, dentre eles Grigoriev et al. (1973), Menczel et al. (1983) & Trotgnon et al. (1992a). Esta argumentação pode explicar o decréscimo observado na temperatura de fusão para teores de 5 % em peso de atapulgita e  $\text{CaCO}_3$ . A razão para o aumento significativo na  $T_m$  e  $T_c$  (Figura 21) do PP com 2 % em peso de atapulgita a 325 mesh não é claro. A princípio, imagina-se que a aglomeração das cargas pudesse levar à amostras não significativas, porém estes experimentos foram repetidos e o mesmo comportamento observado.



**Figura 25 - Influência da concentração e tipo de carga na  $T_m$  do PPI.**

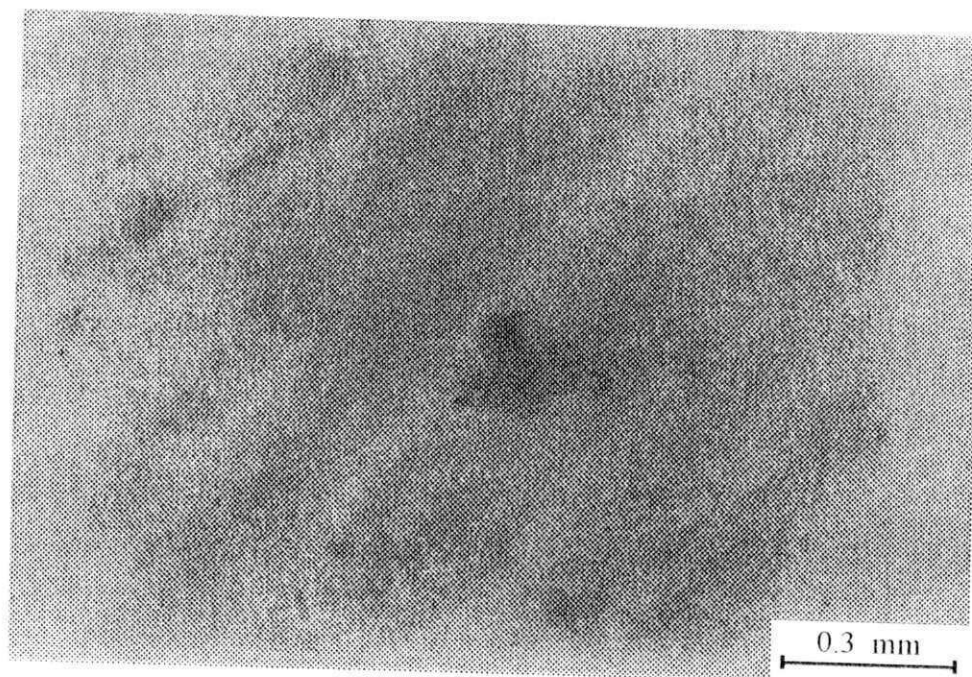
Os dados do grau de cristalinidade obtidos a partir dos termogramas de fusão estão representados nas Tabelas 2 e 3 do Anexo 1 e Figuras 26, 31 e 32. A Tabela 3 e Figura 26 mostram a influência da concentração e do tipo de carga no Gc do PP. Observa-se que a adição de talco, atapulgita,  $\text{CaCO}_3$  e bentonita leva a aumentos no Gc do PP, e que estes valores são variáveis para cada carga e cada concentração. Uma possível explicação para estas oscilações seria a falta de dispersão adequada das partículas destas cargas na matriz durante a fabricação dos filmes, gerando concentrações das partículas em pontos específicos. Enquanto que bentonita e atapulgita parecem levar a um decréscimo no Gc do PP a teores mais elevados de carga, talco e  $\text{CaCO}_3$  exibem comportamento oposto, ou seja, esta propriedade tende a aumentar com o teor de carga. Em todos os casos existem oscilações significativas dos dados com aumentos e decréscimos bruscos, difíceis de serem correlacionadas com as variações apresentadas por  $T_c$  e  $T_m$ .



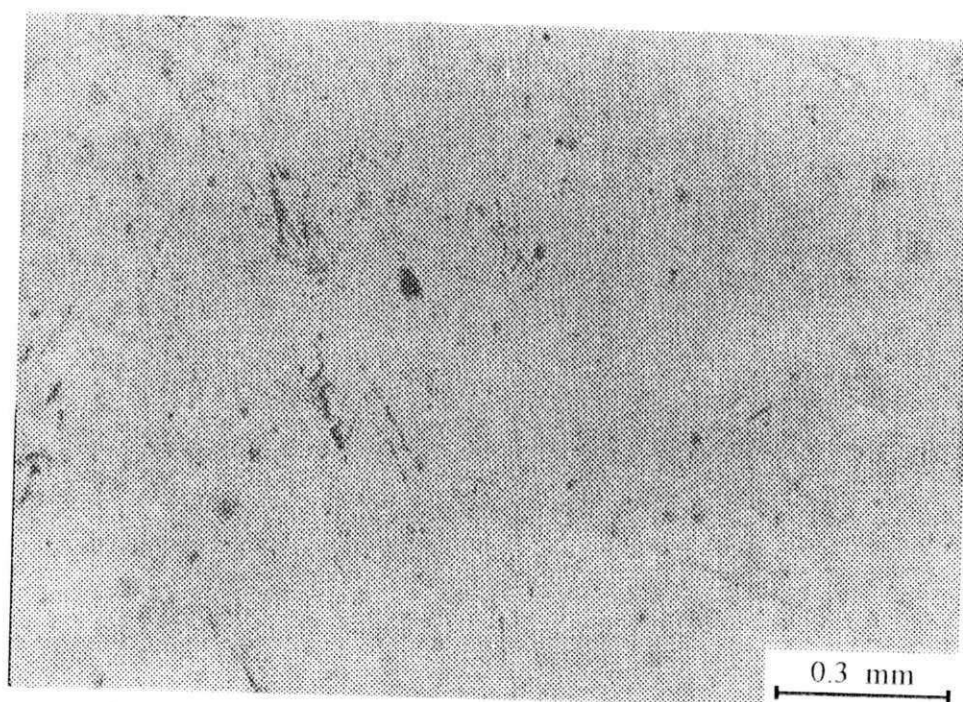
**Figura 26 - Influência da concentração e do tipo de carga no Gc do PPI.**

A formação de aglomerados e dificuldades na dispersão das cargas na matriz podem ser evidenciados por microscopia ótica de transmissão. As Figuras de 27 a 30 ilustram este fato para filmes com teores de carga de 1 % em peso. Nota-se que dentre as cargas estudadas, a bentonita apresenta aglomeração considerável e a atapulgita apresenta pobre dispersão enquanto que o  $\text{CaCO}_3$  apresenta aglomerados uniformemente distribuídos e que o talco possui partículas finas e dispersas, com pouca tendência à aglomeração com exceção feita ao ponto central da amostra que apresenta um grande aglomerado. Os dados aqui obtidos para o Gc do PP em função do pico e teor de carga é parcialmente corroborado por outros autores. Menezel et al. (1983) mostraram que efetivamente há um aumento no Gc do PP nucleado por talco e que à concentrações acima de 10 % em peso há uma decréscimo no Gc. Segundo Morais (1995), o máximo Gc obtido em compósitos PP/bentonita ocorre a 10 % de carga e para a atapulgita, Ramos (1994) confirma que o máximo no Gc seria obtido a 5 % desta carga.



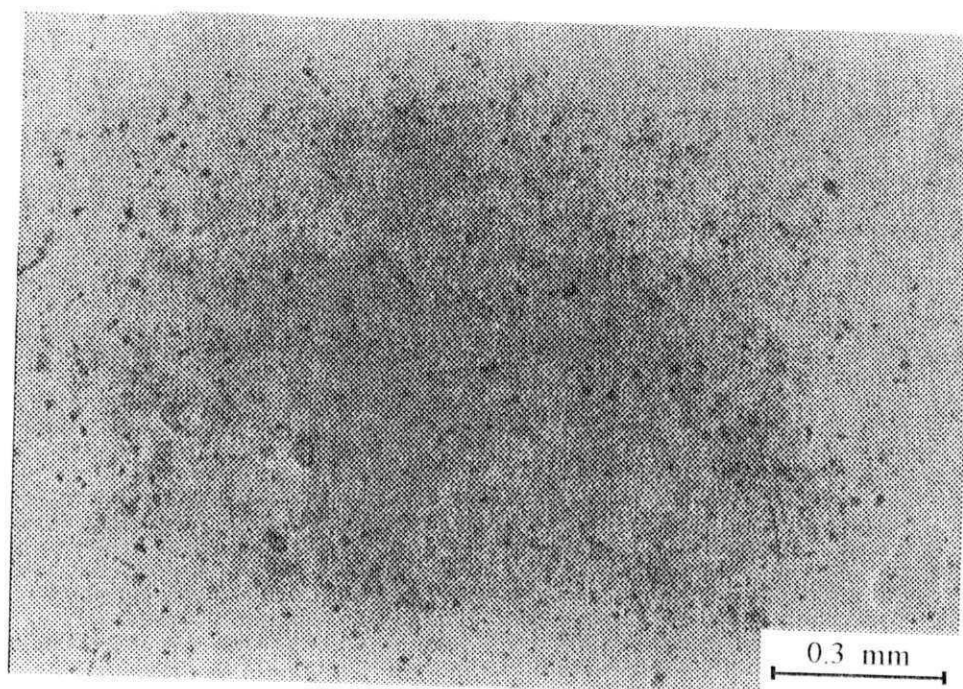


**Figura 27 - Microscopia ótica de transmissão dos filmes de PP com 1 % de talco.**

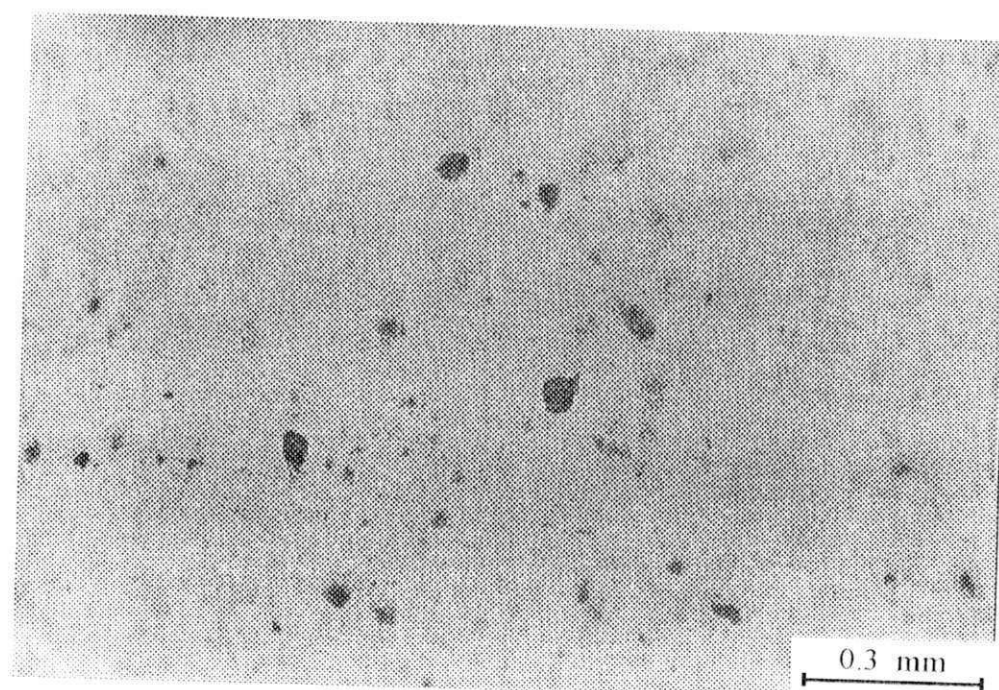


**Figura 28 - Microscopia ótica de transmissão dos filmes de PP com 1 % de atapulgita.**



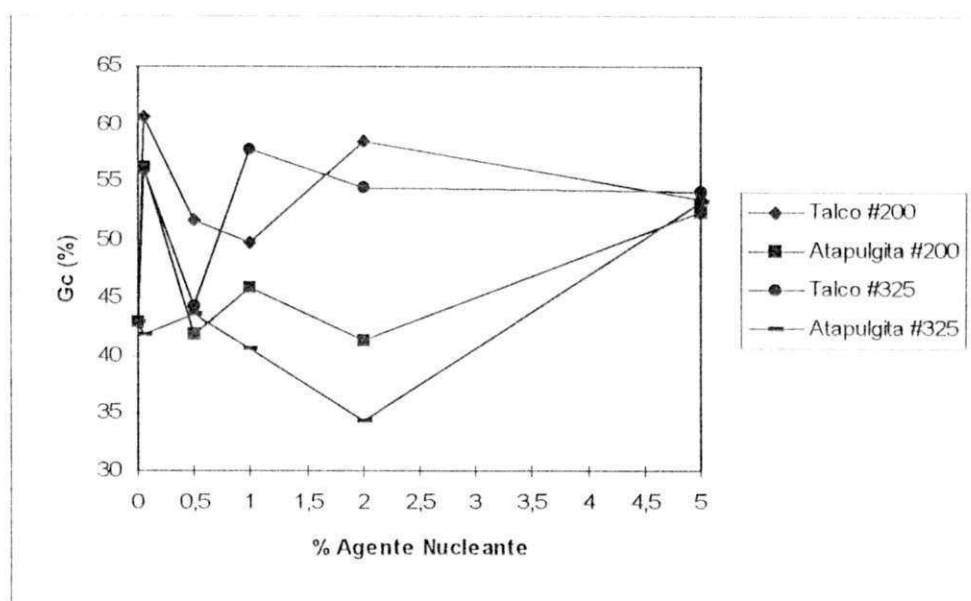


**Figura 29 - Microscopia ótica de transmissão dos filmes de PP com 1 % de  $\text{CaCO}_3$ .**



**Figura 30 - Microscopia ótica de transmissão dos filmes de PP com 1 % de bentonita.**

As Figuras 31 e 32 ilustram mais claramente o efeito do teor e granulometria das cargas empregadas no Gc do PP. Novamente há uma oscilação significativa nos resultados, sem que uma tendência clara seja manifestada. Em geral o Gc do PP nucleado por atapulgita ou por talco passantes em peneira # 200 são levemente superiores aos do PP nucleadas pelas mesmas cargas passantes em peneira # 325 e valores máximos no Gc são obtidos a teores de cargas de 0.05 % em peso, como visto na Figura 31.



**Figura 31 - Influência do tipo, concentração e granulometria de carga no Gc do PPI.**

No caso da nucleação do PP com bentonita e  $\text{CaCO}_3$ , novamente há oscilação significativa dos dados mas, em geral, o mesmo comportamento descrito anteriormente se aplica, ou seja, tendência a um Gc levemente superior com cargas passantes em peneira # 200 como é visto na Figura 32.

A determinação do Gc de uma amostra é fortemente afetada pela sua homogeneidade, ou seja, pela sua representatividade. As microscopias óticas dos filmes obtidos (Figuras de 27 a 30) evidenciam para todos os casos investigados, em menor ou maior grau, a formação de aglomerados e má dispersão das partículas na matriz. Portanto, as variações apresentadas pelos dados e sua falta de correlação com Tm e Tc são

atribuídos ao fato do Gc ser uma propriedade fortemente dependente da amostra, enquanto Tm e Tc são propriedades inerentes ao material e, portanto, menos sensíveis à variações na homogeneidade das amostras.

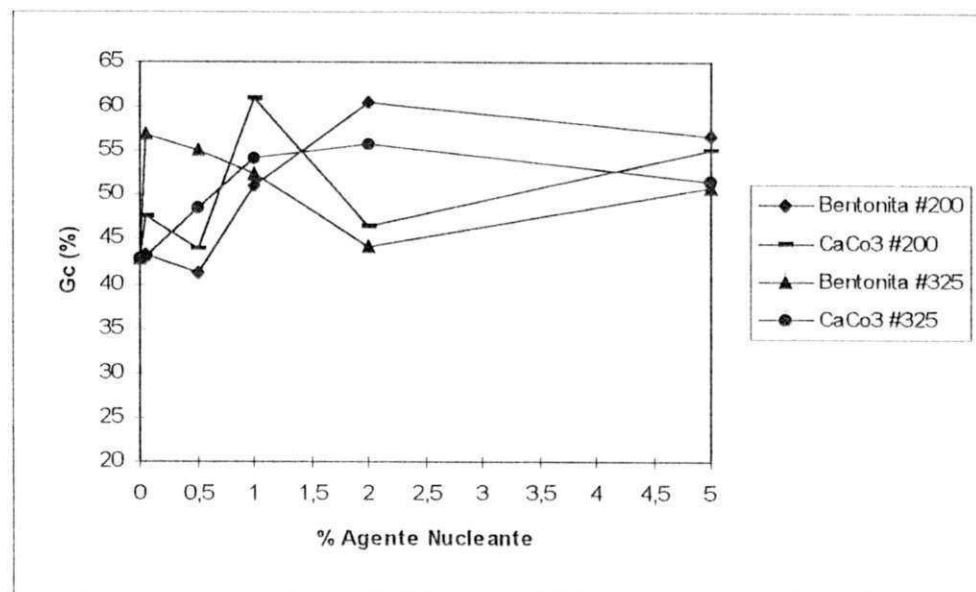


Figura 32 - Influência do tipo, concentração e granulometria de carga no Gc do PPI.

### 5.3 - Eficiência de nucleação

A eficiência de nucleação do talco, carbonato de cálcio, bentonita e atapulgita em PP foi realizada segundo o método de Fillon et al. (1993; 1994), descrito no item 4.5. Os dados obtidos desta estão mostrados na Tabela 4.

Observa-se que o talco e atapulgita são nucleantes mais eficientes do que o carbonato de cálcio e bentonita para o polipropileno. Para atapulgita, esta eficiência atinge um máximo de 61,22 % na concentração de 2 % em peso e depois diminui. Por outro lado, o talco aumenta a eficiência de nucleação neste polímero em todos os teores de carga estudados, embora não atinja um percentual acima de 41,59 % na escala de eficiência. O

menor valor desta escala é de 2,60 % para a concentração de 0.05 % em peso de bentonita quando comparada com outras cargas na mesma concentração e o maior valor desta escala é de 61,22 % para a concentração de 2 % em peso de atapulgita. Estes resultados indicam que, como esperado, em altas concentrações de cargas há uma tendência à aglomeração das partículas, diminuindo a quantidade de núcleos disponíveis para promover a cristalização do polipropileno, diminuindo sua temperatura de cristalização. Fillon et al. (1994), estudou a escala de eficiência de vários agentes de nucleação para o polipropileno, verificando que os melhores agentes nucleantes para este polímero exibem eficiência de 60 a 70 %.

A título de exemplo, uma memória de cálculo para gerar os dados reportados na Tabela 4, tendo como base o talco na concentração de 0.05 % em peso é apresentado abaixo.

$$NE = [(T_c - T_{c_1}) / (T_{c_{2m\acute{a}x}} - T_{c_1})] \cdot 100\% (*)$$

Onde:

$$T_{c_1} = 110,47^\circ \text{ C}; \quad T_{c_{2m\acute{a}x}} = 138,12^\circ \text{ C}; \quad T_{c_{0,05}} = 115,80^\circ \text{ C}$$

Substituindo os valores acima na Equação (\*), tem-se:  $NE = 19,27\%$

Tabela 4 - Eficiência de cargas minerais usadas como agentes nucleantes

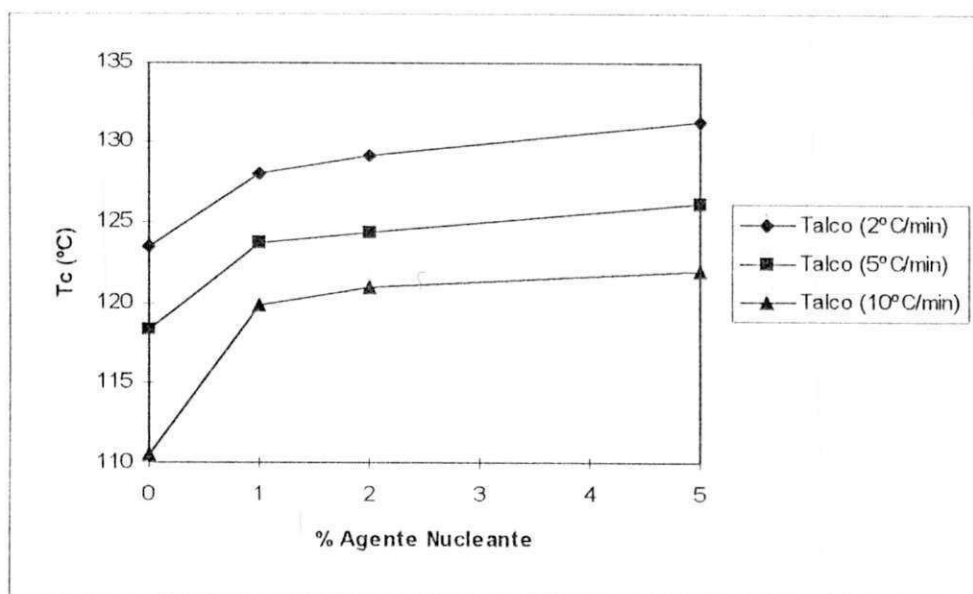
Tipo de agente	Teor do agente (%)	Tc (° C)	Eficiência de nucleação (NE) (%)
KM-6100	0	110,47	0
Talco	0.05	115,80	19,27
	0.5	118,66	29,62
	1.0	119,85	33,92
	2.0	121,01	38,12
	5.0	121,97	41,59
Atapulgita	0.05	111,39	3,32
	0.5	113,01	9,18
	1.0	113,01	9,18
	2.0	127,40	61,22
	5.0	124,26	49,87
CaCO <sub>3</sub>	0.05	112,66	7,92
	0.5	112,89	8,75
	1.0	111,50	3,72
	2.0	112,45	7,16
	5.0	112,19	6,22
Bentonita	0.05	111,19	2,60
	0.5	113,09	9,47
	1.0	112,12	5,96
	2.0	112,95	8,96
	5.0	115,11	16,78

#### 5.4 - Influência das taxas de resfriamento na cristalização não-isotérmica do PPI

Segundo a Tabela 3 do Anexo 1, a maior variação na  $T_c$  do PP é obtida quando o talco e atapulgita são incorporadas nas concentrações de 1, 2 e 5 % em peso. Desta forma, fez-se uso destas cargas para verificar a influência de três taxas de resfriamento na  $T_c$ ,  $T_m$  e  $G_c$  do PP. Os dados da temperatura de cristalização, obtidos a partir dos termogramas de cristalização sob condições de resfriamento de 2, 5 e 10 °C/min estão reportados na Tabela 5 do Anexo 3 e ilustrados nas Figuras de 33 a 37. As Figuras 34 e 35 mostram, como esperado, que a  $T_c$  do PP aumenta com a adição do talco e atapulgita nos teores estudados e com a diminuição da velocidade de resfriamento. Quando o resfriamento é rápido, as longas cadeias poliméricas não têm tempo suficiente para se ordenarem e formarem cristais grandes e perfeitos. Nesta situação, a viscosidade aumenta bruscamente e as moléculas passam a não ter mobilidade suficiente para formar um empacotamento regular a largas distâncias, favorecendo a formação de zonas amorfas e esferulitos pequenos e imperfeitos, diminuindo a  $T_c$  do PP. Provavelmente, a formação de poucos esferulitos com pequenas dimensões e imperfeitos que diminuem a  $T_c$  do PP. A medida em que a taxa de resfriamento diminui, permite-se um processo de cristalização mais eficiente, pois aumenta o tempo necessário para a formação dos cristais, onde são formados esferulitos maiores, aumentando a  $T_c$  do PP. À medida que a taxa de resfriamento diminui, permite-se um processo de cristalização mais eficiente, pois o decréscimo na viscosidade do fundido é mais lento e aumenta o tempo disponível para a formação dos cristais; o resultado é a redução do teor de material amorfo e a formação de esferulitos maiores e mais perfeitos, aumentando a  $T_c$  do PP. Agentes nucleantes fornecem um maior número de núcleos necessários para a cristalização, levando à diminuição e maior controle do tamanho dos esferulitos, de modo que estas amostras tendem a cristalizar à temperaturas mais altas e próximas à temperatura de fusão. Narh et al. (1980) e Avella et al. (1993), observaram que o número de núcleos de cristalização influencia o tamanho dos esferulitos e a espessura lamelar, tendo efeito no comportamento de fusão, cristalização e grau de cristalinidade do PP. As condições de processamento e as características moleculares

também influenciam fortemente a estrutura e conseqüentemente o comportamento da velocidade de cristalização. A espessura das lamelas aumenta com a densidade de núcleos e com a diminuição da taxa de resfriamento, aumentando a  $T_c$  do PP.

