

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

**CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA DO COMPÓSITO  
POLIPROPILENO-ATAPULGITA POR REOMETRIA  
CAPILAR**

**TOMÁS JEFERSON ALVES DE MÉLO**

**CAMPINA GRANDE - PARAÍBA  
AGOSTO - 1995**

---

**TOMÁS JEFERSON ALVES DE MÉLO**

**CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA DO COMPÓSITO  
POLIPROPILENO-ATAPULGITA POR REOMETRIA  
CAPILAR**

---

**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**

**Orientador: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Laura Hecker de Carvalho -DEMa/CCT/UEPB**

**Co-Orientador: Prof. MSc. Rômulo Feitosa Navarro -DEMa/CCT/UEPB**

**Campina Grande - Paraíba  
Agosto - 1995**



M528c Mélo, Tomás Jeferson Alves de.  
Caracterização reológica do compósito polipropileno-  
atapulgita por reometria capilar / Tomás Jeferson Alves de  
Mélo. - Campina Grande, 1995.

102 f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) -  
Universidade Federal da Paraíba, Centro de Ciências  
e Tecnologia, 1995.

Referências.

"Orientação : Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Laura Hecker de Carvalho,  
Prof. M.Sc. Rômulo Feitosa Navarro".

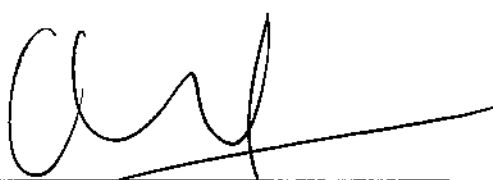
1. Polipropileno - Caracterização Reológica. 2.  
Reometria Capilar. 3. Caracterização Reológica do  
Compósito. 4. Dissertação - Engenharia Química. I.  
Carvalho, Laura Hecker de. II. Navarro, Rômulo Feitosa.  
III. Universidade Federal da Paraíba - Campina Grande (PB).  
IV. Título


CDU 678.742.3(043)

DISSERTAÇÃO APROVADA EM: 17 / 08 / 1995

  
\_\_\_\_\_  
**Dr<sup>a</sup> Laura Hecker de Carvalho**  
**Orientador**

  
\_\_\_\_\_  
**MSc. Rômulo Feitosa Navarro**  
**Co-Orientador**

  
\_\_\_\_\_  
**Dr<sup>a</sup> Odelsia Leonor Sánchez de Alsina**  
**Examinador**

  
\_\_\_\_\_  
**MSc. Severino Emenegildo de Souza**  
**Examinador**

**Campina Grande - Paraíba**  
**Agosto - 1995**

## **DEDICATÓRIA**

*A Deus Ser Supremo  
A Ilnar Romão de Melo e Ana Alves de Melo,  
meus pais, pelo apoio de sempre  
Aos meus irmãos e familiares  
À Normanda pela sua compreensão e afeto*

## AGRADECIMENTOS

À orientadora, professora Dr<sup>a</sup> Laura Hecker de Carvalho, pelo seu dinamismo, pela sua competência, dedicação e amizade.

Ao co-orientador, professor MSc. Rômulo Feitosa Navarro, pelas suas inestimáveis sugestões e pelo irrestrito auxílio na interpretação dos dados experimentais.

Ao Departamento de Engenharia de Materiais-UFPB, aos colegas e funcionários pelo apoio na realização deste trabalho.

Aos funcionários do Laboratório de Engenharia de Materiais-UFPB, Marcos Antonio Soares e Mário Limeira Queiroz pela valiosa colaboração.

Ao Departamento de Engenharia de Materiais-UFSCar, na pessoa da professora Dr<sup>a</sup> Rosário Élide Suman Bretas pela oportunidade prestimosa de utilizar o equipamento reômetro capilar.

Ao doutorando Carlos José Fernandes Granado pelas importantes instruções na operação do reômetro capilar, que tiveram um peso significativo na obtenção dos dados experimentais.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq, projeto RHAE, pelo apoio financeiro.

A Vicemário Simões e Zelinha Mariz pela amizade, e apoio em São Carlos-SP.

Aos professores e alunos do curso de Pós-Graduação em Engenharia Química pela saudável convivência e aprendizado mútuo.

Ao Prof Dr. Kepler Borges França - Coordenador do curso de Pós-Graduação em Engenharia Química e as funcionárias, Maria José Bezerra Cavalcanti e Maricé Pereira da Silva, pela cooperação.

A Polibrasil S/A Indústria e Comércio e a União Brasileira de Mineração-UBM, pelo fornecimento do polipropileno e da atapulgita, respectivamente.

A todas às pessoas que partilharam nesta modesta caminhada.