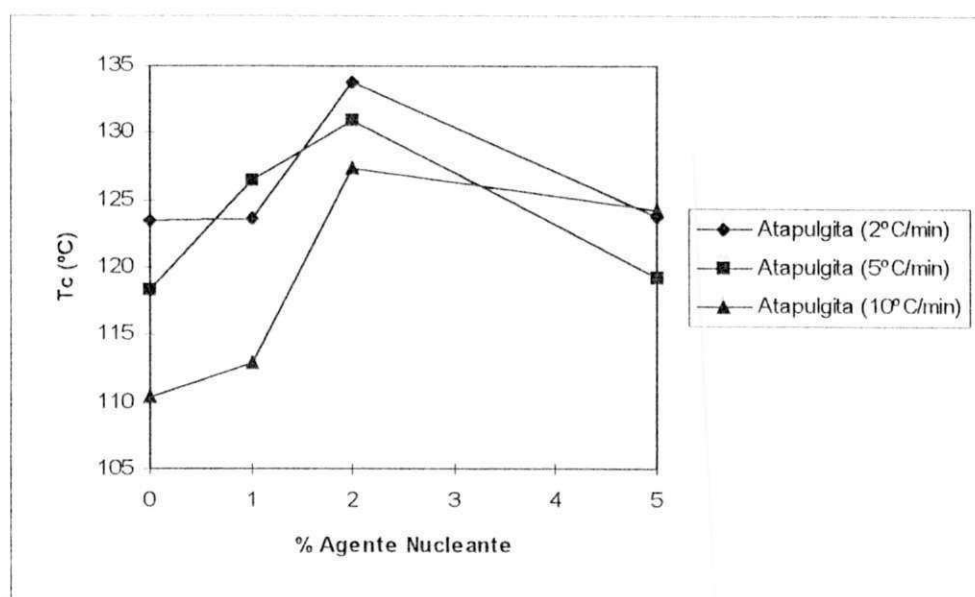
A Figura 33 mostra que, para todas as taxas de resfriamento estudadas, há um aumento gradual na  $T_c$  do PP com a concentração de talco, ou seja, para teores de até 5 % em peso de talco, não há impedimento considerável ao crescimento cristalino.



**Figura 33 - Influência da concentração de talco e da taxa de resfriamento na  $T_c$  do PPI.**

A Figura 34, por outro lado, mostra que a  $T_c$  do PP aumenta inicialmente e depois diminui para concentrações superiores a 2 % em peso de atapulgita para todas as taxas de resfriamento investigadas. Isto pode ser atribuído à diminuição do tamanho dos esferulitos e aumento das imperfeições cristalinas com o aumento da concentração de atapulgita, devido à redução na mobilidade das cadeias poliméricas necessárias para a cristalização. Comportamento semelhante foi observado por Grigoriev et al. (1973) usando um sistema de

PP/sílica. Estes autores observaram que a espessura lamelar atingiu um máximo à baixas concentrações desta carga (0,3 %) em peso, diminuindo a partir desta concentração, o que foi atribuído à diminuição da mobilidade das cadeias poliméricas, pois as cargas não fundem e bloqueiam a livre movimentação das cadeias poliméricas necessária para a cristalização.



**Figura 34 - Influência da concentração de atapulgita e taxa de resfriamento na Tc do PPI.**

As Figuras 35, 36 e 37 ilustram de forma comparativa, o comportamento do talco e atapulgita na Tc do PP submetido à três velocidades de resfriamento. Observa-se que, em relação ao talco e para as três velocidades estudadas, a atapulgita provoca uma variação maior na Tc do PP na concentração de 2 % em peso, sendo este aumento mais significativo quando este sistema é submetido à velocidade de resfriamento de 2 °C/min. Muitos autores têm estudado a nucleação do PP com cargas minerais por meios isotérmicos e não-isotérmico. Avella et al. (1992) e Kim et al. (1991), estudaram sistemas de PP carregados com cargas



minerais cristalizados isotermicamente à temperaturas bem próximas a  $T_m$  do PP e não-isotermicamente à baixas velocidades de resfriamento. Estes autores observaram que, em baixas taxas de resfriamento, a taxa de crescimento dos esferulitos é maior do que a taxa de nucleação. Efeito semelhante ocorre quando a cristalização isotérmica a temperaturas próxima à temperatura de fusão cristalina, o que pode ser atribuído ao movimento térmico das cadeias destruindo boa parte dos núcleos que não possuem energia suficiente para formação de grandes cristais e, portanto, aumentando a  $T_c$  do PP. Rabello (1989) demonstrou por microscopia ótica de luz polarizada que as amostras de PP resfriadas lentamente, o crescimento cristalino é maior, obtendo-se cristais grandes e uniformes. Em resfriamento normal, tem-se uma ampla faixa de tamanho dos esferulitos, enquanto que no material resfriado bruscamente, tem-se a formação de pequenos cristais em consequência do aumento brusco na viscosidade, impedindo o crescimento cristalino, ou seja, o tempo disponível em condições favoráveis à cristalização da amostra é pequeno.

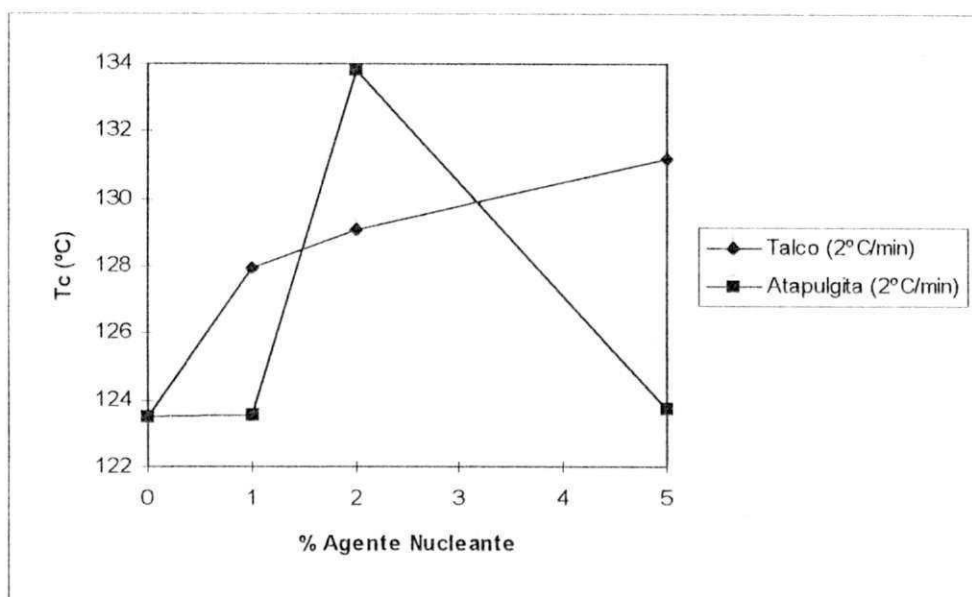


Figura 35 - Influência do tipo de carga e taxa de resfriamento na  $T_c$  do PPI.

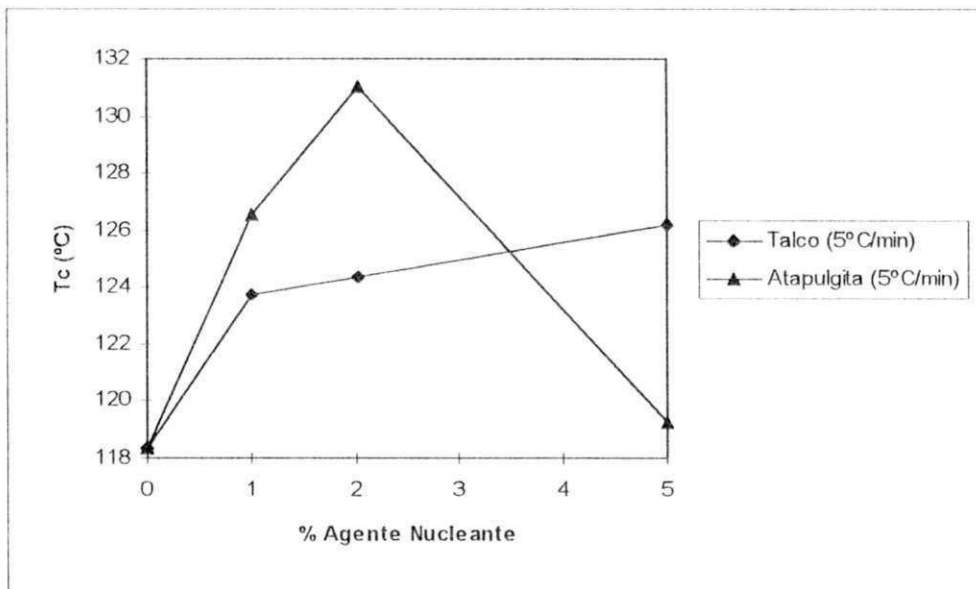


Figura 36 - Influência do tipo de carga e taxa de resfriamento na  $T_c$  do PPI.

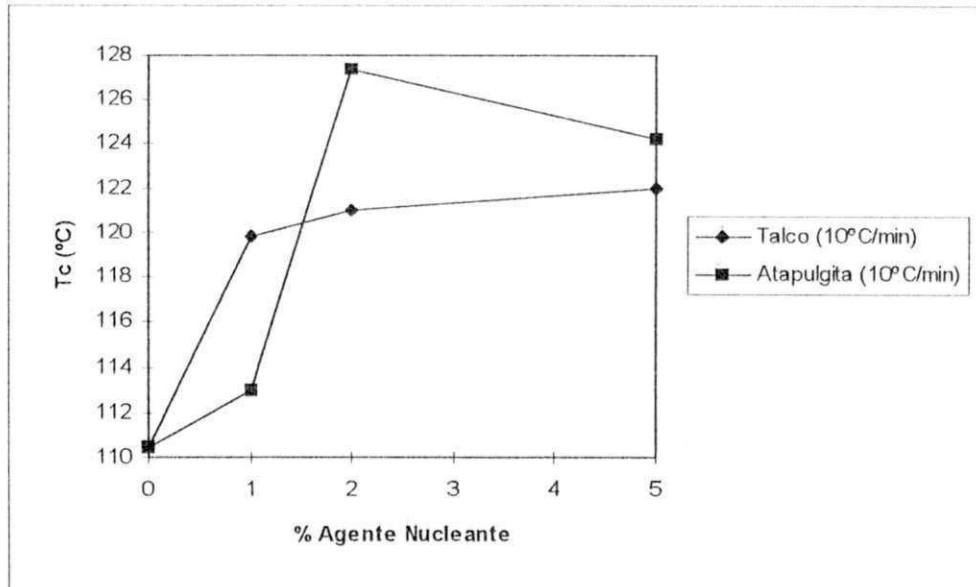


Figura 37 - Influência do tipo de carga e taxa de resfriamento na  $T_c$  do PPI.

A Tabela 5 do Anexo 3 e Figuras 38 e 39 mostram os valores de  $T_m$  do PP contendo talco e atapulgita após serem submetidos à três velocidades de resfriamento. Em ambos os casos, observa-se um aumento relativo de  $T_m$  em baixas taxas de resfriamento. Em resfriamentos lentos, tanto o PP puro quanto o nucleado exibem maior  $T_m$ , sendo reflexo da maior perfeição cristalina. À taxas de resfriamento mais elevadas, o efeito do nucleante se manifesta com mais intensidade e o resultado é um aumento relativamente mais elevado em  $T_m$ . Segundo Narh et al. (1980), o aumento na densidade de núcleos de cristalização, leva à redução no tamanho dos esferulitos e a um aumento na espessura lamelar, o que provoca aumentos em  $T_m$  e  $T_c$  dos polímeros semi-cristalinos.

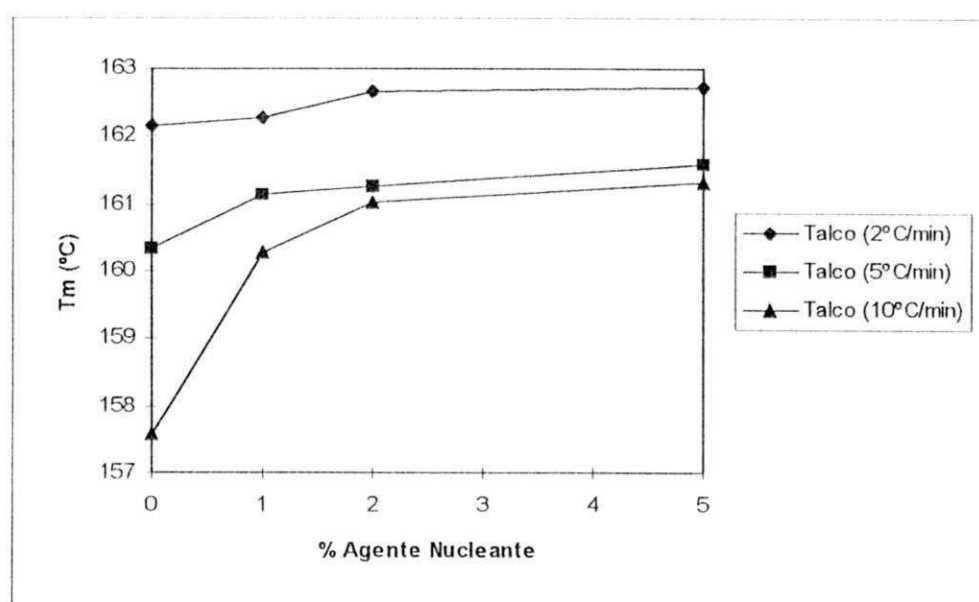
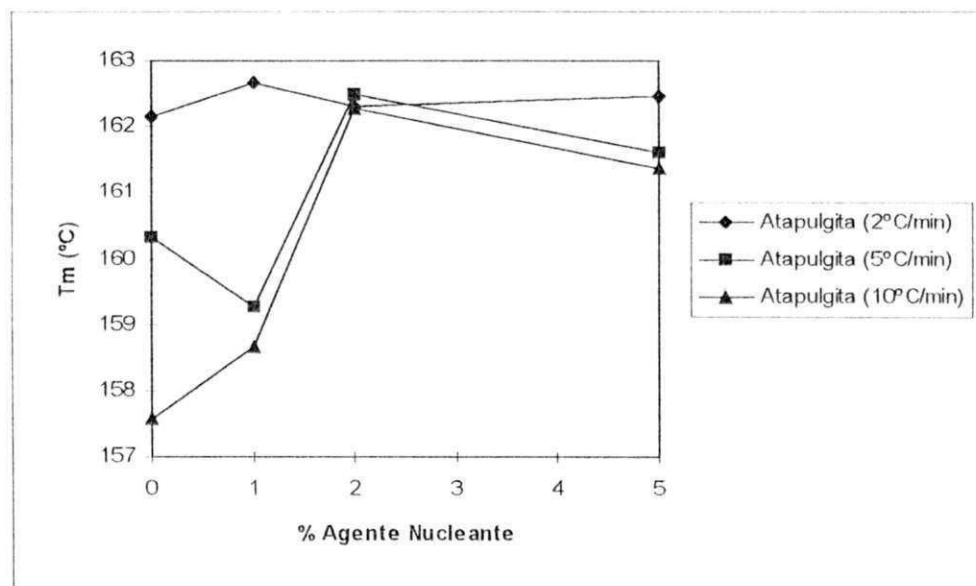


Figura 38 - Efeito do teor de talco e taxa de resfriamento na  $T_m$  do PPI.



**Figura 39 - Efeito do teor de atapulgita e taxa de resfriamento na  $T_m$  do PPI.**

A Tabela 5 do Anexo 3 e Figuras 40 e 41 mostram os valores de Gc do PP contendo talco e atapulgita após serem submetidos a três velocidades de resfriamento.

A Figura 40 mostra que o Gc do PP aumenta com o teor de carga atingindo um valor máximo na concentração de 1 % em peso de talco e diminui acima deste valor para as três velocidades de resfriamento. Essencialmente o mesmo comportamento é observado para as amostras nucleadas por atapulgita (Figura 41) exceto que, para esta carga, o Gc máximo é obtido a 5 % em peso de carga. Conforme discutido anteriormente (seção 5.2), a determinação de Gc é fortemente dependente da representatividade da amostra e do teor de carga. A teores mais elevados de carga tem-se a formação de um maior número de cristais menores e, por sua vez, menos perfeitos. Como o grau de cristalinidade indica a porcentagem em peso das regiões cristalinas da amostra, esta propriedade pode aumentar, ficar invariável ou diminuir, mesmo se houver variação no tamanho e no número dos cristais formados (Cebe, 1988 & Kim et al., 1991).

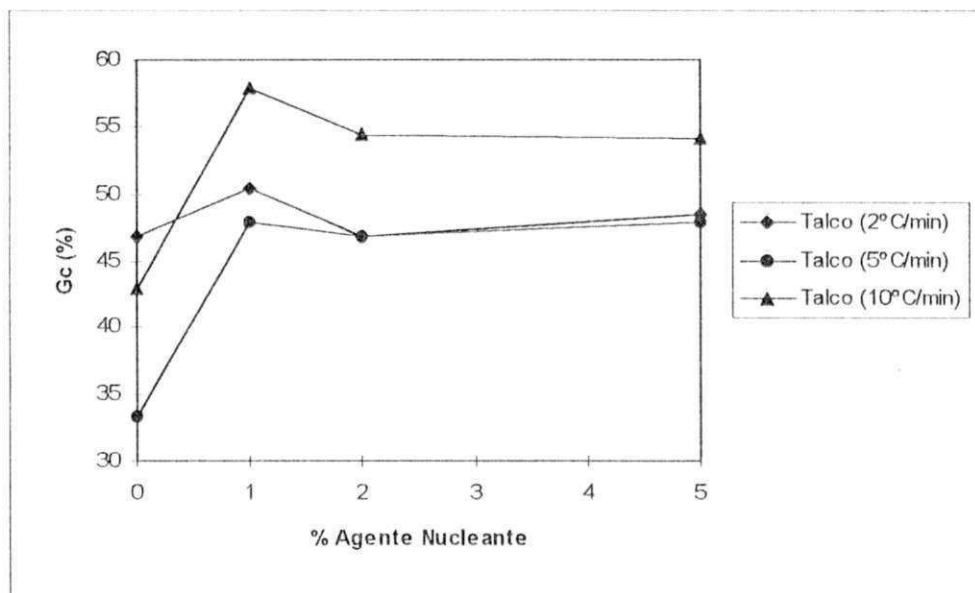


Figura 40 - Efeito do teor de talco e taxa de resfriamento no Gc do PPI.

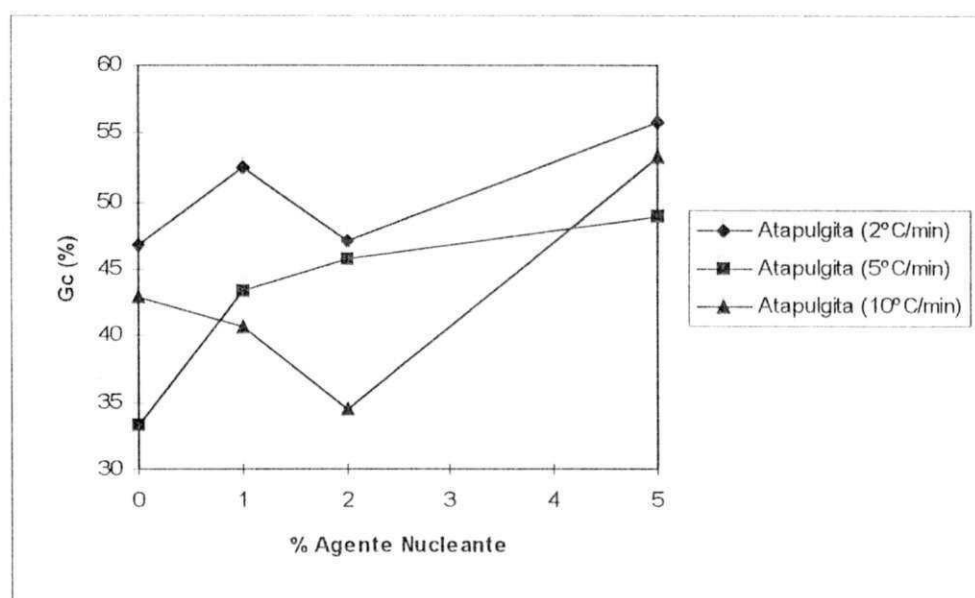


Figura 41 - Efeito do teor de atapulgita e taxa de resfriamento no Gc do PPI.

Enquanto que para o talco o maior  $G_c$  do PP é obtido para amostras resfriadas a uma taxa de 10 °C/min (Figura 40), para a atapulgita esta propriedade foi maior para amostras resfriadas mais lentamente (Figura 41). Estes resultados podem ser interpretados com base na capacidade nucleante destas cargas. O talco micronizado é sabidamente um nucleante eficiente para o PP e possui tamanho de partícula inferior a 10  $\mu\text{m}$ . Deste modo, um grande número de sítios nucleantes estariam disponíveis e haveria maior interferência no crescimento dos cristais individuais, resultando em um grande número de cristais menores e menos perfeitos. À taxas mais elevadas de resfriamento, o efeito nucleante desta carga se faz sentir com mais intensidade, provocando um aumento em  $G_c$  se comparado às amostras resfriadas mais lentamente. Para o PP nucleado com atapulgita (Figura 41) tem-se um tamanho de partícula maior, ou seja, um número de núcleos menor e os cristalitos não sofreriam tanta restrição ao seu crescimento, levando possivelmente a obtenção de cristais maiores e mais perfeitos. Na taxa de resfriamento menor, os cristais poderiam crescer mais uniformemente, resultando em maior  $G_c$ . Rabello (1989), estudou a influência da taxa de resfriamento no  $G_c$  do PP contendo atapulgita na concentração de 29 % em peso e observou que, em taxas de resfriamento lentas, obtêm-se cristais maiores e mais uniformes, levando a um aumento no  $G_c$  do PP.

### 5.5 - Cinética de cristalização não-isotérmica

Vários aspectos da cinética de cristalização não-isotérmica têm sido analisado por diversos autores. Neste trabalho, utilizou-se o método de Ozawa para estudar a cinética de cristalização não-isotérmica do PP puro e nucleado por cargas minerais determinando o valor do expoente “n” que descreve a variação da morfologia cristalina das amostras com a temperatura a diferentes taxas de resfriamento. As Tabelas 6, 7 e 8 do Anexo 3 e Figuras de 42 a 48 ilustram o comportamento observado para cristalinidade relativa  $\alpha(T)$  do PP puro e carregado com atapulgita e talco nas concentrações de 1, 2 e 5 % em peso quando submetidos à taxas de resfriamento de 10, 5 e 2 °C/min. No Anexo 3, uma memória de cálculo é apresentada para o PP carregado com atapulgita de modo a deixar claro como os valores da

cristalinidade relativa  $\alpha(T)$  a cada temperatura foram obtidos. Os dados da cristalinidade relativa em função da taxa de resfriamento permite a determinação do expoente “n” de Ozawa conforme mostrado nas Tabelas 9, 10 e 11 do Anexo 4. Este expoente é dado pela inclinação das retas dos parâmetros cinéticos do método de Ozawa num gráfico de  $[\ln\{-\ln(1-\alpha)\}]$  em função de  $\ln(\beta)$  para três taxas de resfriamento a cada temperatura de cristalização.

Através das Figuras de 42 a 48 observa-se que  $\alpha(T)$  aumenta com a diminuição da taxa de resfriamento e com o aumento da concentração da atapulgita e talco, atingindo valores máximos desta propriedade à temperaturas mais elevadas quando estas cargas são incorporadas ao PP nas concentrações de 2 e 5 % em peso, respectivamente. Observa-se também que a cristalinidade relativa do PP puro nas velocidades de resfriamentos de 10 e 5 °C/min atinge valores máximos a temperaturas inferiores às do PP carregado com talco e atapulgita. Esta diferença pode estar associada ao efeito das partículas das cargas que podem estar atuando no processo de crescimento dos cristalitos a partir da nucleação heterogênea, controlando a velocidade de cristalização, uma vez que a nucleação homogênea é consideravelmente restrita à altas temperaturas devido à elevada mobilidade das cadeias nestas temperaturas, onde a formação do núcleo é inibida e o crescimento não acontece a uma velocidade detectável. Desta forma, em baixas taxas de resfriamento, o processo de crescimento por nucleação heterogênea ocorre à temperaturas mais elevadas. Kim et al. (1991), estudaram a variação da cristalinidade relativa na cinética de cristalização não-isotérmica do PP contendo 0.3 % em peso de um agente nucleante derivado do sorbitol (EC-4) usando velocidade de resfriamento de 0.5 a 16 °C/min. Estes autores verificaram que em velocidades de resfriamento de 2.0, 4.0 e 8.0 °C/min, o processo de nucleação homogênea não teve contribuição significativa na velocidade de cristalização global, já que este tipo de nucleação ocorre apenas em altas taxas de resfriamento, pois em baixas taxas de resfriamento, a nucleação homogênea é restrita devido a alta mobilidade das cadeias. Avella et al. (1992) verificaram que a cristalinidade relativa diminuiu com o aumento do peso molecular e taxa de resfriamento tendo influência no mecanismo molecular atuando durante o processo de cristalização não-isotérmica.

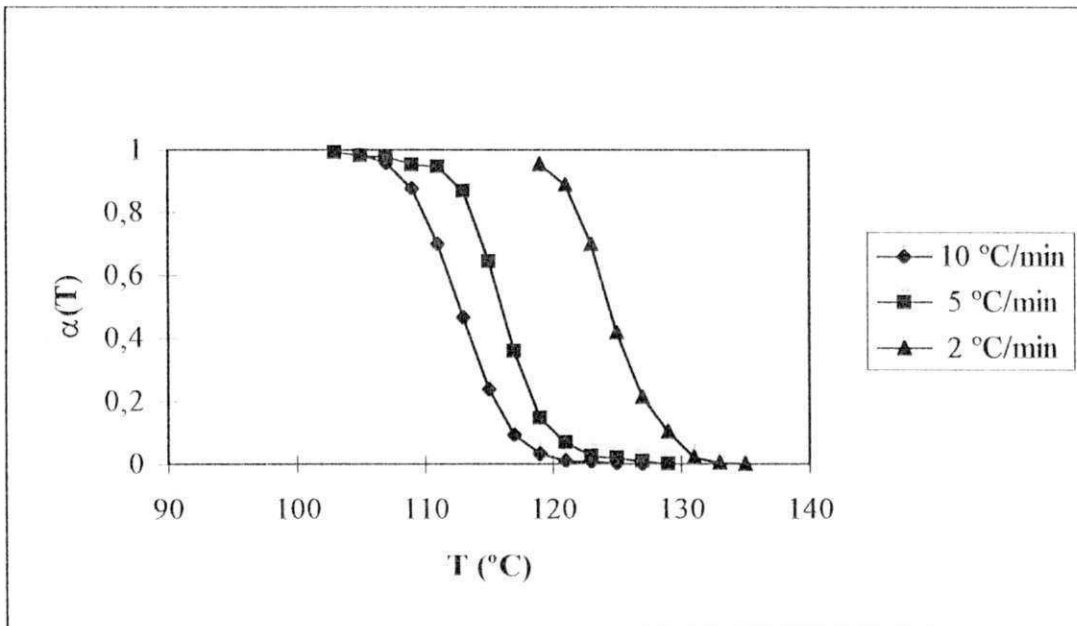


Figura 42 - Efeito da velocidade de resfriamento na cristalinidade relativa do PPI contendo 1 % atapulgita.

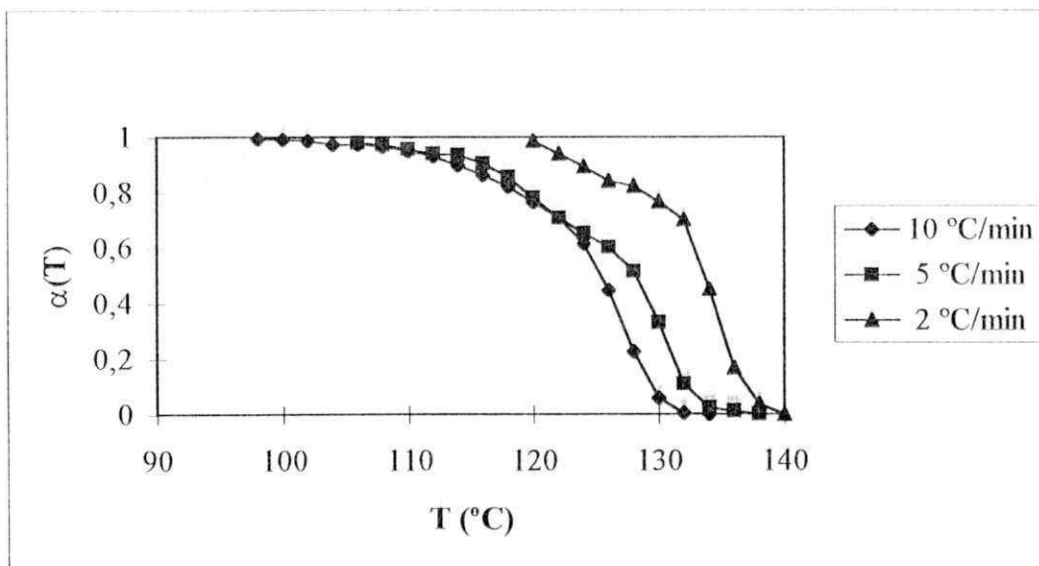


Figura 43 - Efeito da velocidade de resfriamento na cristalinidade relativa do PPI contendo 2 % atapulgita.



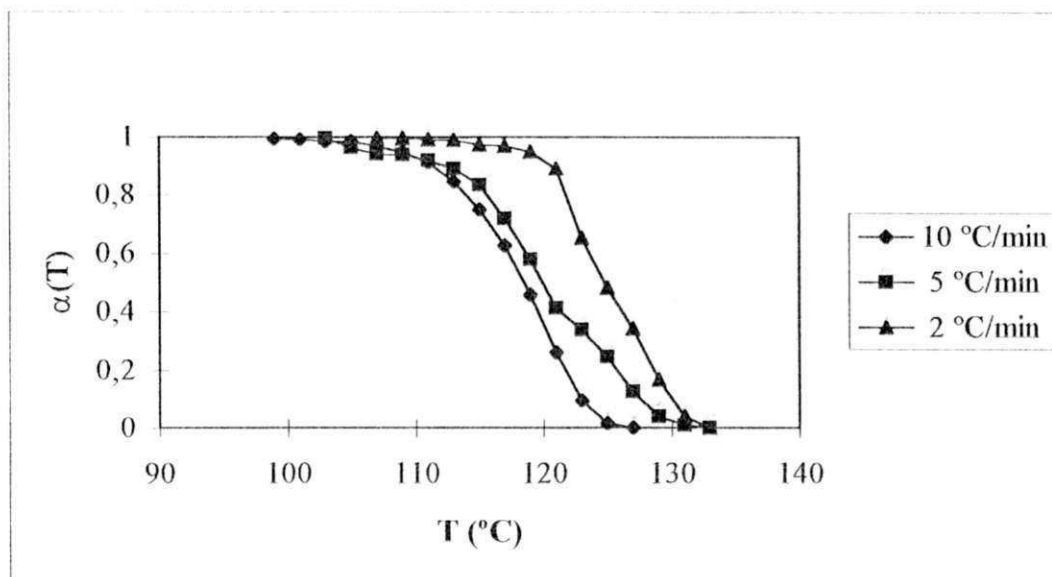


Figura 44 - Efeito da velocidade de resfriamento na cristalinidade relativa do PPI contendo 5 % atapulgita.

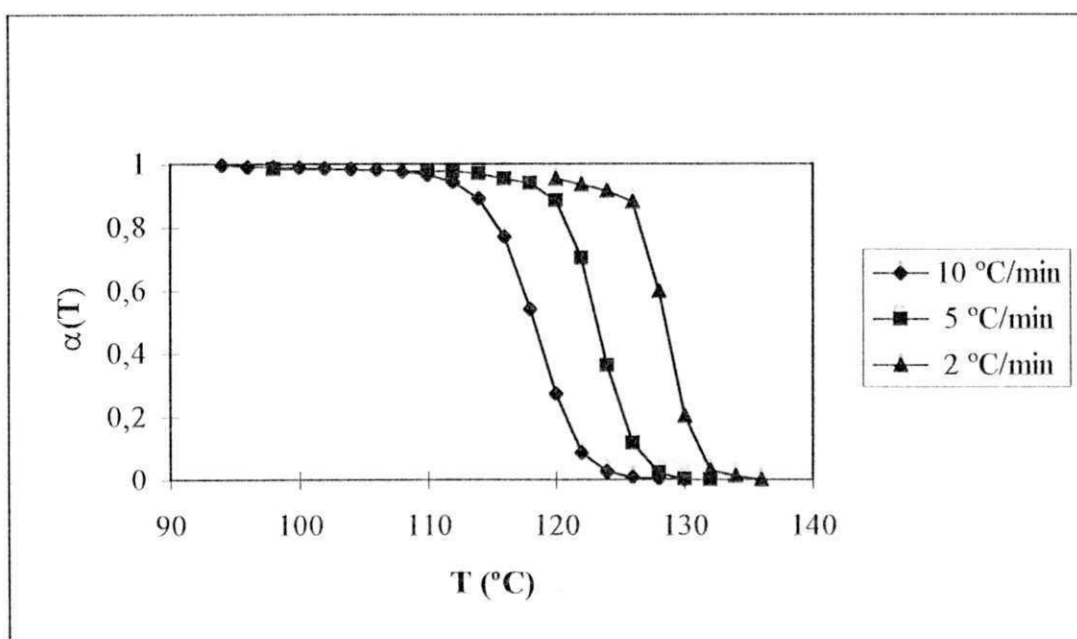


Figura 45 - Efeito da velocidade de resfriamento na cristalinidade relativa do PPI contendo 1 % talco.

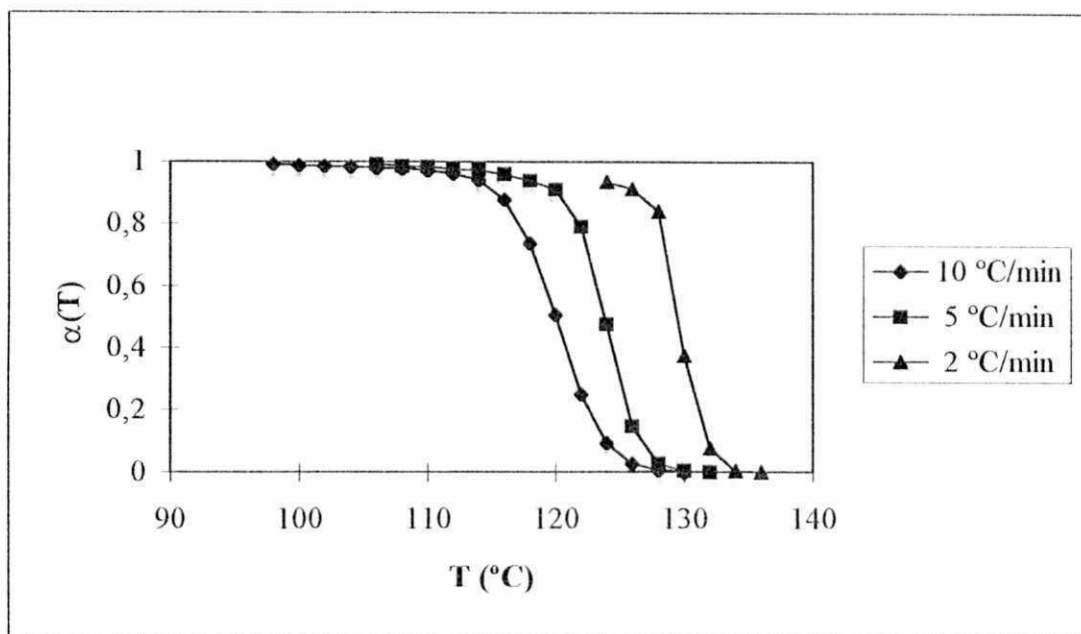


Figura 46 - Efeito da velocidade de resfriamento na cristalinidade relativa do PPI contendo 2 % de talco.

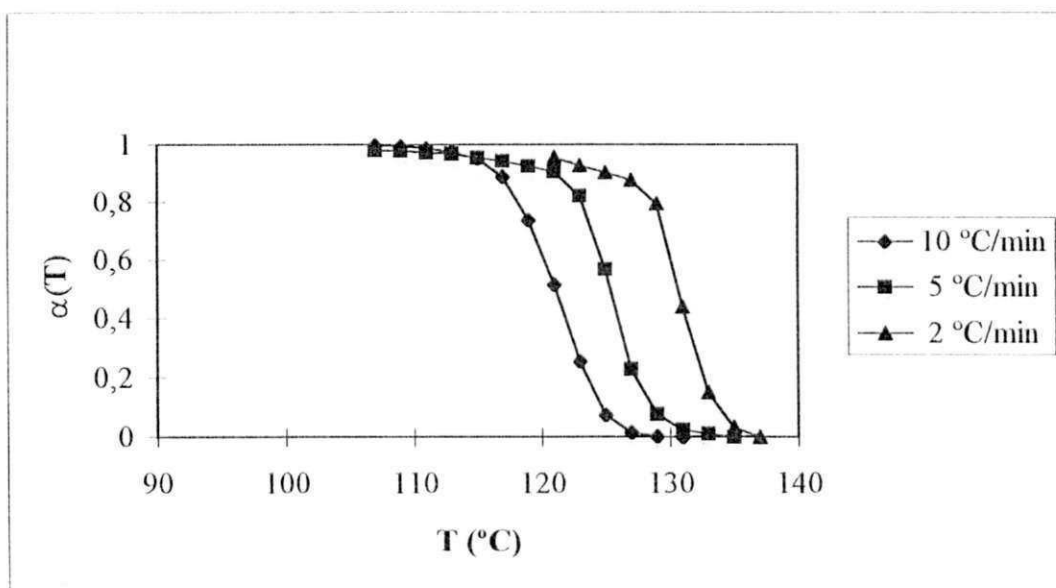
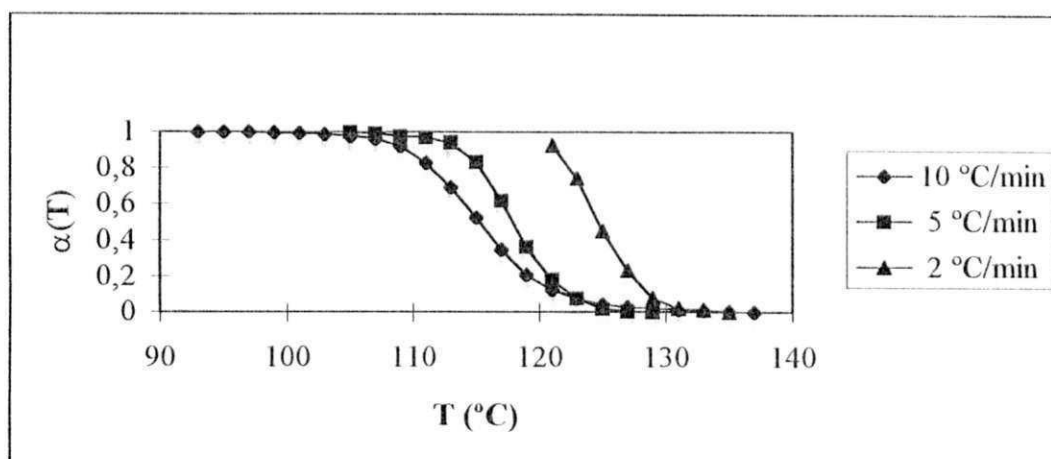


Figura 47 - Efeito da velocidade de resfriamento na cristalinidade relativa do PPI contendo 5 % de talco.



**Figura 48 - Efeito da velocidade de resfriamento na cristalinidade relativa do PPi puro.**

O expoente “n” de obtido pelo método de Ozawa para cristalização não-isotérmica indica o tipo de nucleação e dimensionalidade de crescimento cristalino. Deve-se notar que embora vários valores de “n” tenham propostos teoricamente ( $n = 4$  para nucleação esporádica tridimensional esferulítica;  $n = 2$  para rodas ou discos simultaneamente nucleada), a situação se complica quando cargas minerais são incorporadas à polímeros cristalizáveis, pois certas áreas das cargas podem iniciar a nucleação anterior à nucleação do polímero fundido ou inibir o crescimento normal do cristal devido a estreita proximidade dos centros de nucleação, afetando a dimensionalidade de crescimento dos cristais (Quillin et al., 1994).

Os parâmetros cinéticos obtidos a partir do método de Ozawa para o PP puro e carregado com atapulgita e talco nas concentrações de 1, 2 e 5 % em peso estão mostrados nas Tabelas 9, 10 e 11 do Anexo 4 e Figuras de 49 a 55.

Fica evidenciado (Figuras de 49 a 54) que, para cada amostra, o valor de “n” tende a aumentar com o aumento da temperatura de cristalização e a diminuir com o aumento da concentração de carga (atapulgita e talco). Os valores deste expoente diminuem com o

aumento da temperatura de cristalização para o PP puro como mostra a Tabela 11 do Anexo 4 e Figura 55.

A partir das Figuras de 49 a 54 e Tabelas de 9 a 11 (Anexo 4) verifica-se que os valores do expoente “ $n$ ” obtidos pelo método de Ozawa encontram-se compreendidos no intervalo de (0,3-3,3). Isto mostra a grande dispersão dos resultados em função da velocidade de resfriamento utilizada, onde cada amostra do ponto de vista estrutural terá contribuições geométricas diferentes. Os valores deste expoente podem ser relacionados aos valores propostos pela literatura para indicar o tipo de nucleação e morfologia de crescimento dos cristais. Desta forma, os valores de  $n \sim 3$  indica nucleação heterogênea com crescimento esferulítico;  $n \sim 2$  indica crescimento dos cristalitos em forma de disco;  $n \sim 1$  indica o crescimento de cristais lineares de forma pontiaguda. Estes valores estão de acordo com os resultados obtidos por Harnisch et al. (1983), Tobolsky et al. (1971) e Acosta (1992) como discutido anteriormente na seção 2.6. Os estudos da cinética de cristalização não-isotérmica realizado por Acosta et al. (1992), usando o método de Ozawa em amostras de poli (fluoro de vinilideno) (PVF<sub>2</sub>) contendo partículas de cobre como nucleante heterogêneo também obtiveram elevada dispersão dos valores do expoente “ $n$ ” de Ozawa. Estes autores afirmaram que este expoente é função da nucleação e do crescimento cristalino e posto que a taxa de nucleação é um fator que depende da temperatura, esta ao variar, pode também alterar o valor de “ $n$ ”. Como em condições não-isotérmicas, a temperatura varia em função da velocidade de resfriamento imposta, cada amostra terá contribuições geométricas diferentes. Em todos os casos, há uma parte da massa cristalina que cresce a uma temperatura mais próxima à temperatura de fusão, tendo portanto velocidade de crescimento mais lenta e com uma determinada geometria e outra parte que crescerá a uma temperatura mais distante da temperatura de fusão do polímero, tendo portanto velocidade de crescimento mais rápida, com toda probabilidade de ter geometria diferente da anterior. A proporção das partes dependerá em grande parte da velocidade de resfriamento, razão pela qual se obtém a dispersão dos resultados.

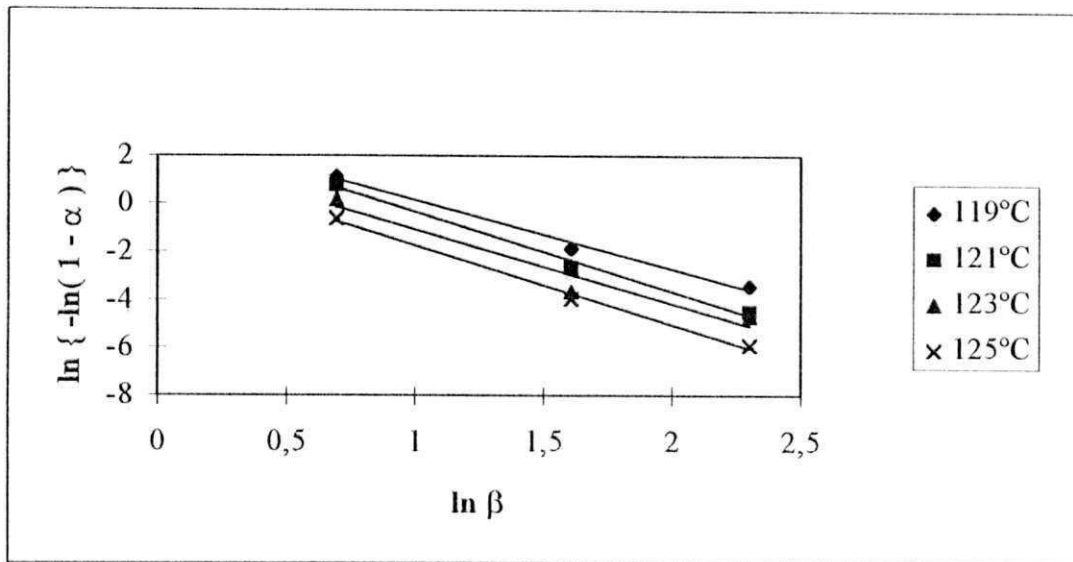


Figura 49 - Regressão linear do método de Ozawa para as amostras PP/1 % Atapulgita.

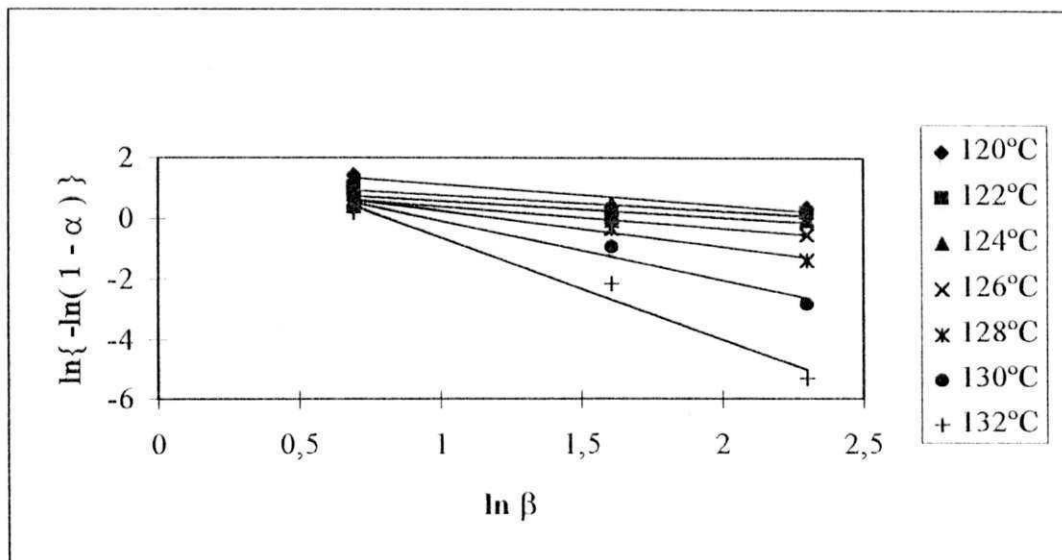


Figura 50 - Regressão linear do método de Ozawa para as amostras PP/2 % Atapulgita.

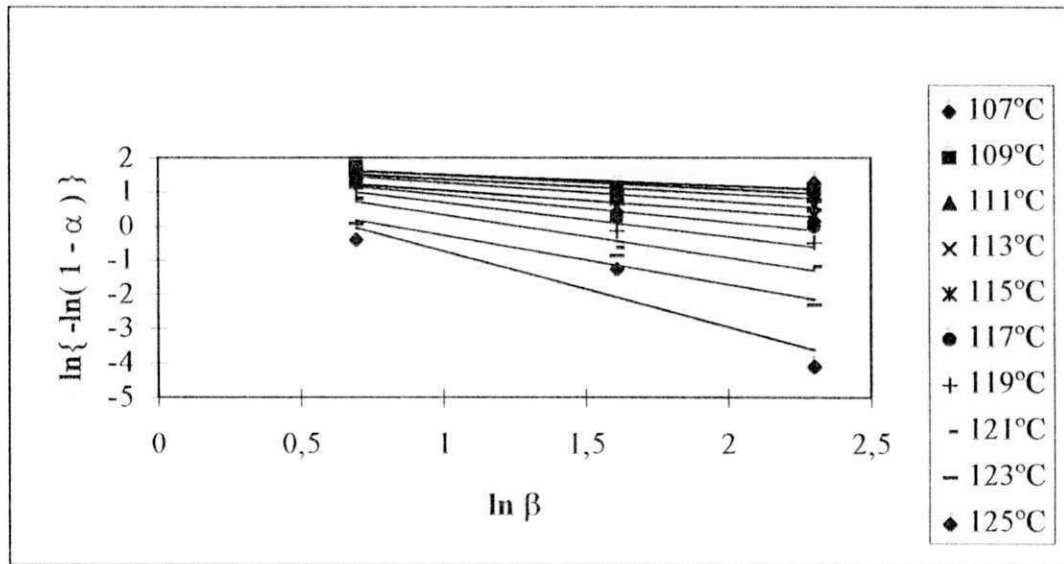


Figura 51 - Regressão linear do método de Ozawa para as amostras PP/5 % Atapulgita.

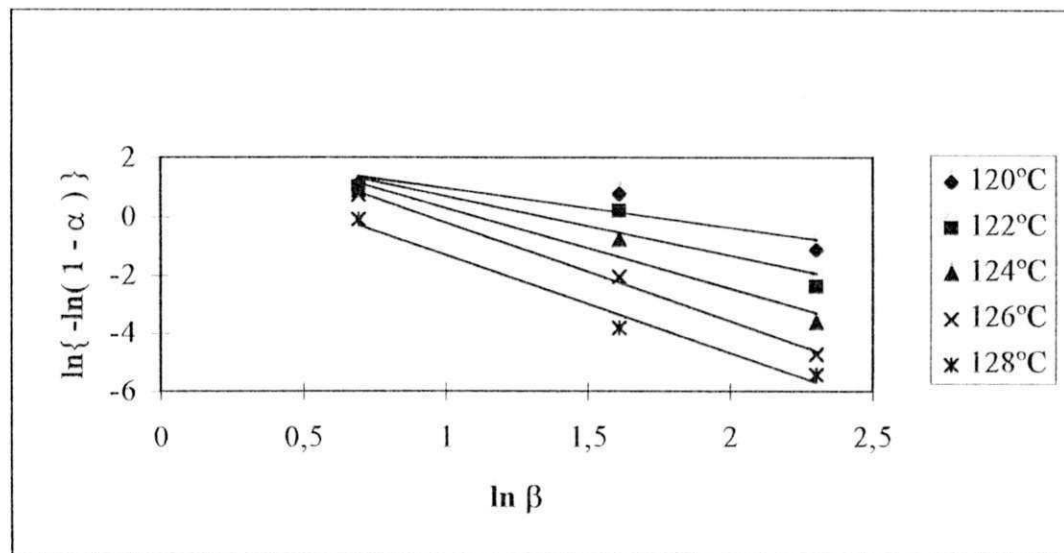


Figura 52 - Regressão linear do método de Ozawa para as amostras PP/1 % talco.

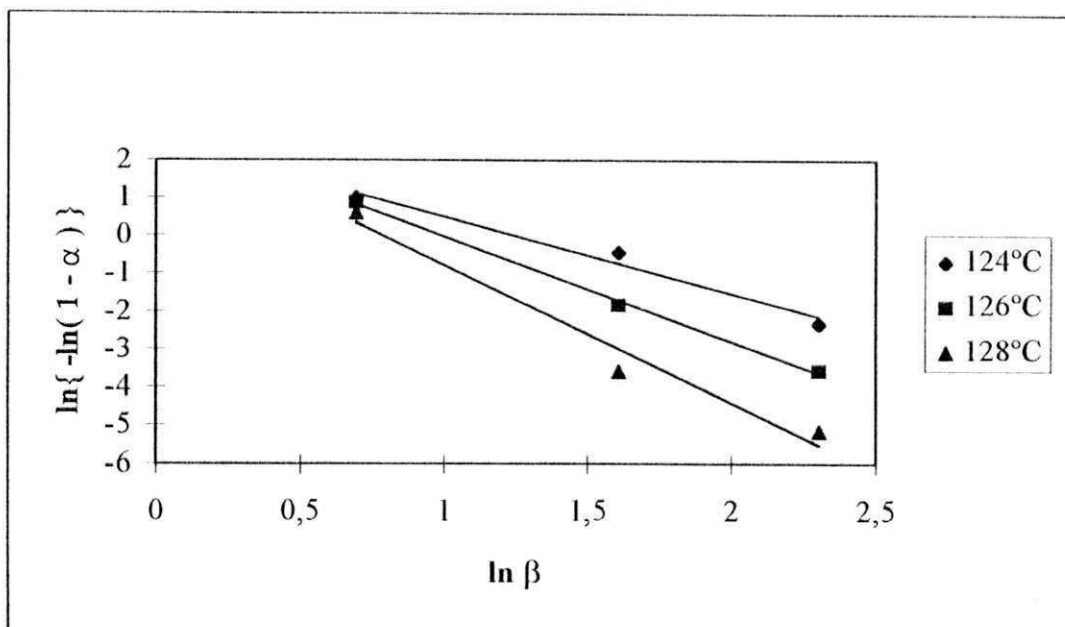


Figura 53 - Regressão linear do método de Ozawa para as amostras PP/2 % talco.

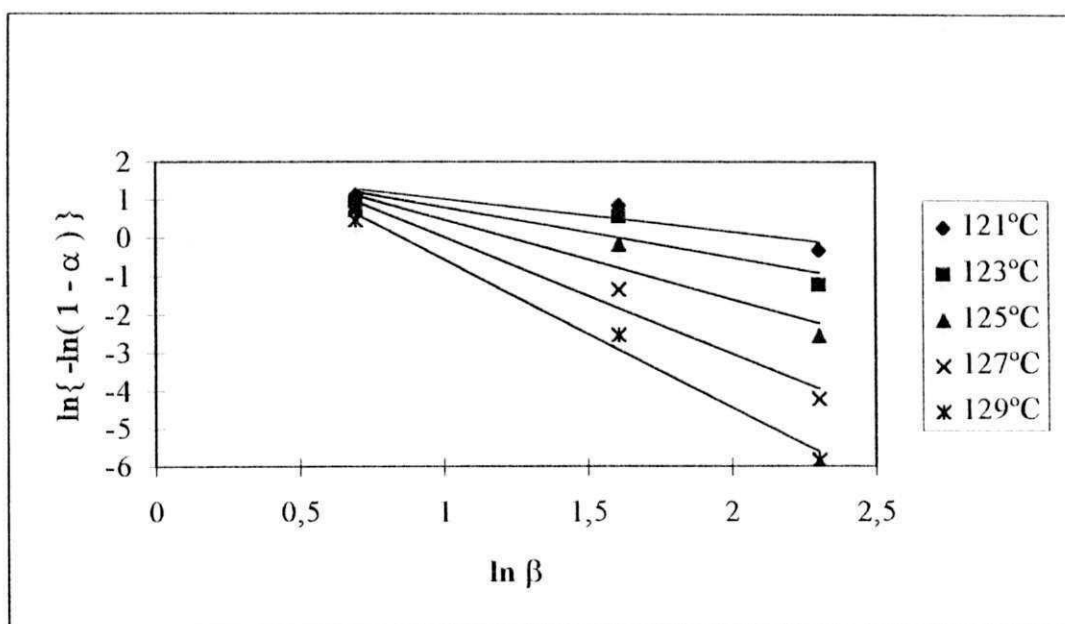


Figura 54 - Regressão linear do método de Ozawa para as amostras PP/5 % talco.

Na Tabela 11 do Anexo 4 e Figura 55 abaixo observa-se que os valores do expoente “ $n$ ” para o PP puro diminuem de 1,9 para 1,5 numa faixa de temperatura variando de 121 a 127 °C. Valores deste expoente inferiores a 2 na cristalização não-isotérmica, indicam a formação de uma morfologia mais fibrilar, resultando em uma nucleação instantânea. Por outro lado, valores da temperatura de cristalização inferiores a 121 °C, a nucleação pode variar de instantânea a esporádica, causando um aumento no valor deste expoente, como resultado de uma velocidade de cristalização lenta. Segundo Tobolsky et al. (1971), valores de  $n = 4$  indicam nucleação homogênea.

Gordon et al. (1993) verificaram que os valores do expoente “ $n$ ” obtido pelo método de Ozawa para as amostras de PP puro aumentaram de 2,8 para 3,3 numa faixa de temperatura variando de 114,2 a 133,2 °C, indicando um crescimento esferulítico tridimensional, resultando em uma nucleação instantânea. Quando valores de temperatura inferiores aos valores citados eram tomados, a nucleação variava de instantânea a esporádica, causando um aumento no valor de “ $n$ ” como resultado de uma velocidade de cristalização global mais lenta. Um outro fator que pode ter levado à dispersão dos valores deste expoente pode estar associado ao método experimental utilizado para determinação da cristalinidade relativa. Utilizou-se a gravimetria para a determinação da cristalinidade relativa. É possível que os intervalos de temperatura utilizados tenham sido largos demais e levado à uma dispersão ainda maior dos resultados. Outros fatores que puderam levar à dispersão destes resultados pode estar associado à alguns fatores que o método de Ozawa não leva em consideração na cristalização não-isotérmica. Dentre estes fatores, podem ser citados: a cristalização que ocorre como resultado da cristalização secundária, existência de nucleação esporádica e instantânea e variações da espessura do cristal (comprimento da dobra da cadeia polimérica) que é função da temperatura de cristalização (Acosta et al., 1992). Outra falha detectada por Cebe (1989) se baseia no fato de que este método utiliza dados experimentais que representam estados físicos diferentes do sistema estudado, onde a cinética de cristalização deverá ser muito diferente na baixa e na alta cristalinidade relativa. O método de



ozawa não leva em consideração estas diferenças, e portanto leva a resultados relativamente dispersos na determinação de "n".

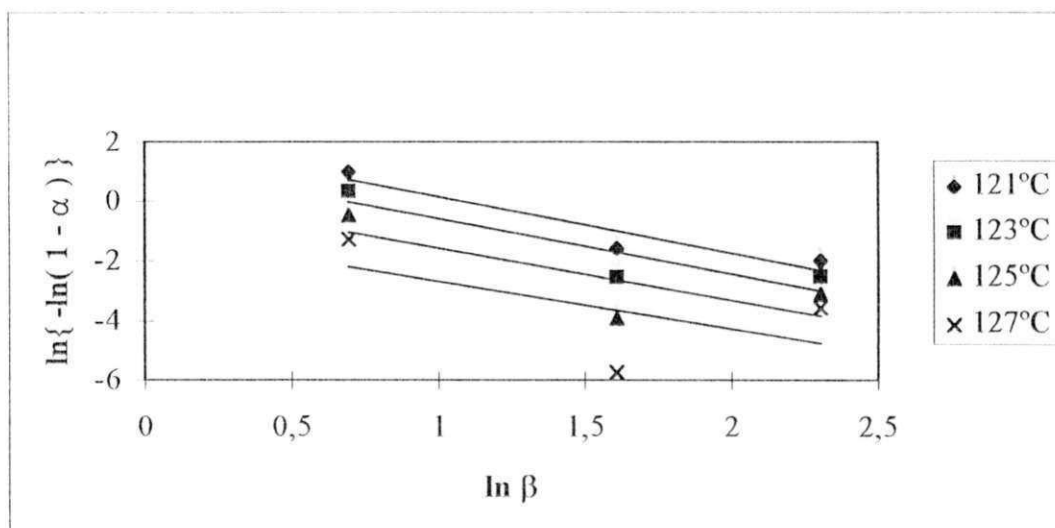


Figura 55 - Regressão linear do método de Ozawa para as amostras de PP puro.

## 6. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho para a cristalização e cinética de cristalização não-isotérmica do PP usando cargas minerais convencionais e não-convencionais estão dentro da faixa dos valores experimentais obtidos por outros autores (Grigoriev et al., 1973; Trotignon et al., 1992a & Fillon et al., 1993; 1994) em sistemas afins. Algumas discrepâncias entre os dados aqui reportados e os descritos na literatura são atribuídas às diferentes condições experimentais adotadas e variações no peso molecular do PP influenciando o resultado final da  $T_m$ ,  $T_c$ ,  $G_c$  e dos parâmetros cinéticos da cinética de cristalização não-isotérmica. A análise dos dados obtidos nos permitiu chegar as seguintes conclusões:

- a adição do talco, atapulgita, bentonita e  $\text{CaCO}_3$  provocaram um aumento na temperatura de cristalização do polipropileno e este aumento é dependente do teor e granulometria destas cargas. Dentre as cargas estudadas, atapulgita e talco provocaram um efeito nucleante maior para este polímero. Um aumento máximo de 17 °C na  $T_c$  do PP foi obtido quando atapulgita passante em peneira ABNT n° 325 foi adicionada em teores de 2 % em peso. O talco, por ser micronizado, e ter tamanho de partícula médio reportado como sendo menor do que 10  $\mu\text{m}$ , por sua vez, provocou um aumento máximo de 11,7 °C na  $T_c$  deste polímero na concentração de 5 % em peso quando passado em peneira ABNT n° 200;
- os picos de cristalização do PP contendo atapulgita passada em peneira ABNT n° 325 nas concentrações de 2 e 5 % em peso mostraram a presença de um segundo pico formado a uma temperatura inferior à do pico de cristalização, o que é considerado como indicativo da formação de uma mesofase com conformações e morfologia distintas da fase polimérica propriamente dita;
- a temperatura de fusão do PP tendeu a aumentar com a adição e teor de talco, atapulgita, bentonita e  $\text{CaCO}_3$ , embora esta propriedade tenha diminuído quando o  $\text{CaCO}_3$  e a atapulgita foram incorporadas na concentração de 5 % em peso;

- o grau de cristalinidade do PP aumentou com a granulometria e com o teor das cargas estudadas, sendo variável para cada concentração. Os resultados da microscopia ótica de transmissão evidenciaram aglomerações e, em alguns casos, má dispersão destas cargas, sobretudo com a bentonita, o que influenciou a determinação do Gc do PP;
- a velocidade de resfriamento influenciou a Tc, Tm e Gc do PP. Como esperado, estas propriedades aumentaram com a diminuição da taxa de resfriamento;
- houve grandes variações na eficiência das cargas minerais usadas como agentes nucleantes para o polipropileno isotático. Valores de 2,60 % para a bentonita a 0,05 % em peso e 61,22 % para a atapulgita a 2,0 % em peso foram obtidos. Dentre as cargas minerais estudadas, os melhores resultados foram obtidos para atapulgita (61,22 % a 2 % em peso) e talco (41,59 % a 5 % em peso) passantes em peneira ABNT n° 325;
- o expoente “n” obtido pelo método de Ozawa, que está relacionado à morfologia cristalina, aumentou com o aumento da temperatura de cristalização e diminuiu com o aumento da concentração de talco e atapulgita atingindo valores compreendidos no intervalo de 0,3-3,3. Os dados deste expoente para o PP puro diminuíram com o aumento da temperatura de cristalização;

Os resultados indicaram que cargas minerais podem ser utilizadas como agentes nucleantes para o PP, e que atapulgita e talco podem nuclear o PP com eficiência comparável à dos melhores nucleantes segundo a escala de eficiência descrita por Fillon et al. (1994). A eficiência destas cargas pode ser melhorada através da otimização granulométrica, de processamento ou da utilização de tratamentos superficiais que promovam as interações físicas e químicas entre o polímero e a carga. Um maior número de taxas de resfriamento e de intervalos de temperatura devem ser utilizados para que resultados significativos da cinética não-isotérmica pelo método de Ozawa sejam obtidos.

## 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS POSTERIORES

Para dar continuidade ao trabalho apresentado sugere-se os seguintes estudos:

- correlacionar a estrutura e massa molecular da matriz com o máximo efeito nucleante obtido, utilizando cargas minerais na cristalização não-isotérmica;
- verificar o efeito nucleante de cargas minerais com granulometria distintas e inferiores à 44  $\mu\text{m}$  (peneira # 325) na cristalização e cinética isotérmica e não-isotérmica do polipropileno;
- comparar a eficiência nucleante de cargas minerais e nucleantes orgânicos no polipropileno;
- correlacionar o efeito nucleante das cargas minerais com as propriedades físicas e reológicas dos sistemas (PP/cargas minerais), em função do tipo, teor e granulometria das cargas;
- comparar o efeito de tratamentos superficiais na capacidade nucleante de cargas minerais adicionadas ao PP, bem como um possível efeito destes tratamentos na estabilidade térmica destes compostos;
- fazer uma análise microscópica (microscopia ótica de luz polarizada) e correlacionar com os resultados obtidos na cristalização não-isotérmica;
- estudar o efeito nucleante de cargas minerais na cristalização e cinética de cristalização isotérmica do PP e compará-los aos obtidos para cristalização e cinética de cristalização não-isotérmica;
- ampliar o estudo da cristalização não-isotérmica utilizando outras taxas de resfriamento;

- empregar vários métodos da cinética de cristalização não-isotérmica (Ozawa, Dutta, Avrami não-isotérmica, Minkova) para comparar os valores do expoente “n” correlacionando-os à morfologia (Acosta et al., 1992);
- utilizar programas computacionais que permitam a determinação de  $\alpha(T)$  em intervalos de temperatura mais curtos.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACOSTA, J.; OJEDA, M.; MORALES, E. & LINARES, A. - "Morphological, Structure and Interfacial Changes Produced in Composites on the Basis of Polypropylene and Surface Treated Sepiolite with Organic Acids. III. Isothermal and Nonisothermal Crystallization"- *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 32, pp. 4119-4126, 1986.

ACOSTA, J. L. & DEL RIO, C. - "Cristallization No Isotherma de Aleaciones y Composites Polimericos Basados en PVF<sub>2</sub>: Determinacion de Parametros Cineticos"- *Revista de Plásticos Modernos*, vol. 430, p. 441-450, 1992.

ACOSTA, J. L.; OJEDA, M. C.; LINARES, A. & ROMERO, M. - "Changes in the Dynamic Properties and in the Crystallization of Polypropylene by Incorporation of Surface Treated and Untreated Sepiolite"- *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* 139, pp. 201-207, 1986\*.

AVELLA, M.; DELL'ERBA, R.; MARTUSCELLI, E.; RAGOSTA, G. - "Influence of Molecular Mass, Thermal Treatment and Fracture Toughness of Isotactic Polypropylene"- *Polymer*, vol. 34, n° 14, pp. 2951-2960, 1993.

AVELLA, M.; VOLPE, G.D.; MARTUSCELLI, E. & RAIMO, M. - "Transcrystallinity Phenomena in a Polypropylene/Kevlar Fiber System. I: Influence of Crystallization Conditions"- *Polymer Engineering and Science*, vol. 32, n° 5, pp. 376-382, 1992.

AZIZ, S. H.; KADIR, Z. A.; YOSHII, F. & MAKUUCHI, K. - "Durability of Radiation Sterilized Polymers, XIV"- *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* 182, pp. 187-191 (Nr. 3104), 1990.

BECH, H. N. - "Heterogeneous nucleation agents for polypropylene crystallization"- *J. Appl. Polym.*, vol. 11, pp. 673-685, 1967.

BIGG, D. M. - "Rheological Behaviour of Highly Filled Polymer Melts"- *Polymer Engineering and Science*, vol. 23, pp. 206-210, 1983.

- BILLMEYER JR., F. W. - "Textbook of Polymer Science"- John Wiley & Sons, New York, pp. 12-69, 1970.
- BINSBERGEN, F. L. - "Orientations - Induced Nucleation in Polymer Crystallizations"- Nature, vol. 253, pp. 516-517, 1966.
- CAMPBELL, R. W. - "Characterizing Mineral Fillers for Reinforcing Engineering Thermoplastics"- Plastics Compounding, vol. 4, pp. 31-36, 1981.
- CEBE, P. - "Non-Isothermal Crystallization of Poly(Etheretherketone) Aromatic Polymer Composite"- Polymer Composites, vol. 9, n° 4, pp. 271-279, 1988.
- CHENG, S. & SHANKS, A. R. - "The Crystallization Kinetics of Filled Poly (ethylene terephthalate)"- Journal of Applied Polymer Science, vol. 47, pp. 2149-2160, 1993.
- COLLINS, E. A.; BARES, J. & BILLMEYER, F. W. - "Experiments in Polymer Science"- A Wiley, Interscience Publication, New York, 3 ed., 1973.
- D'ALKAINE, C. V. & MOYSÉS, S. C. - "Cristalização de PEBD a partir de um Estado Inicial já Semicristalino"- Anais do 2° SIAP/4°SLAP/6°IMC, pp. 522-525, 1994.
- DOBREVA, A.; STOYANOV, A. & GUTZOW, I. - "Analysis of Differential Scanning Calorimetry Data on the Nonisothermal Kinetics of Crystallization in Polymer Melts"- Journal of Applied Polymer Science, vol. 48, pp. 473-480, 1991.
- ELIAS, HANS-GEORG - "An Introduction to Plastics"- 1ª edição, New York, 1993.
- FILLON, B.; LOTZ, B.; THIERRY, A. & WITTMANN, C. J. - "Self-Nucleation and Enhanced Nucleation of Polymers. Definition of a Convenient Calorimetric "Efficiency Scale" and Evaluation of Nucleating Additives in Isotactic Polypropylene ( $\alpha$  Phase)"- Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, vol. 31, pp. 1395-1405, 1993.
- \_\_\_\_\_. "Efficiency Scale for Polymer Nucleating Agents"- Journal of Thermal Analysis, vol. 42, pp. 721-731, 1994.

- FLORY, P. J. - "Principles of polymer chemistry", Cornell University Press, Ithaca, N. York, p. 49, 1953.
- GACHTER, R. & MULLER, H. (Editors) - "Plastics Additives Handbook"- Hanser Publishers, Munich, 1985.
- GEIL, P. H. - "Morphology of Polymer Single Crystals"- Journal of Applied Polymer Science, vol. 31, pp. 1916-1925, 1960.
- GOLDBECK-WOOD, G. - "Polymer Crystallization and Reorganization During Heating: Simulation with the Sadler/Gilmer Model"- Journal of Polymer Science, vol. 31, pp. 61-67, 1993.
- GORDON, M. - "The Bulk Crystallization Kinetics of polypropylene and polybutene"- Polymer, vol. 6, pp. 213-219, 1965.
- GORDON, B. A. L. & LLOYD, D. R. - "Non-Isothermal Crystallization of Isotactic Polypropylene in Dotriacontane. I: Effects of Dilution, Cooling Rate, and Nucleating Agent Addition on Overall Crystallization Kinetics"- Polymer Engineering and Science, vol. 33, pp. 529-536, 1993.
- GRIGORIEV, V.; GORDIENKO, V. & TYNNYI, A. - "Investigation of the Structure and Mechanical Properties of Filled Polypropylene"- Soc. Mat. Sci., vol. 9, pp. 672-1973, 1973.
- HAGE, E. Jr.; GHIDELLI, L. & D'AMICO, P. - "Nucleação Heterogênea na Cristalização de Polipropileno Isotático"- Anais do 8º CEBECIMAT, Campinas, SP, pp. 392-395, 1988.
- HAMMOND, B. W.; CURRAN, S.; BELLES, J. J.; BIRDER-CASTELLI, S. - "The Mechanism of Action of Sugar Acetals as Nucleating Agents for Polypropylene"- Macromolecules, vol. 27, pp. 3147-3155, 1994.



- HARNISCH, K. & MUSCHIK, H. - "Determination of the Avrami Exponent of Partially Crystallized Polymers by DSC- (DTA) Analyses"- *Colloid & Polymer Science*, vol. 261, pp. 908-913, 1983.
- HINRICHSSEN, G. & LUX, F. - "Crystallization Kinetics of Highly Filled Glass Fibre/Polyamide 6 Composites"- *Polymer Bulletin*, vol. 24, pp. 79-86, 1990.
- HOFFMAN, J. D. - "Theoretical Aspects of Polymer Crystallization with Chain Folds; Bulk Polymers"- *SPE Trans.*, pp. 315-362, 1964.
- HUANG, Y. & PETERMANN, R. - "Transcrystalline Growth of Thermoplastics and LCPs During Isothermal Crystallization"- *Journal of Applied Polymer Science*, vol.55, pp. 981-987, 1995.
- IBBOTSON, C. & SHELDON, R. - "Heterogeneous Crystallization of Polypropylene Terephthalate"- *British Polymer Journal*, n° 11, pp.146-150, 1979.
- IROH, O. J. & BERRY, J. P. - "Heterogeneous Nucleation of Short Glass Fibre-Polypropylene Composites"- *Polymer*, vol. 34, pp. 4747-4751, 1993.
- KADIR, Z. A.; YOSHII, F.; MAKUUCHI, K. & ISHIGAKI, I. - "Durability of Radiation-Sterilized Polymers: 12. The Effects of Nucleating Agent on the Oxidative Degradation of Polypropylene"- *Polymer*, vol. 30, pp. 1425-1432, 1989.
- KENNEDY, M. A.; BROWN, G. R. & st. PIERR, L. E. - "The Effect of Silica on the Crystallization of Isotactic Polypropylene Oxide"- *Journal of Applied Polymer Science, Polym. Phys. Ed.*, vol. 21, pp. 1403, 1983.
- KHANNA, Y. P. - "Rheological Mechanism and Overview of Nucleated Crystallization Kinetics"- *Macromolecules*, vol.26, pp. 3639-3643, 1993.
- KHUNOVÁ, V.; SMATKO, V.; HUDEC, I. & BENISKA, J. - "Influence of filler on the polypropylene structure"- *Progr. Colloid. Polym. Sci.*, n° 78, pp. 188-191, 1988.

- KIM, Y. C.; KIM, C. Y. & KIM, S. C. - "Crystallization Characteristics of Isotactic Polypropylene with and without Nucleating Agents"- Polymer Engineering and Science, vol. 31, pp. 1009-1014, 1991.
- \_\_\_\_\_. "Temperature Dependence of the Nucleation Effect of Sorbitol Derivatives on Polypropylene Crystallization"- Polymer Engineering and Science, 1993, vol. 33, pp. 1445-1451.
- KLEIN, N.; SELIVANSKY, D. & MAROM, G. - "The Effects of a Nucleating Agent and of Fibers on the Crystallization of Nylon 66 Matrices"- Polymer Composites, vol. 16, pp. 189-197, 1995.
- KREVELEN, V. - "Properties of Polymers" - Elsevier Science Publishing Company Inc., Part. I, Chap. 2/ Part II Chap. 5, pp. 7-127, 6 ed., 1990.
- LARANJEIRA, E.- "Avaliação dos Efeitos do Agente de Acoplamento (Titanato) no Sistema Polipropileno/atapulgita"- Dissertação de Mestrado, UFPB, Campina Grande, 1992.
- LAWRENCE, W. E. & SEFERIS, J. C. - "Material Response of a Semicrystalline Thermoplastic Polymer and Composite in Relation to Process Cooling History"- Polymer Composites, vol. 13, pp. 86-96, 1992.
- LEE, DONG-HO & YOON, KEUN-BYOONG - "Effect of Polycyclopenteno on Crystallization of Isotactic Polypropylene"- Journal of Applied Polymer Science, vol. 54, pp. 1507-1511, 1994.
- LENZ, R. W.; FEAY, D. C. & SCHNEIRDER, N. S. - "Organic Chemistry of Synthetic High Polymers"- John Wiley & Sons, Inc, Published Copyright, New York, 1967.
- LINARES, A. & ACOSTA, J. L. - "Influencia de Compuestos Organominerales en las Propiedades Químicas, Tecnológicas y Reológicas de Composites. IV. Obtenção y Caracterização de Sepiolitas Organofilizadas com Diferentes Aldeídos y Ácidos"- Revista Plásticos Modernos, nº 325, pp. 115-122, 1983.

- LIU, Z. & GILBERT, M. - "Structure and Properties of Talc-Filled Polypropylene: Effect of Phosphate Coating"- *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 59, pp. 1087-1098, 1996.
- LU, M. F. & SPRUIELL, J. E. - "The Role of Crystallization kinetics in the Development of the Structure and Properties of Polypropylene Filaments"- *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 49, pp. 623-631, 1993.
- MAITI, S. N. & LOPEZ, B. H. - "Tensile Properties of Polypropylene/Kaolin Composites"- *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 44, pp. 353-360, 1992.
- MALPASS, V. & KEMPTHORN, J.- "Effect of Mineral Fillers on Polyolefin Fracture Energy"- *Plastics Compounding*, pp. 52-61, 1989.
- MANDELKERN, L. - "Thermodynamic and Physical Properties of Polymer crystals formed from dilute solution" - *Progress in Polymer Science*, Ed. A. D. Jenkins, Pergamon Press, Oxford, vol. 2, pp.83-152, 1977.
- McGENITY, P; HOOPER, N; POLYNTER, C.; RILEY, A.; NUTBBENS, C.; ELTON, N. & ADAMS, J. - "The Nucleation and Crystallization in Polypropylene by Mineral Fillers in Polymers"- *International Symposium. Le Mans*, pp. 213-218, 1991.
- \_\_\_\_\_. "Nucleation and Crystallization of polypropylene by Mineral Fillers: Relationship to Impact Strength"- *Polymer*, vol.33, n° 24, pp. 5215-5224, 1992.
- McGUIRE, S. K.; LLOYD, R. D. & LIM, A. B. G. - "Microporous Membrane Formation Via Thermally - Induced Phase Separation. VII. Effect of Dilution, Cooling Rate, and Nucleating Agent Addition on Morphology"- *Journal of Membrane Science*, vol. 79, pp. 27-34, 1993.
- MEARS, P. - "Structure and Bulk Properties"- *D. Van Nostrand Company, London*, 3 ed., 1967.
- MERCIER, J. P.- "Nucleation in Polymer Crystallization: a Physical or a Chemical Mechanism?"- *Polymer Engineering and Science*, vol. 30, n° 5, pp. 270-278, 1990.

- MENCZEL, J. & VARGA, J. - "Influence of Nucleating Agents on Crystallization of Polypropylene - I. Talc as a Nucleating Agent"- *Journal of Thermal Analysis*, vol. 28, pp. 161-174, 1983.
- MILLER, L. R. - "Crystallinity"- in EPST 1st ed., vol. 4, pp. 488-514, 1938.
- MINKOVA, L. - "Non-isothermal Crystallization of UHMWPE Filled During Polymerization With Inorganic Fillers"- *Colloid & Polymer Science*, vol. 272, pp. 115-120, 1994.
- MORAIS, S. A. - "Argila Esmectítica como Carga para o Polipropileno. Efeitos de Modificações Ácidas na Carga"- *Dissertação de Mestrado, UFPB, Campina Grande*, 1995.
- MORALES, E. & WHITE, J. R. - "Injection-moulded Sepiolite-filled Polypropylene: Mechanical Properties and Dimensional Stability"- *Journal of Materials Science* 23, pp. 4525-4533, 1988.
- NARH, K. A.; ODELL, J. A.; KELLER, A. & FRASER, G. V. - "The Effect of Nucleation Density on the Kinetics of Crystallization and on the Resulting Structure and Thermal Properties of Polymers Crystallized during Cooling. I"- *Mat. Sci.*, 1980, n° 15, pp. 2001-2009.
- NAKAI, T. & ONISHI, Y. - "Effect of Nucleation of Poly (1,4-Butylene Terephthalate) on its Flowability"- *Polymer Journal*, vol. 9, pp. 833-840, 1992.
- NIELSEN, L. E. - "Mechanical Properties of Polymer and Composites"- *Marcell Dekker, New York*, vol. 2, 1982.
- ODIAN, G. - "Principle of Polymerization"- second edition, *John Wiley & Sons, New York*, pp. 25-531, 1981.
- OGORKIEWICZ, R. M. - "Engineering Properties of Thermoplastics"- *Wiley, Interscience, London*, pp. 12-69, 1970.

- ONISHI, Y. & NAKAI, T. - "Effect of Nucleation of Poly (1,4-butylene terephthalate) on its Flowability"- Polymer Journal, vol. 24, n° 9, pp. 833-840, 1992.
- PATTON, W. J. - "Plastics Technology: Theory, and manufacture"- Reston Publishing Company, Inc, Reston, 1976.
- PINTO, M. R. O. - "Compósitos Polipropileno/Mica, Efeito da Granulometria e do Tratamento de Acoplagem na Carga"- Dissertação de Mestrado, UFPB, Campina Grande, 1994.
- QUILLIN, D. T.; CAULFIELD, D. F. & KOUTSKY, J. A. - "Crystallinity in the Polypropylene/Cellulose System. I. Nucleation and Crystalline Morphology"- Journal of Applied Polymer Science, vol. 50, pp. 1187-1194, 1993.
- QUILLIN, D. T.; YIN, M.; KOUTSKY, J. A. & CAULFIELD, D. F. - "Crystallinity in the Polypropylene/Cellulose System. II. Crystallization Kinetics"- Journal of Applied Polymer Science, vol. 52, pp. 605-615, 1994.
- RABELLO, M. S. - "Comportamento Físico de Compósitos Polipropileno/Atapulgita: Um Estudo Comparativo"- Dissertação de Mestrado, UFPB, Campina Grande, 1989.
- RAMOS, S. M. L. S. - "Efeitos da Atapulgita no Envelhecimento de Compósitos à base de Polipropileno Moldados por Injeção"- Dissertação de Mestrado, UFPB, Campina Grande, 1994.
- REINSCH, V. E. & REBENFELD, L. - "The Influence of Fibers on the Crystallization of Poly (Ethylene Terephthalate) as Related to Processing of Composites"- Polymer Composites, vol. 13, n° 5, pp. 353-359, 1992.
- RODRIGUES, F. - "Principios de Sistema de Polímeros"- Editorial El Manual Moderno, México, 1984.
- RUBIN, I. - "Injection Molding - Theory and Practice"- Copyright by John Wiley & Sons, Inc, New York, 1972.

- RUDIN, A. - "The Elements of Polymer Science and Engineering"- Departments of Chemistry and Chemical Engineering - United Kingdom Edition Published by Academic Press, Inc London, 1982.
- RYBNIKAR, F. - "Heterogeneous nucleation at interfaces in isotactic polypropylene"- Polymer, vol. 10, pp. 747-750, 1969.
- SANTOS FILHO, D. - "Nucleação da Fase Cristalina Beta do Polipropileno Isotático"- Rio de Janeiro, IMA, Dissertação de Mestrado, 1992.
- SANTOS, P. S. - "Ciências e Tecnologia das Argilas"- 2ª ed. rev. ampl., Edgard Blucher Ltda, São Paulo, vol. 2, 1992.
- \_\_\_\_\_. "Tecnologia de Argilas"- VI, Editora Edgard Blucher Ltda e Editora da USP, São Paulo, 1975.
- SCALES, R. E. - "PP Homopolymer"- Modern Plastics Encyclopedia Issue, pp. 98-102, 1990.
- SCHOBER, W. - "Industrial Minerals in Thermoplastics. Strategic Gaps Mineral Fillers in Polymers"- 1991.
- SCHANCHAGRIN, B.; FISA, B. & PAVIS, B. - "Degradation of Mica During Processing with Polypropylene: Influence of Mechanical Properties"- ANTEC, pp. 683-686, 1984.
- SHEN, J.; JI, G.; HU, B. & HUANG, Y. - "Effect of Filler Size and Surface Treatment on Impact and Rheological Properties of Wollastonite-Polypropylene Composite"- Journal of Materials Science Letters, nº 12, pp. 1344-1345, 1993.
- SMITH, L. T.; MASILAMANI, D.; BUI, K. L.; KHANNA, P.Y.; BRAMBILLA, R. & GABRIEL, K. A. - "Acetals as Nucleating Agents for Polypropylene"- Journal of Applied Polymer Science, vol. 52, pp. 591-596, 1994.

- SPRUIELL, E. J. & LU, M. F. - "The Role of Crystallization Kinetics in the Development of the Structure and Properties of Polypropylene Filaments"- *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 49, pp. 623-631, 1993.
- STERN, P. G. & SEGERMAN, E. - "On the Structure of Polypropylene Fibres"- *Polymers*, vol. 9, pp. 471-477, 1968.
- STERZYNSKI, T.; LAMBLA, M. & CROZIER, H. - "Structure and Properties of Nucleated Random and Block Copolymers of Propylene"- *Advances in Polymer Technology*, vol. 13, pp. 25-36, 1994.
- TA INSTRUMENTS - "Thermal Analysis Technical Literature (Theory & Applications)"- New Castle, 1994.
- TOBOLSKY, V. A. & MARK, H. F. - "Polymer Science and Materials"- Printer United States of America, 1971.
- TROTIGNON, J. P., DEMDOUM, L. & VERDU, J. - "Effect of Mineral Fillers in Low Concentration on the Mechanical Properties of Polymeric Materials"- Part 1: Static and Fatigue Fracture of Polypropylene, Qualitative Aspects"- *Composites*, vol. 23, n° 5, pp. 313-318a, 1992.
- \_\_\_\_\_. "Effect of Mineral Fillers in Low Concentration on the Mechanical Properties of Polymeric Materials - Part 2: Fatigue of Polypropylene, kinetic Aspects"- *Composites*, vol. 23, n°5, pp. 319-325b, 1992.
- TURI, E. A. - "Thermal Characterization of Polymer"- Academic Press, New York, 1991.
- ZHANG, X. & SHI, G. - "Effect of converting the crystalline form from  $\alpha$  to  $\beta$  on the mechanical properties of ethylene/propylene random and block copolymers"- *Polymer*, vol. 35, n° 23, pp. 5067-5072, 1994.
- WAKE, W. C. - "Filler for Plastics" - Illife - London, 1971.

WUNDERLICH, B. - "Macromolecular Physics"- Academic Press, New York, vol. 2, 1976.

\_\_\_\_\_. "Advanced Thermal Analysis Laboratory (ATHAE)"- Departamento de Química da Universidade de Tennessee, Estados Unidos, 1995.

YOUNG, R. J. - "Introduction to Polymer"- Chapman and Hall, New York, 4st ed, 1981.



## 9. ANEXOS

### ANEXO 1 - Tabelas dos resultados da Tc, Tm e Gc do sistema PP/cargas minerais.

**Tabela 2 - Resultados da Tc, Tm e Gc obtidos na análise calorimétrica do sistema PP KM 6100/cargas minerais, usando velocidade de aquecimento/resfriamento de 10 °C/min e # 200.**

% de nucleante # 200	Tm (°C)	Tc (°C)	Gc (%)
PP KM6100	157,57	110,47	42,94
0.05 (talco)	159,57	115,74	60,60
0.5 (talco)	160,20	118,82	51,77
1.0 (talco)	160,20	119,92	49,74
2.0 (talco)	160,74	121,13	58,51
5.0 (talco)	160,62	122,25	53,48
0.05 (atapulgita)	158,23	110,71	56,30
0.5 (atapulgita)	159,51	112,90	41,88
1.0 (atapulgita)	159,64	115,24	45,91
2.0 (atapulgita)	159,00	114,76	41,34
5.0 (atapulgita)	160,66	120,97	52,32
0.05 (bentonita)	158,77	111,30	43,31
0.5 (bentonita)	157,57	110,98	41,32
1.0 (bentonita)	160,24	115,13	51,03
2.0 (bentonita)	160,01	113,89	60,41
5.0 (bentonita)	160,25	115,94	56,63
0.05 (CaCO <sub>3</sub> )	158,70	113,18	47,49
0.5 (CaCO <sub>3</sub> )	158,74	112,64	43,89
1.0 (CaCO <sub>3</sub> )	158,63	112,44	60,99
2.0 (CaCO <sub>3</sub> )	158,42	113,12	46,56
5.0 (CaCO <sub>3</sub> )	159,19	115,14	55,05

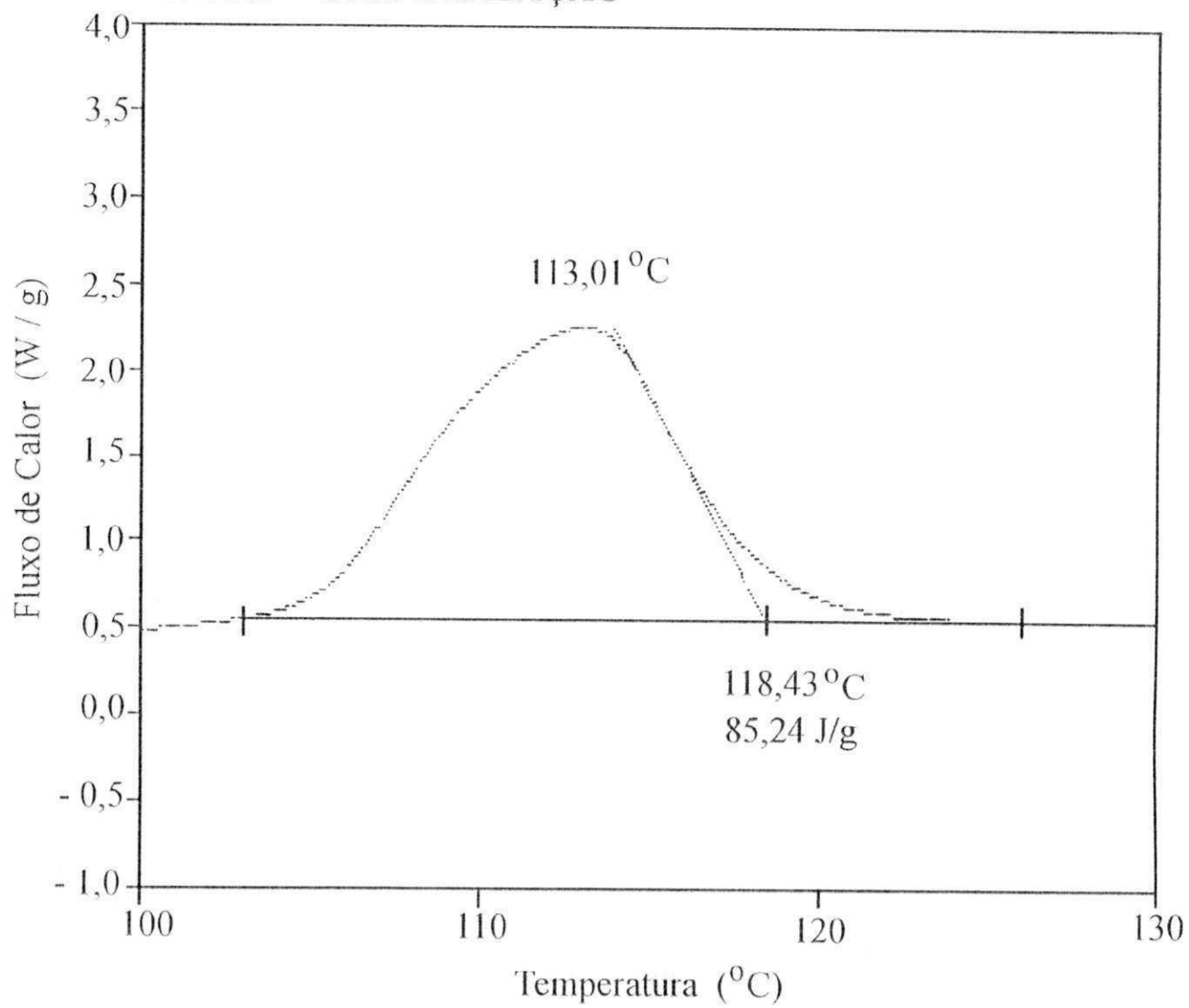
**Tabela 3 - Resultados da Tc, Tm e Gc obtidos na análise calorimétrica do sistema PP KM 6100/cargas minerais, usando velocidade de aquecimento/resfriamento de 10 °C/min e # 325.**

% de nucleante # 325	Tm (°C)	Tc (°C)	Gc (%)
PP KM6100	157,57	110,47	42,94
0.05 (talco)	159,45	115,80	56,10
0.5 (talco)	159,81	118,66	44,37
1.0 (talco)	160,26	119,85	57,90
2.0 (talco)	161,03	121,01	54,51
5.0 (talco)	161,32	121,97	54,17
0.05 (atapulgita)	158,56	111,39	41,86
0.5 (atapulgita)	158,50	113,01	43,63
1.0 (atapulgita)	158,65	113,01	40,66
2.0 (atapulgita)	162,29	127,40	34,45
5.0 (atapulgita)	161,38	124,26	53,20
0.05 (bentonita)	159,01	111,19	56,79
0.5 (bentonita)	158,49	113,09	54,98
1.0 (bentonita)	158,44	112,12	52,28
2.0 (bentonita)	158,48	112,95	44,20
5.0 (bentonita)	160,00	115,11	50,70
0.05 (CaCO <sub>3</sub> )	157,88	112,66	42,98
0.5 (CaCO <sub>3</sub> )	158,63	112,89	48,44
1.0 (CaCO <sub>3</sub> )	158,14	111,50	54,06
2.0 (CaCO <sub>3</sub> )	159,08	112,45	55,67
5.0 (CaCO <sub>3</sub> )	158,50	112,19	51,36

**ANEXO 2 - Curvas típicas de cristalização obtidas por DSC para o PP carregado com talco, atapulgita, bentonita e  $\text{CaCO}_3$  nas concentrações de 1, 2 e 5 % em peso.**

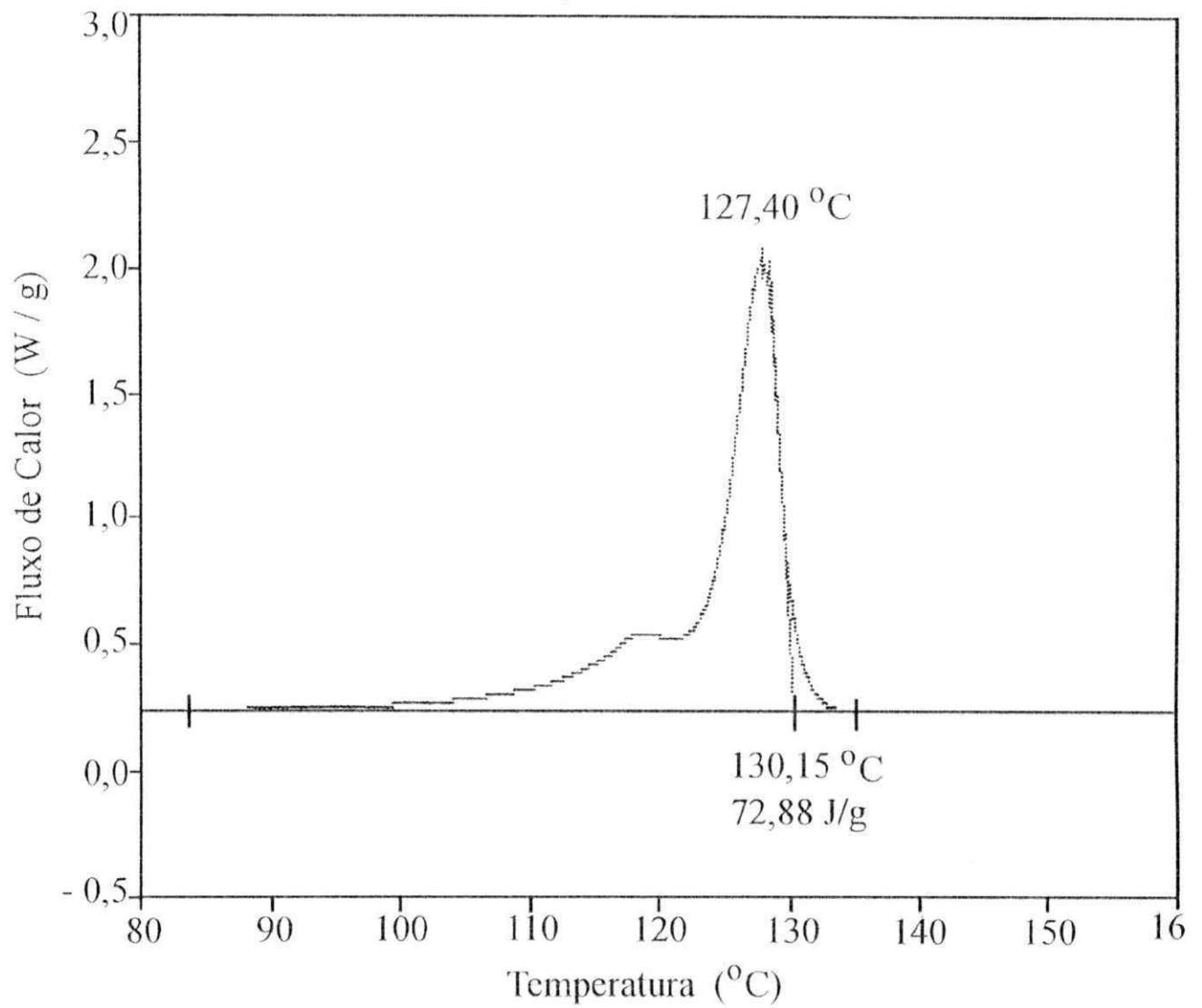
Amostra: 1% ATAP. KM 6100 C/GELO # 325

Método: CRISTALIZAÇÃO



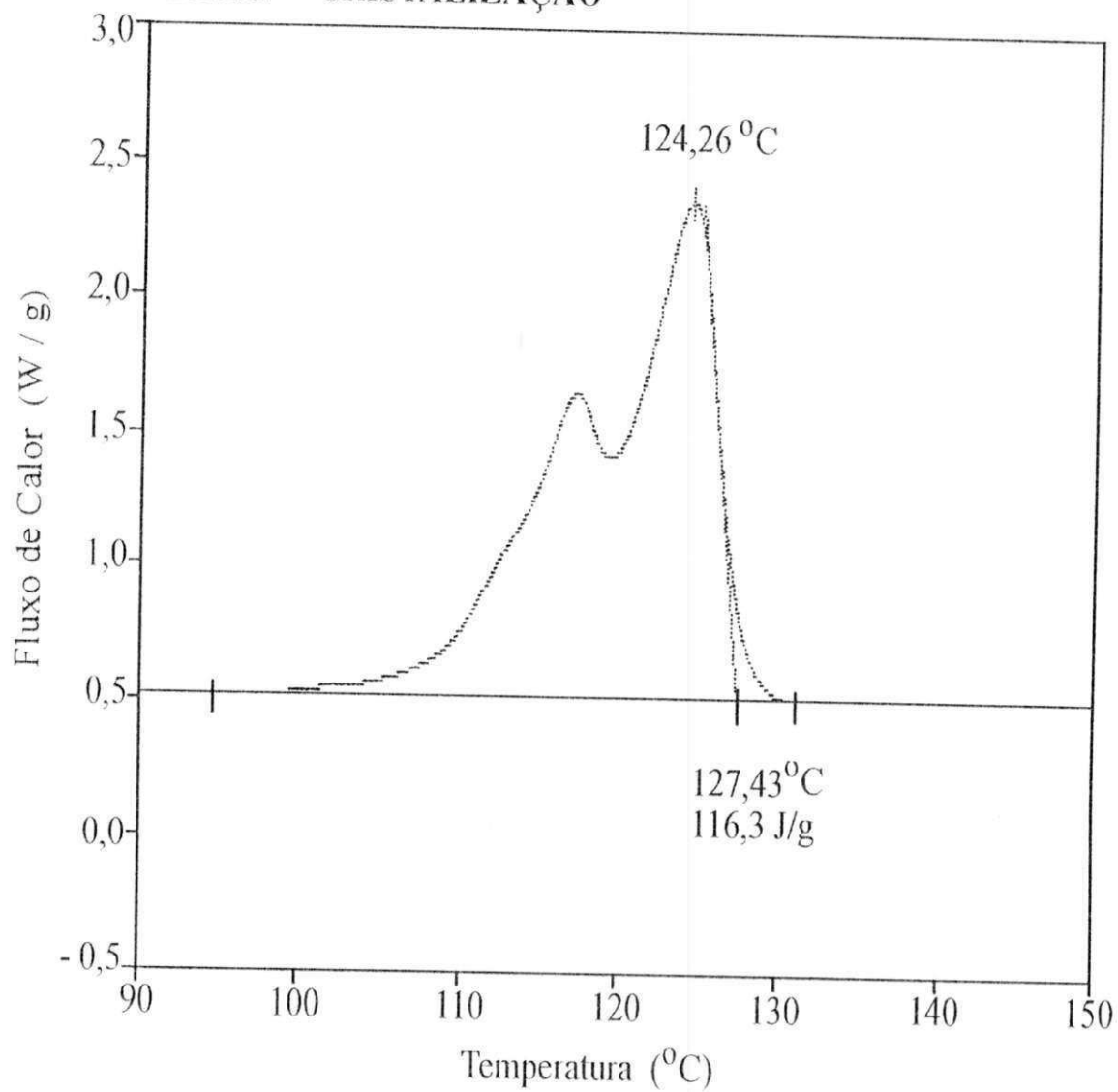
Amostra: 2% ATAP·KM 6100 C/GELO # 325

Método: CRISTALIZAÇÃO



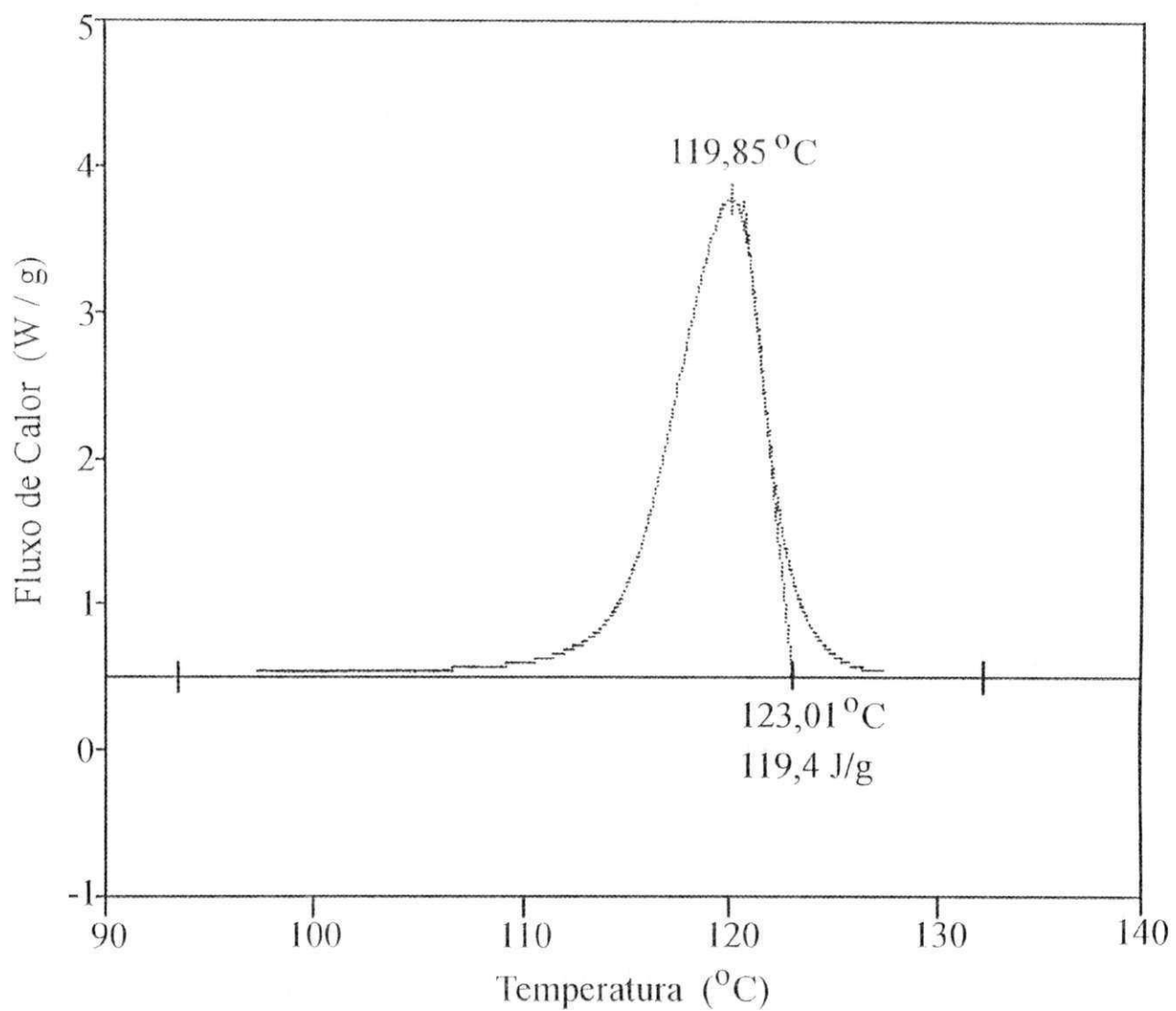
Amostra: 5% ATAP·KM 6100 C/GELO # 325

Método: CRISTALIZAÇÃO



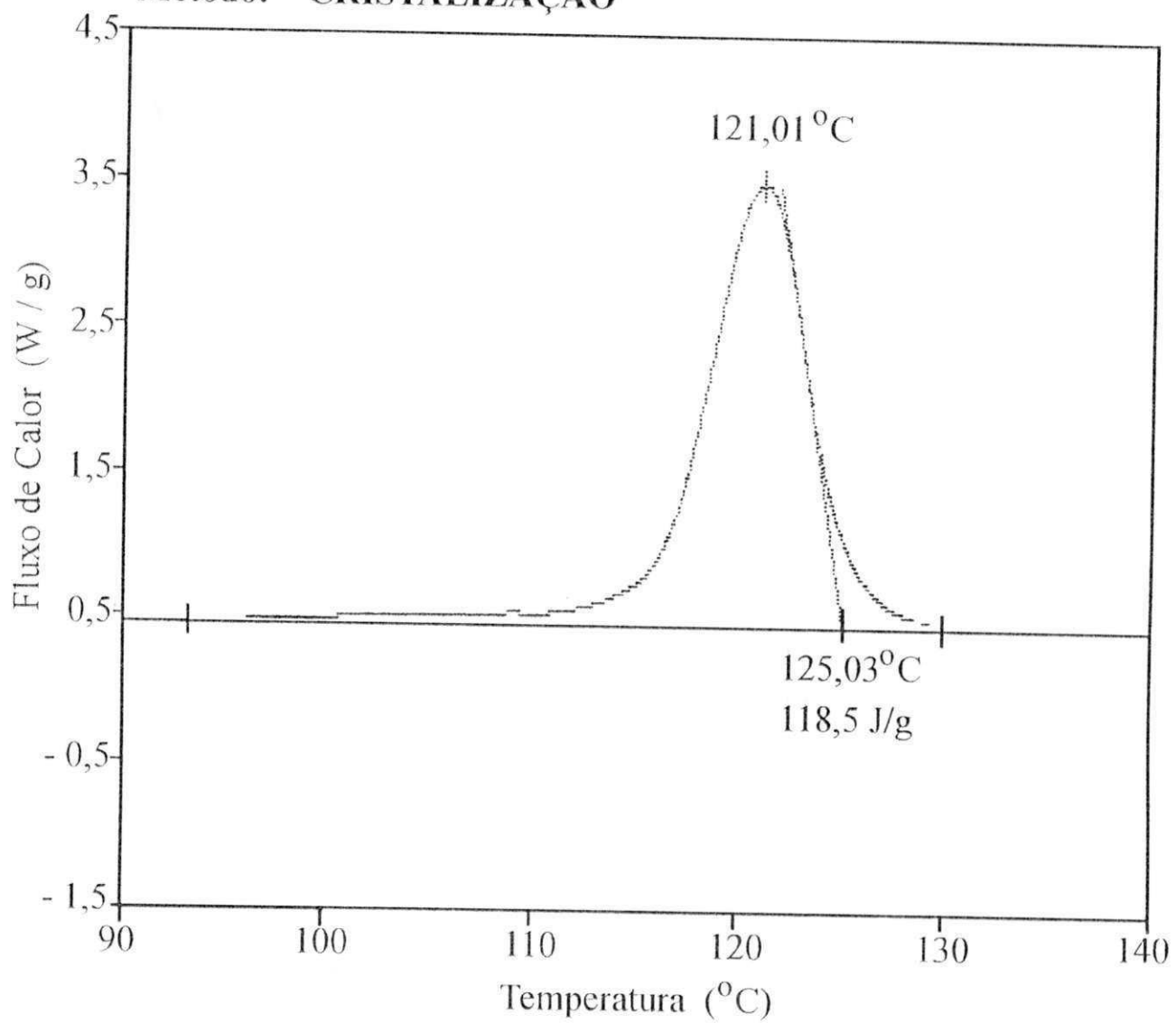
Amostra: 1% TALCO KM 6100 C/GELO # 325

Método: CRISTALIZAÇÃO



Amostra: 2% TALCO KM 6100 C/GELO # 325

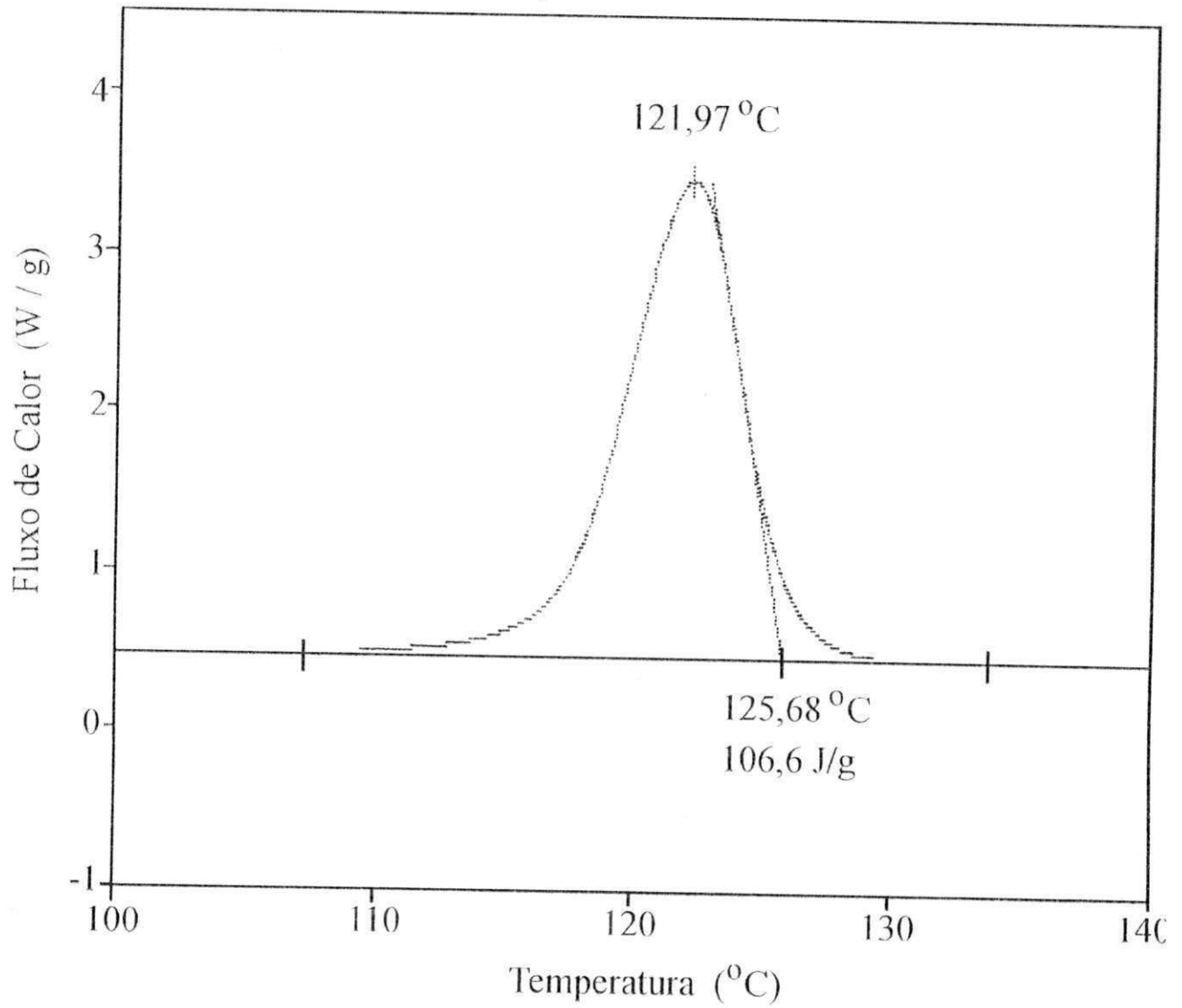
Método: CRISTALIZAÇÃO





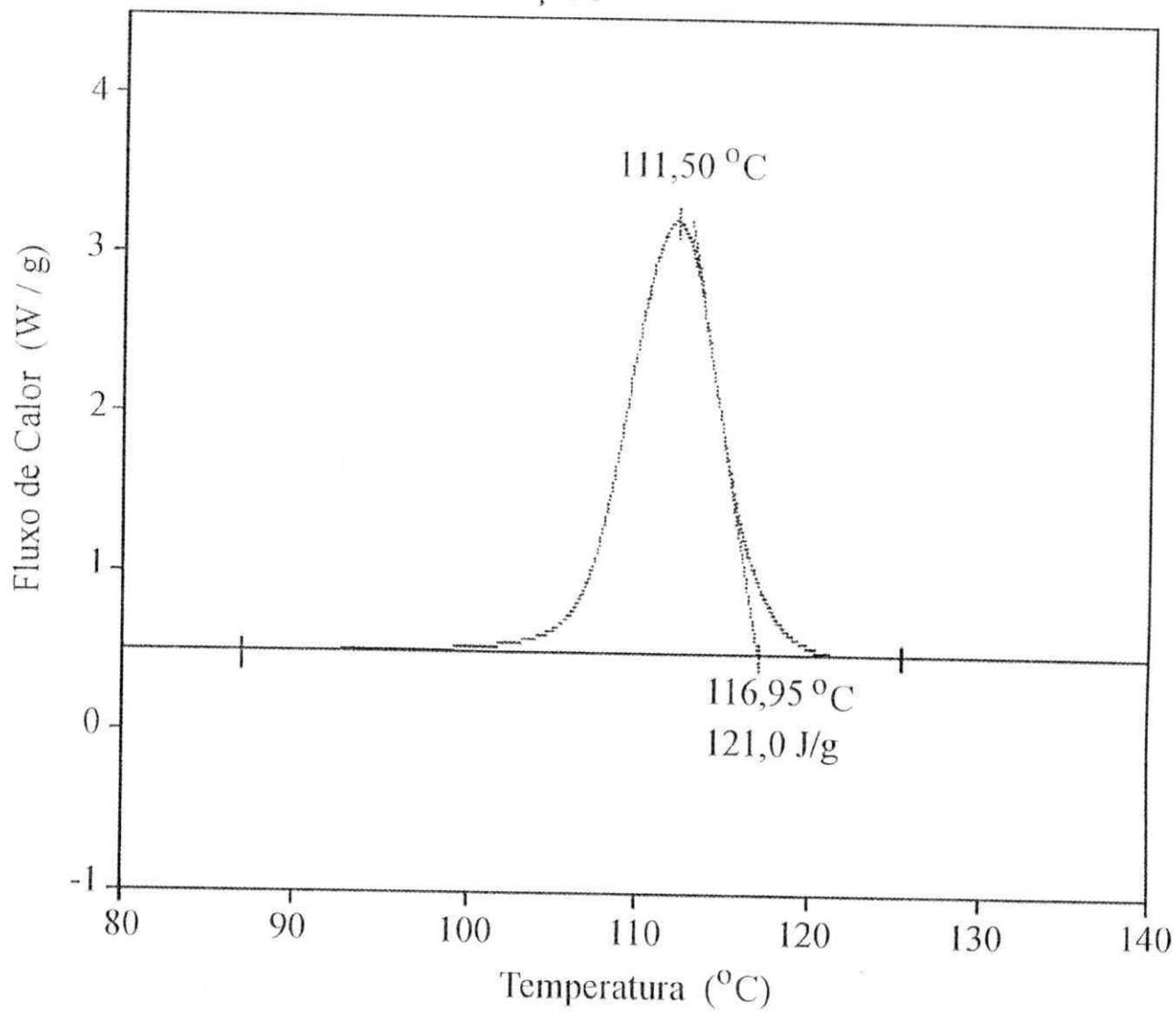
Amostra: 5% TALCO KM 6100 C/GELO # 325

Método: CRISTALIZAÇÃO



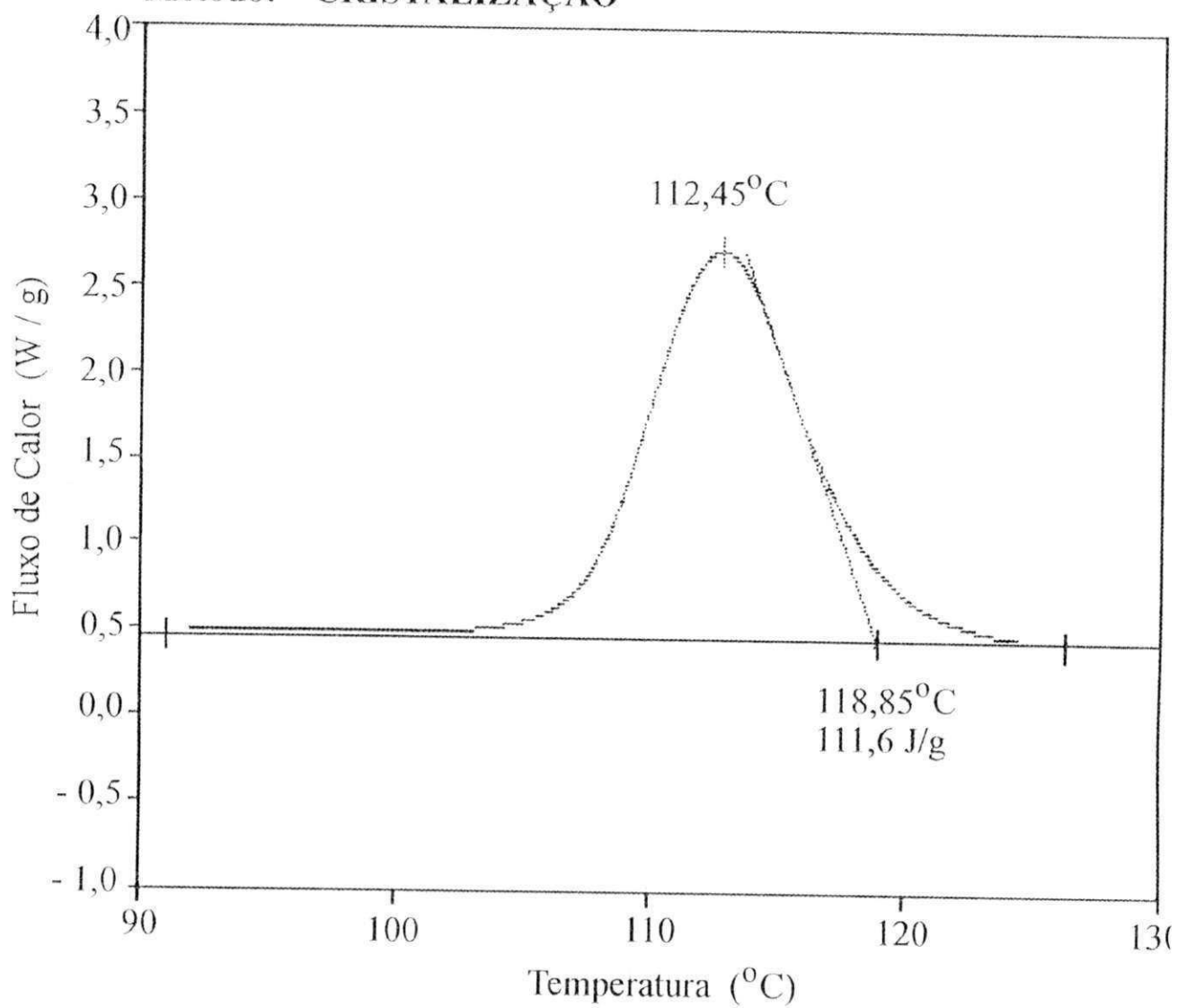
Amostra: 1% CaCO<sub>3</sub> KM 6100 C/GELO # 325

Método: CRISTALIZAÇÃO



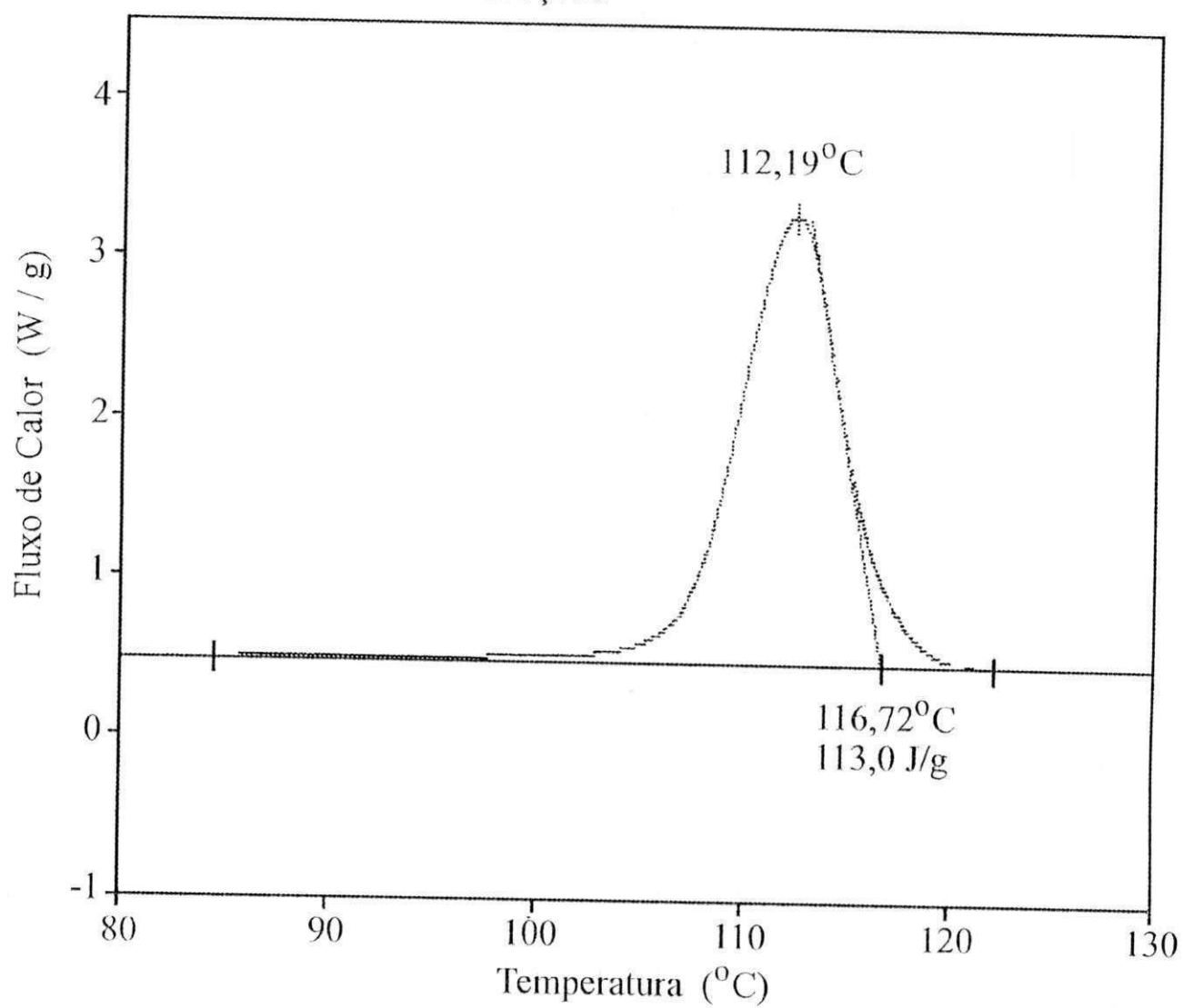
Amostra: 2% CaCO<sub>3</sub> KM 6100 C/GELO # 325

Método: CRISTALIZAÇÃO



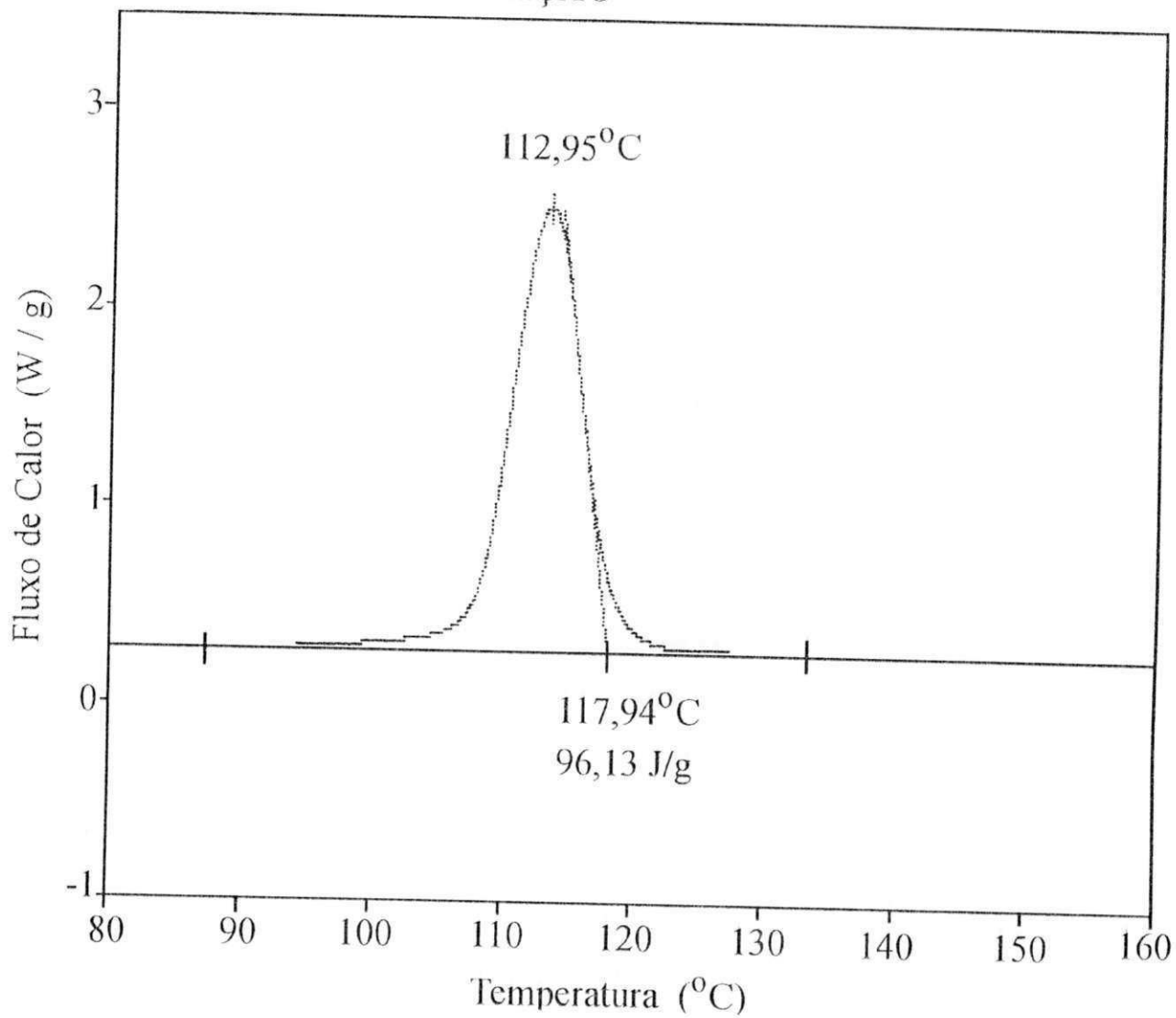
Amostra: 5% CaCO<sub>3</sub> KM 6100 C/GELO # 325

Método: CRISTALIZAÇÃO



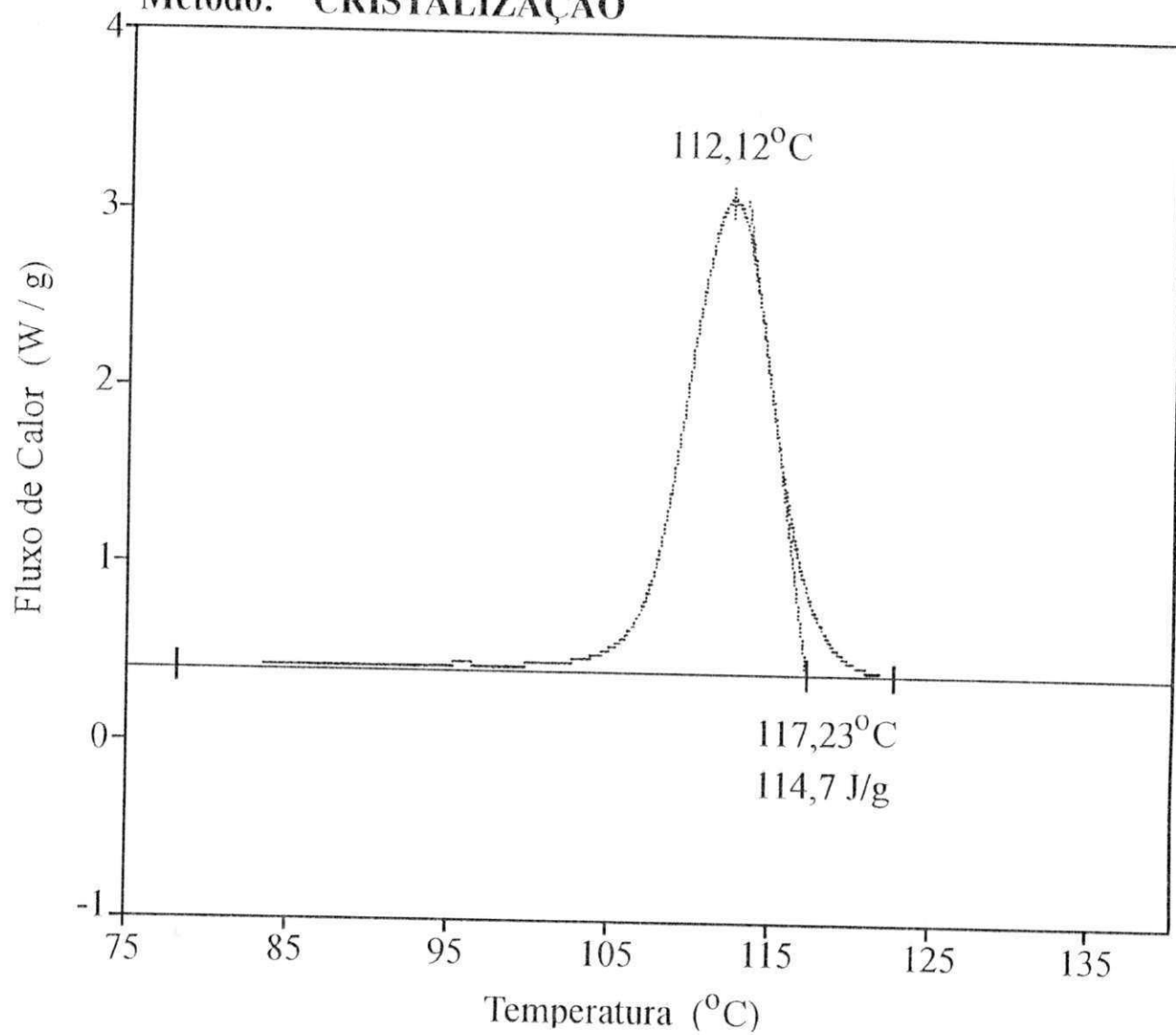
Amostra: 2% BENT. KM 6100 C/GELO # 325

Método: CRISTALIZAÇÃO



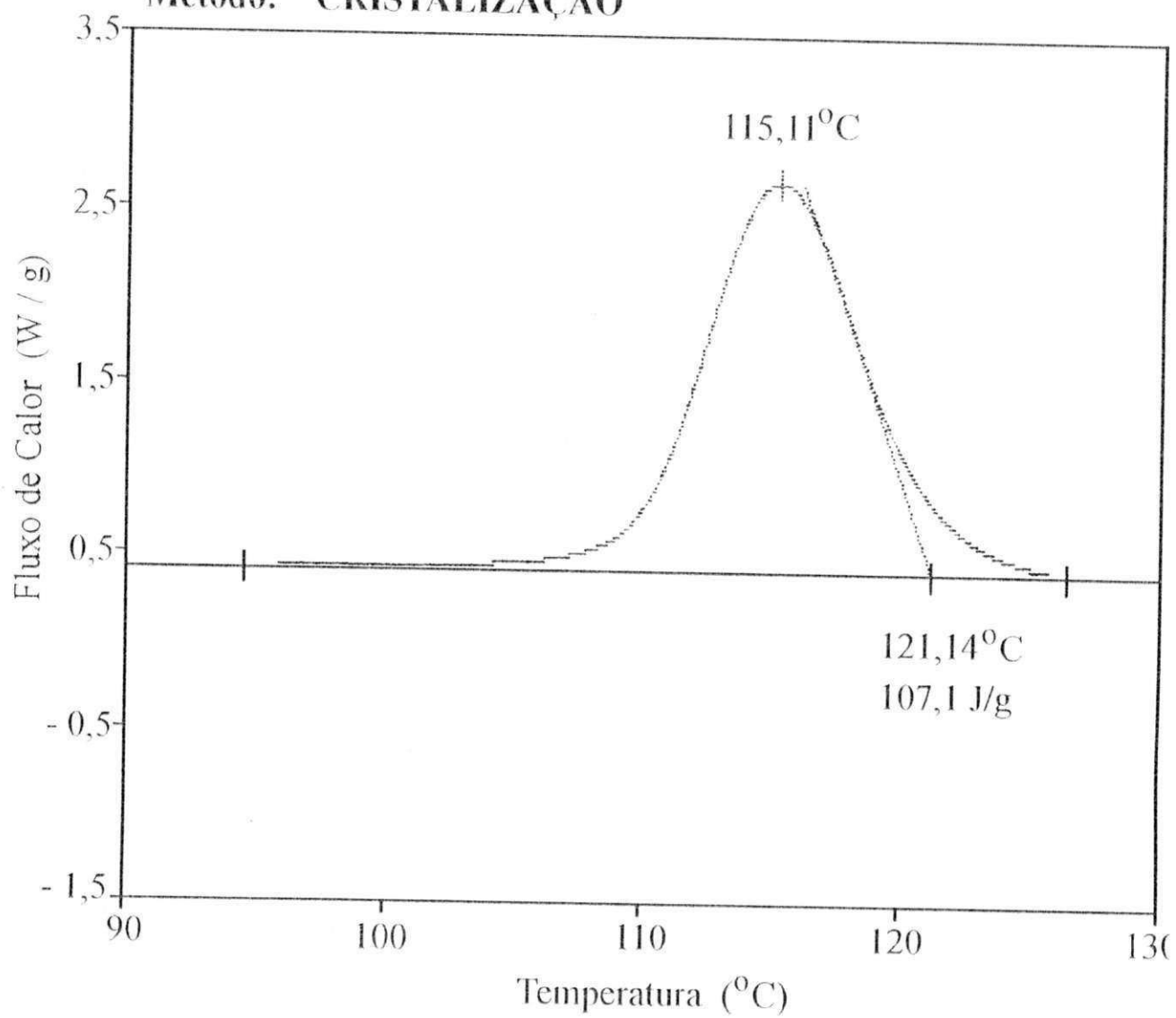
Amostra: 1% BENT. KM 6100 C/GELO # 325

Método: CRISTALIZAÇÃO



Amostra: 5% BENT. KM 6100 C/GELO # 325

Método: CRISTALIZAÇÃO



**ANEXO 3 - Tabelas dos dados dos termogramas de cristalização e fusão para o polipropileno puro e carregado com diferentes cargas minerais, quando submetidos à diferentes velocidades de resfriamento na cristalização e cinética de cristalização não-isotérmica.**

**Tabela 5 - Variações na T<sub>c</sub>, T<sub>m</sub> e G<sub>c</sub> do polipropileno puro e nucleado com diferentes cargas minerais como função da concentração em diferentes velocidades de resfriamento.**

% de nucleante # 325	T <sub>m</sub> (°C) (5°C/min)	T <sub>m</sub> (°C) (2°C/min)	T <sub>m</sub> (°C) (10°C/min)	T <sub>c</sub> (°C) (5°C/min)	T <sub>c</sub> (°C) (2°C/min)	T <sub>c</sub> (°C) (10°C/min)	G <sub>c</sub> (%) (5°C/min)	G <sub>c</sub> (%) (2°C/min)	G <sub>c</sub> (%) (10°C/min)
(0 %) PP KM6100	160,32	162,17	157,57	118,36	123,50	110,47	33,32	46,87	42,94
1.0 (talco)	161,14	162,28	160,26	123,75	127,95	119,85	47,92	50,40	57,90
2.0 (talco)	161,25	162,67	161,03	124,38	129,09	121,01	46,82	46,83	54,51
5.0 (talco)	161,58	162,74	161,32	126,18	131,19	121,97	47,78	48,46	54,17
1.0 (atapulgita)	159,25	162,66	158,65	126,52	123,53	113,01	43,34	52,47	40,66
2.0 (atapulgita)	162,49	162,32	162,29	131,01	133,85	127,40	45,74	47,16	34,45
5.0 (atapulgita)	161,61	162,45	161,38	119,24	123,74	124,26	48,87	55,76	53,20

Abaixo é mostrado como exemplo ilustrativo, o procedimento dos cálculos efetuados nas Tabelas 6, 7 e 8, tendo como base o PP carregado com atapulgita na concentração de 1 % em peso. Em todos os casos leva-se em consideração a área de 1 cm<sup>2</sup> de uma amostra de papel milimetrado pesando 0,0074 g para calcular a área dos picos da T<sub>c</sub> do PP a cada intervalo de 2 °C. Os dados abaixo estão mostrados na Tabela 6.

Dados: Taxa de resfriamento (°C/min) = 10

Carga (tipo) = atapulgita

Teor (%) = 1

T<sub>i</sub> (°C) = 103

T<sub>f</sub> (°C) = 125 m<sub>(total)</sub> (g) = 0,1088



$$\% \text{ no intervalo}_{(\text{total})} = 100$$

- **Massa (g) no intervalo da temperatura de cristalização T (103-125) °C**

Esta massa é obtida através da pesagem do pico de cristalização neste intervalo desenhado em papel milimetrado.

Logo  $m$  (g) no intervalo (T) = 0,1085 g.

- **Área no intervalo (cm<sup>2</sup>)**

$$1 \text{ cm}^2 \Rightarrow 0,0074 \text{ g} \Rightarrow x = (1 \text{ cm}^2 \times 0,1085 \text{ g}) / (0,0074 \text{ g}) \Rightarrow x = 14,6621622 \text{ cm}^2.$$

$$x \Rightarrow 0,1085 \text{ g}$$

- **(%) no intervalo** =  $(m \text{ (g) no intervalo}) / (0,1088) \times 100 \% = 99,7242647 \%$ .

- **Cristalinidade relativa  $\alpha(T)$**

$$\alpha (T) = [(100 \% - (\%) \text{ no intervalo})] / (\%) \text{ no intervalo}_{(\text{total})} = (100 - 99,7242647) / 100 = 0,00275735.$$

**Tabela 6 - Variações da cristalinidade relativa do PP carregado com atapulgita nas concentrações de 1, 2 e 5 % em peso quando submetido às velocidades de resfriamento de 10, 5 e 2 °C/min.**

Taxa de resfriamento (°C/min)	Carga(tipo)	Teor (%)	Ti (°C)	Tf (°C)	massa (g) no intervalo	(%) no intervalo	área no intervalo (cm <sup>2</sup> )	cristalinidade relativa $\alpha(T)$
10	atapulgita	1	103	127	0,1088	100	14,7027027	0
				125	0,1085	99,7242647	14,6621622	0,00275735
				123	0,1078	99,0808824	14,5675676	0,00919118
				121	0,1076	98,8970588	14,5405405	0,01102941
				119	0,1053	96,7830882	14,2297297	0,03216912
				117	0,0988	90,8088235	13,3513514	0,09191176
				115	0,083	76,2867647	11,2162162	0,23713235
				113	0,0583	53,5845588	7,87837838	0,46415441
				111	0,0328	30,1470588	4,43243243	0,69852941
				109	0,0134	12,3161765	1,81081081	0,87683824
				107	0,0045	4,13602941	0,60810811	0,95863971
				105	0,0018	1,65441176	0,24324324	0,98345588
				5	atapulgita	1	101	129
127	0,0582	99,1482112	7,86486486					0,00851789
125	0,0576	98,1260647	7,78378378					0,01873935
123	0,0572	97,4446337	7,72972973					0,02555366
121	0,0547	93,1856899	7,39189189					0,0681431
119	0,0502	85,5195911	6,78378378					0,14480409
117	0,0377	64,2248722	5,09459459					0,35775128
115	0,021	35,7751278	2,837837784					0,64224872
113	0,0077	13,1175468	1,04054054					0,86882453
111	0,0031	5,28109029	0,41891892					0,9471891
109	0,0028	4,77001704	0,37837838					0,95229983
107	0,0012	2,04429302	0,16216216					0,97955707
105	0,0011	1,87393526	0,14864865					0,98126065
103	0,0005	0,85178876	0,06756757	0,99148211				
2	atapulgita	1	117	135	0,0245	100	3,31081081	0
				133	0,0244	99,5918367	3,2972973	0,00408163
				131	0,024	97,9591837	3,24324324	0,02040816
				129	0,022	89,7959184	2,97297297	0,10204082
				127	0,0193	78,7755102	2,60810811	0,2122449
				125	0,0143	58,3673469	1,93243243	0,41632653
				123	0,0074	30,2040816	1	0,69795918
				121	0,0027	11,0204082	0,36486486	0,88979592
				119	0,0011	4,48979592	0,14864865	0,95510204
10	atapulgita	2	96	134	0,0812	100	10,972973	0
				132	0,0808	99,5073892	10,9189189	0,00492611

				130	0,0765	94,2118227	10,3378378	0,05788177
				128	0,063	77,5862069	8,51351351	0,22413793
				126	0,045	55,4187192	6,08108108	0,44581281
				124	0,0312	38,4236453	4,21621622	0,61576355
				122	0,0236	29,0640394	3,18918919	0,70935961
				120	0,019	23,3990148	2,56756757	0,76600985
				118	0,0146	17,9802956	1,97297297	0,82019704
				116	0,0111	13,6699507	1,5	0,86330049
				114	0,0082	10,0985222	1,10810811	0,89901478
				112	0,0056	6,89655172	0,75675676	0,93103448
				110	0,0041	5,04926108	0,55405405	0,94950739
				108	0,0028	3,44827586	0,37837838	0,96551724
				106	0,0023	2,83251232	0,31081081	0,97167488
				194	0,0023	2,83251232	0,31081081	0,97167488
				102	0,0012	1,47783251	0,16216216	0,98522167
				100	0,0008	0,98522167	0,10810811	0,99014778
				98	0,0005	0,61576355	0,06756757	0,99384236
5	atapulgita	2	104	138	0,0557	100	7,52702703	0
				136	0,0551	98,9228007	7,44594595	0,01077199
				134	0,0544	97,6660682	7,35135135	0,02333932
				132	0,0496	89,048474	6,7027027	0,10951526
				130	0,0374	67,1454219	5,05405405	0,32854578
				128	0,027	48,4739677	3,64864865	0,51526032
				126	0,0221	39,6768402	2,98648649	0,6032316
				124	0,0193	34,6499102	2,60810811	0,6535009
				122	0,0161	28,9048474	2,17567568	0,71095153
				120	0,0121	21,7235189	1,63513514	0,78276481
				118	0,008	14,3626571	1,08108108	0,85637343
				116	0,0053	9,51526032	0,71621622	0,9048474
				114	0,0036	6,46319569	0,48648649	0,93536804
				112	0,0034	6,10412926	0,45945946	0,93895871
				110	0,0025	4,48833034	0,33783784	0,9551167
				108	0,0016	2,87253142	0,21621622	0,97127469
				106	0,0012	2,15439856	0,16216216	0,97845601
2	atapulgita	2	118	140	0,0216	100	2,91891892	0
				138	0,0208	96,2962963	2,81081081	0,03703704
				136	0,018	83,3333333	2,43243243	0,16666667
				134	0,0119	55,0925926	1,60810811	0,44907407
				132	0,0064	29,6296296	0,86486486	0,7037037
				130	0,005	23,1481481	0,67567568	0,76851852
				128	0,0038	17,5925926	0,51351351	0,82407407
				126	0,0034	15,7407407	0,45945946	0,84259259
				124	0,0023	10,6481481	0,31081081	0,89351852
				122	0,0013	6,01851852	0,17567568	0,93981481
				120	0,0003	1,38888889	0,04054054	0,98611111
10	atapulgita	5	97	127	0,0862	100	11,6486486	0

				125	0,0848	98,3758701	11,4594595	0,0162413
				123	0,0781	90,6032483	10,5540541	0,09396752
				121	0,0638	74,0139211	8,62162162	0,25986079
				119	0,0468	54,2923434	6,32432432	0,45707657
				117	0,0323	37,4709977	4,36486486	0,62529002
				115	0,0217	25,1740139	2,93243243	0,74825986
				113	0,0134	15,5452436	1,81081081	0,84454756
				111	0,0075	8,70069606	1,01351351	0,91299304
				109	0,0045	5,22041763	0,60810811	0,94779582
				107	0,0027	3,13225058	0,36486486	0,96867749
				105	0,0014	1,62412993	0,18918919	0,9837587
				103	0,0013	1,50812065	0,17567568	0,98491879
				101	0,0007	0,81206497	0,09459459	0,99187935
				99	0,0005	0,5800464	0,06756757	0,99419954
5	atapulgita	5	101	133	0,0548	100	7,40540541	0
				131	0,0543	99,0875912	7,33783784	0,00912409
				129	0,0527	96,1678832	7,12162162	0,03832117
				127	0,048	87,5912409	6,48648649	0,12408759
				125	0,0414	75,5474453	5,59459459	0,24452555
				123	0,0363	66,2408759	4,90540541	0,33759124
				121	0,0322	58,7591241	4,35135135	0,41240876
				119	0,0231	42,1532847	3,12162162	0,57846715
				117	0,0155	28,2846715	2,09459459	0,71715328
				115	0,0091	16,6058394	1,22972973	0,83394161
				113	0,006	10,9489051	0,81081081	0,89051095
				111	0,0044	8,02919708	0,59459459	0,91970803
				109	0,0034	6,20437956	0,45945946	0,9379562
				107	0,0032	5,83941606	0,43243243	0,94160584
				105	0,002	3,64963504	0,27027027	0,96350365
				103	0,0002	0,3649635	0,02702703	0,99635036
2	atapulgita	5	105	133	0,0258	100	3,48648649	0
				131	0,0248	96,124031	3,35135135	0,03875969
				129	0,0215	83,3333333	2,90540541	0,16666667
				127	0,017	65,8914729	2,2972973	0,34108527
				125	0,0134	51,9379845	1,81081081	0,48062016
				123	0,009	34,8837209	1,21621622	0,65116279
				121	0,0028	10,8527132	0,37837838	0,89147287
				119	0,0013	5,03875969	0,17567568	0,9496124
				117	0,0008	3,10077519	0,10810811	0,96899225
				115	0,0007	2,71317829	0,09459459	0,97286822
				113	0,0003	1,1627907	0,04054054	0,98837209
				111	0,0002	0,7751938	0,02702703	0,99224806
				109	0,0001	0,3875969	0,01351351	0,99612403
				107	0,0001	0,3875969	0,01351351	0,99612403

**Tabela 7 - Variações da cristalinidade relativa do PP carregado com talco nas concentrações de 1, 2 e 5 % em peso quando submetido às velocidades de resfriamento de 10, 5 e 2 °C/min.**

Taxa de resfriamento (°C/min)	Carga (tipo)	Teor (%)	Ti (°C)	Tf (°C)	massa (g) no intervalo	(%) no intervalo	área no intervalo (cm <sup>2</sup> )	cristalinidade relativa $\alpha$ (T)
10	talco	1	92	130	0,136	100	18,3783784	0
				128	0,1354	99,5588235	18,2972973	0,00441176
				126	0,1348	99,1176471	18,2162162	0,00882353
				124	0,1325	97,4264706	17,9054054	0,02573529
				122	0,1242	91,3235294	16,7837838	0,08676471
				120	0,099	72,7941176	13,3783784	0,27205882
				118	0,0627	46,1029412	8,47297297	0,53897059
				116	0,0313	23,0147059	4,22972973	0,76985294
				114	0,0151	11,1029412	2,04054054	0,88897059
				112	0,0077	5,66176471	1,04054054	0,94338235
				110	0,0048	3,52941176	0,64864865	0,96470588
				108	0,0033	2,42647059	0,44594595	0,97573529
				106	0,0026	1,91176471	0,35135135	0,98088235
				104	0,0023	1,69117647	0,31081081	0,98308824
				102	0,0019	1,39705882	0,25675676	0,98602941
				100	0,0017	1,25	0,22972973	0,9875
				5	talco	1	106	132
130	0,0646	99,8454405	8,72972973					0,0015456
128	0,0633	97,8361669	8,55405405					0,02163833
126	0,0571	88,2534776	7,71621622					0,11746522
124	0,0413	63,8330757	5,58108108					0,36166924
122	0,0193	29,8299845	2,60810811					0,70170015
120	0,0075	11,5919629	1,01351351					0,88408037
				118	0,004	6,18238022	0,54054054	0,9381762
				116	0,003	4,63678516	0,40540541	0,95363215
				114	0,002	3,09119011	0,27027027	0,9690881
				112	0,0015	2,31839258	0,2027027	0,97681607
				110	0,0014	2,16383308	0,18918919	0,97836167
				98	0,001	1,54559505	0,13513514	0,98454405

2	talco	1	118	136	0,0231	100	3,12162162	0
				134	0,0228	98,7012987	3,08108108	0,01298701
				132	0,0224	96,969697	3,02702703	0,03030303
				130	0,0184	79,6536797	2,48648649	0,2034632
				128	0,0093	40,2597403	1,25675676	0,5974026
				126	0,0028	12,1212121	0,37837838	0,87878788
				124	0,002	8,65800866	0,27027027	0,91341991
				122	0,0015	6,49350649	0,2027027	0,93506494
				120	0,0011	4,76190476	0,14864865	0,95238095
10	talco	2	96	130	0,1423	100	19,2297297	0
				128	0,1415	99,4378074	19,1216216	0,00562193
				126	0,1384	97,2593113	18,7027027	0,02740689
				124	0,129	90,6535488	17,4324324	0,09346451
				122	0,1068	75,0527056	14,4324324	0,24947294
				120	0,07	49,1918482	9,45945946	0,50808152
				118	0,0375	26,3527758	5,06756757	0,73647224
				116	0,0175	12,2979621	2,36486486	0,87702038
				114	0,0085	5,97329585	1,14864865	0,94026704
				112	0,0056	3,93534786	0,75675676	0,96064652
				110	0,0042	2,95151089	0,56756757	0,97048489
				108	0,0031	2,17849613	0,41891892	0,97821504
				106	0,0028	1,96767393	0,37837838	0,98032326
				104	0,0024	1,68657765	0,32432432	0,98313422
				102	0,002	1,40548138	0,27027027	0,98594519
				100	0,0017	1,19465917	0,22972973	0,98805341
				98	0,0012	0,84328883	0,16216216	0,99156711
5	talco	2	104	132	0,0592	100	8	0
				130	0,059	99,6621622	7,97297297	0,00337838
				128	0,0576	97,2972973	7,78378378	0,02702703
				126	0,0505	85,3040541	6,82432432	0,14695946
				124	0,031	52,3648649	4,18918919	0,47635135
				122	0,0124	20,9459459	1,67567568	0,79054054
				120	0,0054	9,12162162	0,72972973	0,90878378
				118	0,0037	6,25	0,5	0,9375
				116	0,0025	4,22297297	0,33783784	0,95777027
				114	0,0016	2,7027027	0,21621622	0,97297297
				112	0,0015	2,53378378	0,2027027	0,97466216
				110	0,001	1,68918919	0,13513514	0,98310811
				108	0,0008	1,35135135	0,10810811	0,98648649
				106	0,0005	0,84459459	0,06756757	0,99155405



2	talco	2	122	136	0,0224	100	3,02702703	0
				134	0,0223	99,5535714	3,01351351	0,00446429
				132	0,0207	92,4107143	2,7972973	0,07589286
				130	0,014	62,5	1,89189189	0,375
				128	0,0036	16,0714286	0,48648649	0,83928571
				126	0,002	8,92857143	0,27027027	0,91071429
				124	0,0015	6,69642857	0,2027027	0,93303571
10	talco	5	105	131	0,1368	100	18,4864865	0
				129	0,1364	99,7076023	18,4324324	0,00292398
				127	0,1348	98,5380117	18,2162162	0,01461988
				125	0,1267	92,6169591	17,1216216	0,07383041
				123	0,1018	74,4152047	13,7567568	0,25584795
				121	0,0662	48,3918129	8,94594595	0,51608187
				119	0,0358	26,1695906	4,83783784	0,73830409
				117	0,0154	11,2573099	2,08108108	0,8874269
				115	0,0066	4,8245614	0,89189189	0,95175439
				113	0,0036	2,63157895	0,48648649	0,97368421
				111	0,0017	1,24269006	0,22972973	0,9875731
				109	0,0008	0,58479532	0,10810811	0,99415205
				107	0,0003	0,21929825	0,04054054	0,99780702
5	talco	5	105	135	0,0617	100	8,33783784	0
				133	0,061	98,8654781	8,24324324	0,01134522
				131	0,0602	97,5688817	8,13513514	0,02431118
				129	0,057	92,3824959	7,7027027	0,07617504
				127	0,0475	76,9854133	6,41891892	0,23014587
				125	0,0266	43,1118314	3,59459459	0,56888169
				123	0,011	17,828201	1,48648649	0,82171799
				121	0,0058	9,40032415	0,78378378	0,90599676
				119	0,0046	7,4554295	0,62162162	0,92544571
				117	0,0035	5,6726094	0,47297297	0,94327391
				115	0,0028	4,53808752	0,37837838	0,95461912
				113	0,002	3,24149109	0,27027027	0,96758509
				111	0,0017	2,75526742	0,22972973	0,97244733
				109	0,0014	2,26904376	0,18918919	0,97730956
				107	0,0012	1,94489465	0,16216216	0,98055105
2	talco	5	119	137	0,0245	100	3,31081081	0
				135	0,0237	96,7346939	3,2027027	0,03265306
				133	0,0208	84,8979592	2,81081081	0,15102041
				131	0,0137	55,9183673	1,85135135	0,44081633
				129	0,005	20,4081633	0,67567568	0,79591837
				127	0,003	12,244898	0,40540541	0,87755102
				125	0,0024	9,79591837	0,32432432	0,90204082
				123	0,0018	7,34693878	0,24324324	0,92653061
				121	0,0011	4,48979592	0,14864865	0,95510204

**Tabela 8 - Variações da cristalinidade relativa do PP puro quando submetido às velocidades de resfriamento de 10, 5 e 2 °C/min.**

taxa de resfriamento (°C/min)	Carga (tipo)	teor (%)	Ti(°C)	Tf(°C)	massa (g) no intervalo	(%) no intervalo	área no intervalo (cm²)	cristalinidade relativa $\alpha$ (T)
10	nenhuma		91	137	0,1153	100	15,5810811	0
				135	0,1148	99,5663487	15,5135135	0,00433651
				133	0,114	98,8725065	15,4054054	0,01127493
				131	0,1136	98,5255854	15,3513514	0,01474415
				129	0,1129	97,9184735	15,2567568	0,02081526
				127	0,1121	97,2246314	15,1486486	0,02775369
				125	0,1103	95,6634866	14,9054054	0,04336513
				123	0,1066	92,4544666	14,4054054	0,07545533
				121	0,1011	87,6843018	13,6621622	0,12315698
				119	0,0911	79,0112749	12,3108108	0,20988725
				117	0,075	65,0477016	10,1351351	0,34952298
				115	0,0544	47,1812663	7,35135135	0,52818734
				113	0,0352	30,5290546	4,75675676	0,69470945
				111	0,0195	16,9124024	2,63513514	0,83087598
				109	0,009	7,8057242	1,21621622	0,92194276
				107	0,0045	3,9028621	0,60810811	0,96097138
				105	0,0028	2,42844753	0,37837838	0,97571552
103	0,0015	1,30095403	0,2027027	0,98699046				
101	0,0007	0,60711188	0,09459459	0,99392888				
99	0,0005	0,43365134	0,06756757	0,99566349				
97	0,0002	0,17346054	0,02702703	0,99826539				
95	0,0001	0,08673027	0,01351351	0,9991327				
93	0,0001	0,08673027	0,01351351	0,9991327				
5	nenhuma		103	129	0,0627	100	8,47297297	0
				127	0,0625	99,6810207	8,44594595	0,00318979
				125	0,0615	98,0861244	8,31081081	0,01913876
				123	0,058	92,5039872	7,83783784	0,07496013
				121	0,0513	81,8181818	6,93243243	0,18181818
				119	0,04	63,7958533	5,40540541	0,36204147
				117	0,0238	37,9585327	3,21621622	0,62041467
				115	0,0105	16,7464115	1,41891892	0,83253589
				113	0,0037	5,90111643	0,5	0,94098884
				111	0,002	3,18979266	0,27027027	0,96810207
				109	0,0015	2,3923445	0,2027027	0,97607656
107	0,0007	1,11642743	0,09459459	0,98883573				
105	0,0003	0,4784689	0,04054054	0,99521531				



2	nenhuma		119	135	0,0203	100	2,74324324	0
				133	0,02	98,5221675	2,7027027	0,01477833
				131	0,0199	98,0295567	2,68918919	0,01970443
				129	0,0187	92,1182266	2,52702703	0,07881773
				127	0,0155	76,3546798	2,09459459	0,2364532
				125	0,0111	54,679803	1,5	0,45320197
				123	0,0052	25,6157635	0,7027027	0,74384236
				121	0,0015	7,38916256	0,2027027	0,92610837

**ANEXO 4 - Tabelas dos parâmetros cinéticos para o polipropileno puro e carregado com diferentes cargas minerais, quando submetidos à diferentes velocidades de resfriamento na cinética de cristalização não-isotérmica.**

**Tabela 9 - Parâmetros cinéticos do PP carregado com atapulgita obtidos a partir do método de Ozawa.**

Amostra	T (° C)	$\beta$ (° C/min)	$\ln \beta$	$\alpha$	$\ln \{-\ln (1 - \alpha)\}$	$n'$	Correlação
1% Atap.	119	2	0,69314718	0,95510204	1,13248634	2,85146824	0,92641987
		5	1,60943791	0,14480409	-1,85518052		
		10	2,30258509	0,03216912	-3,42044388		
	121	2	0,69314718	0,88979592	0,79091858	3,31292712	
		5	1,60943791	0,0681431	-2,6510649		
		10	2,30258509	0,01102941	-4,50164972		
	123	2	0,69314718	0,69795918	0,17997974	3,08345558	
		5	1,60943791	0,02555366	-3,65405973		
		10	2,30258509	0,00919118	-4,68489766		
	125	2	0,69314718	0,41632653	-0,61912828	3,2960593	
		5	1,60943791	0,01873935	-3,96768602		
		10	2,30258509	0,00275735	-5,89210494		
2% Atap.	120	2	0,69314718	0,98611111	1,45317374	0,69467554	0,56926192
		5	1,60943791	0,78276481	0,42315746		
		10	2,30258509	0,76600985	0,37326986		
	122	2	0,69314718	0,93981481	1,03330155	0,53048558	
		5	1,60943791	0,71095153	0,21604714		
		10	2,30258509	0,70935961	0,21161216		
	124	2	0,69314718	0,89351852	0,80637952	0,54372184	
		5	1,60943791	0,6535009	0,05815103		
		10	2,30258509	0,61576355	-0,04447746		
	126	2	0,69314718	0,84259259	0,61460053	0,71190577	
		5	1,60943791	0,6032316	-0,07860765		
		10	2,30258509	0,44581281	-0,52720442		

	128	2	0,69314718	0,82407407	0,55255793	1,18279878	
		5	1,60943791	0,51526032	-0,32276601		
		10	2,30258509	0,22413793	-1,37128548		
	130	2	0,69314718	0,76851852	0,38066369	1,95876859	
		5	1,60943791	0,32854578	-0,92052609		
		10	2,30258509	0,05788177	-2,81968867		
	132	2	0,69314718	0,7037037	0,19589182	3,37667054	
		5	1,60943791	0,10951526	-2,15425722		
		10	2,30258509	0,00492611	-5,31073752		
5% Atap.	107	2	0,69314718	0,99612403	1,714331	0,31623251	0,47059937
		5	1,60943791	0,94160584	1,04399396		
		10	2,30258509	0,96867749	1,24225604		
	109	2	0,69314718	0,99612403	1,714331	0,41142724	
		5	1,60943791	0,9379562	1,02242024		
		10	2,30258509	0,94779582	1,08268367		
	111	2	0,69314718	0,99224806	1,58099978	0,44271968	
		5	1,60943791	0,91970803	0,9250862		
		10	2,30258509	0,91299304	0,89272202		
	113	2	0,69314718	0,98837209	1,49388048	0,55374042	
		5	1,60943791	0,89051095	0,79386577		
		10	2,30258509	0,84454756	0,62133719		
	115	2	0,69314718	0,97286822	1,28289014	0,60585327	
		5	1,60943791	0,83394161	0,58523664		
		10	2,30258509	0,74825986	0,32161811		
	117	2	0,69314718	0,96899225	1,24516794	0,80188492	
		5	1,60943791	0,71715328	0,23337119		
		10	2,30258509	0,62529002	-0,01856839		
	119	2	0,69314718	0,9496124	1,09460767	1,00567648	
		5	1,60943791	0,57846715	-0,14634737		
		10	2,30258509	0,45707657	-0,49300702		
	121	2	0,69314718	0,89147287	0,79784727	1,25854081	
		5	1,60943791	0,41240876	-0,6316312		
		10	2,30258509	0,25986079	-1,20092084		
	123	2	0,69314718	0,65116279	0,05178559	1,44776083	
		5	1,60943791	0,33759124	-0,88704156		

		10	2,30258509	0,09396752	-2,31587173		
	125	2	0,69314718	0,48062016	-0,42293717	2,22072789	
		5	1,60943791	0,24452555	-1,2715049		
		10	2,30258509	0,0162413	-4,11202175		

**Tabela 10 - Parâmetros cinéticos do PP carregado com talco obtidos a partir do método de Ozawa.**

Amostra	T (° C)	$\beta$ (° C/min)	$\ln \beta$	$\alpha$	$\ln \{-\ln (1 - \alpha)\}$	$n'$	Correlação
1% Talco	120	2	0,69314718	0,95238095	1,11334404	1,35081672	0,78331232
		5	1,60943791	0,88408037	0,76772491		
		10	2,30258509	0,27205882	-1,14716713		
	122	2	0,69314718	0,93506494	1,00590018	2,05180838	
		5	1,60943791	0,70170015	0,1903361		
		10	2,30258509	0,08676471	-2,39951766		
	124	2	0,69314718	0,91341991	0,89473421	2,77108069	
		5	1,60943791	0,36166924	-0,80095804		
		10	2,30258509	0,02573529	-3,64688428		
126	2	0,69314718	0,87878788	0,74678899	3,38387518		
	5	1,60943791	0,11746522	-2,07978496			
	10	2,30258509	0,00882353	-4,72590519			
128	2	0,69314718	0,5974026	-0,09451045	3,34937508		
	5	1,60943791	0,02163833	-3,822371			
	10	2,30258509	0,00441176	-5,42127163			
2% Talco	124	2	0,69314718	0,93303571	0,99458266	2,03427898	0,87758385
		5	1,60943791	0,47635135	-0,43551048		
		10	2,30258509	0,09346451	-2,32151209		
	126	2	0,69314718	0,91071429	0,88207761	2,78459157	
		5	1,60943791	0,14695946	-1,83917688		
		10	2,30258509	0,02740689	-3,58309828		
	128	2	0,69314718	0,83928571	0,60329199	3,6441522	
		5	1,60943791	0,02702703	-3,59724959		
		10	2,30258509	0,00562193	-5,17826269		

5% Talco	121	2	0,69314718	0,95510204	1,13248634	0,87106134	0,72214406
		5	1,60943791	0,90599676	0,8605353		
		10	2,30258509	0,51608187	-0,32042631		
	123	2	0,69314718	0,92653061	0,95968979	1,30661647	
		5	1,60943791	0,82171799	0,54487259		
		10	2,30258509	0,25584795	-1,21905295		
	125	2	0,69314718	0,90204082	0,84294745	2,06641318	
		5	1,60943791	0,56888169	-0,17272052		
		10	2,30258509	0,07383041	-2,56788071		
	127	2	0,69314718	0,87755102	0,74196631	3,03954034	
		5	1,60943791	0,23014587	-1,34111366		
		10	2,30258509	0,01461988	-4,21801817		
	129	2	0,69314718	0,79591837	0,46325291	3,87884622	
		5	1,60943791	0,07617504	-2,53536666		
		10	2,30258509	0,00292398	-5,8333458		

**Tabela 11 - Parâmetros cinéticos do PP (KM6100) obtidos a partir do método de Ozawa.**

Amostra	T (° C)	$\beta$ (° C/min)	$\ln \beta$	$\alpha$	$\ln \{-\ln (1 - \alpha)\}$	$n'$	Correlação
KM 6100	121	2	0,69314718	0,92610837	0,95749245	1,90505404	0,64721702
		5	1,60943791	0,18181818	-1,60609006		
		10	2,30258509	0,12315698	-2,02930144		
	123	2	0,69314718	0,74384236	0,30892649	1,84393244	
		5	1,60943791	0,07496013	-2,55209264		
		10	2,30258509	0,07545533	-2,54524394		
	125	2	0,69314718	0,45320197	-0,50471802	1,73405234	
		5	1,60943791	0,01913876	-3,9463931		
		10	2,30258509	0,04336513	-3,11601476		
	127	2	0,69314718	0,2364532	-1,31014528	1,58405553	
		5	1,60943791	0,00318979	-5,74620318		
		10	2,30258509	0,02775369	-3,57034643		