## RESUMO

Neste trabalho, foram estudadas as propriedades reológicas (viscosas) do sistema polipropileno-ataulgita por reometria capilar, com teores de 5, 10, 15, 20 e 25% em peso de atapulgitita nas temperaturas de 180, 200 e 220°C. O intervalo de taxas de cisalhamento aparente utilizado foi de 11.64 a 2327.12 s<sup>-1</sup>, compatível com as taxas de cisalhamento desenvolvidas nos principais processos de transformação, como extrusão e injeção. Os dados experimentais de tensão de cisalhamento e taxa de cisalhamento de todos os compósitos e do polipropileno puro foram correlacionados com o modelo da potência de Ostwald de Waale, da mesma forma que os dados experimentais viscosidade aparente e taxa de cisalhamento corrigida. A influência da concentração de atapulgitita, taxa de cisalhamento e o efeito da temperatura na processabilidade dos compósitos e do polipropileno puro, através dos parâmetros: curvas de fluxo, índice da potência, índice de consistência e viscosidade aparente foram investigadas.

Os resultados mostraram que o modelo reológico da potência de Ostwald de Waale descreveu o comportamento sob fluxo do polipropileno puro e dos compósitos polipropileno-ataulgita dentro da faixa de cisalhamento estudada correlacionando de forma eficiente os dados experimentais. Os estudos evidenciaram que o grau de pseudoplasticidade aumentou com a temperatura até uma concentração de 15% em peso de atapulgitita. A partir desta concentração, o grau de pseudoplasticidade parece não depender mais da concentração e da temperatura. O índice de consistência (K) aumentou com o aumento da concentração de atapulgitita e diminuiu com o aumento da temperatura. A viscosidade aparente aumentou com a concentração de atapulgitita, diminuiu com a temperatura e a taxa de cisalhamento, neste último caso caracterizando um comportamento pseudoplástico. Com o aumento de temperatura e em altas taxas de cisalhamento a viscosidade aparente de todos os compósitos tendeu para um único valor, indicando que, embora a introdução de atapulgitita aumente a viscosidade do polipropileno, não altera sua processabilidade quando se trabalha em taxas de cisalhamento acima de 3000 s<sup>-1</sup> e na faixa de temperatura entre 200 e 220°C.

## ***ABSTRACT***

In this work, the system PP/Attapulgitite was studied by capillary rheology at 5-25% filler content and temperatures of 180, 200 and 220°C at shearing rates compatible to those involved in injection and extrusion processes, i.e., 11,64 to 2327,12 s<sup>-1</sup>. Shear stress and shear rates experimentally obtained for all composites as well as those of straight polypropylene were correlated to the Ostwald de Waele model. The same was done for the experimentally determined apparent viscosity and corrected shear rate. The influence of attapulgitite concentracion, shear rate and temperature on the processability of the composite's and of the matrix were investigated by observing the flow curves, power index, consistency index and apparent viscosity.

Our results show that the rheological model of Ostwald de Waele successfully described the flow behavior of PP and PP/attapulgitite system under the experimental shearing conditions employed. The study shows that pseudoplasticity increased with temperature up to 15% w/w attapulgitite content becoming insensitive to both concentracion and temperature at higher filler contents. The consistency index (K) increased with attapulgitite concentracion and decreased with temperature increments. Apparent viscosity increased with filler content, and decreased with increasing temperature and shear rates, which characterize pseudoplastic behavior. At higher temperature and shear rates the apparent viscosity of all composites teaded to a single value which shows that although attapulgitite addition doe increase PP viscosity it does was change its processability at shear rates above 3000 s<sup>-1</sup> at temperatures of 200 and 220°C.



## SIMBOLOGIA

$T_{ij}$ - Tensor Tensão	$w$ - Vetor Vorticidade
$T$ - Tensor Tensão de Cisalhamento	$\langle v \rangle$ - Velocidade Média
$\delta$ - Tensor Unitário	$v_{\max}$ - Velocidade Máxima
$\sigma$ - Tensão Normal	
$\tau$ - Tensão de Cisalhamento	
$\gamma^\circ$ - Taxa de Cisalhamento	
$\eta$ - Viscosidade	
$\eta_0$ - Viscosidade Inicial	
$W_{ij}$ - Tensor Vorticidade	
$\gamma^\circ_{ij}$ - Tensor Taxa de Cisalhamento	
$\rho$ - Densidade	
$\nabla$ - Operador del ou Nabla	
$g$ - Aceleração da Gravidade	
$V, v$ - Vetor Velocidade	
$p$ - Pressão	
$C_v$ - Calor Específico	
$k$ - Condutividade Térmica	
$\delta^\circ$ - Fonte de Energia Interna	
$t$ - Tempo	
$\Gamma^\circ$ - Tensor Deformação Co-rotacional	
$\Psi_1$ - Coeficiente da Primeira Diferença de Tensões Normais	
$\Psi_2$ - Coeficiente da Segunda Diferença de Tensões Normais	
$\mu$ - Viscosidade Newtoniana	
$K$ - Índice de Consistência	
$n$ - Índice da Potência	
$\eta_\infty$ - Viscosidade Infinita	
$\tau_y$ - Tensão Residual	
$\eta_a$ - Viscosidade Aparente	
$\epsilon$ - Fator de Correção de Bagley	
$\tau_w$ - Tensão de Cisalhamento na Parede do Capilar	
$\gamma^\circ_{a,w}$ - Taxa de Cisalhamento Aparente na Parede do Capilar	
$\gamma^\circ_w$ - Taxa de Cisalhamento Corrigida na Parede do Capilar	

## LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 1-</i> Análise química da atapulgita.....	47
<i>Tabela 2-</i> Dados de velocidade (V) e força (F) para o polipropileno puro a 180, 200 e 220°C.....	97
<i>Tabela 3-</i> Dados de velocidade (V) e força (F) para o polipropileno com 5% de atapulgita a 180, 200 e 220°C.....	97
<i>Tabela 4-</i> Dados de velocidade (V) e força (F) para o polipropileno com 10% de atapulgita a 180, 200 e 220°C.....	97
<i>Tabela 5-</i> Dados de velocidade (V) e força (F) para o polipropileno com 15% de atapulgita a 180, 200 e 220°C.....	98
<i>Tabela 6-</i> Dados de velocidade (V) e força (F) para o polipropileno com 20% de atapulgita a 180, 200 e 220°C.....	98
<i>Tabela 7-</i> Dados de velocidade (V) e força (F) para o polipropileno com 25% de atapulgita a 180, 200 e 220°C.....	98
<i>Tabela 8-</i> Análise granulométrica da atapulgita.....	55
<i>Tabela 9-</i> Dados de $\tau_w$ e $\gamma_{a,w}^{\circ}$ para o polipropileno puro a 180, 200 e 220°C.....	99
<i>Tabela 10-</i> Dados de $\tau_w$ e $\gamma_{a,w}^{\circ}$ para o polipropileno com 5% de atapulgita a 180, 200 e 220°C.....	99
<i>Tabela 11-</i> Dados de $\tau_w$ e $\gamma_{a,w}^{\circ}$ para o polipropileno com 10% de atapulgita a 180, 200 e 220°C.....	99
<i>Tabela 12-</i> Dados de $\tau_w$ e $\gamma_{a,w}^{\circ}$ para o polipropileno com 15% de atapulgita a 180, 200 e 220°C.....	100
<i>Tabela 13-</i> Dados de $\tau_w$ e $\gamma_{a,w}^{\circ}$ para o polipropileno com 20% de atapulgita a 180, 200 e 220°C.....	100
<i>Tabela 14-</i> Dados de $\tau_w$ e $\gamma_{a,w}^{\circ}$ para o polipropileno com 25% de atapulgita a 180, 200 e 220°C.....	100
<i>Tabela 15-</i> Dados de regressão linear entre Log $\tau_w$ e Log $\gamma_{a,w}^{\circ}$ para o polipropileno puro a 180, 200 e 220°C.....	62
<i>Tabela 16-</i> Dados de regressão linear entre Log $\tau_w$ e Log $\gamma_{a,w}^{\circ}$ para o polipropileno com 5% de atapulgita a 180, 200 e 220°C.....	62

<i>Tabela 17-</i> Dados de regressão linear entre $\text{Log } \tau_w$ e $\text{Log } \gamma_{a,w}^\circ$ para o polipropileno com 10% de atapulgita a 180, 200 e 220°C.....	63
<i>Tabela 18-</i> Dados de regressão linear entre $\text{Log } \tau_w$ e $\text{Log } \gamma_{a,w}^\circ$ para o polipropileno com 15% de atapulgita a 180, 200 e 220°C.....	63
<i>Tabela 19-</i> Dados de regressão linear entre $\text{Log } \tau_w$ e $\text{Log } \gamma_{a,w}^\circ$ para o polipropileno com 20% de atapulgita a 180, 200 e 220°C.....	63
<i>Tabela 20-</i> Dados de regressão linear entre $\text{Log } \tau_w$ e $\text{Log } \gamma_{a,w}^\circ$ para o polipropileno com 25% de atapulgita a 180, 200 e 220°C.....	63
<i>Tabela 21-</i> Dados de regressão linear entre $\text{Log } \eta_a$ e $\text{Log } \gamma_w^\circ$ para o polipropileno puro a 180, 200 e 220°C.....	73
<i>Tabela 22-</i> Dados de regressão linear entre $\text{Log } \eta_a$ e $\text{Log } \gamma_w^\circ$ para o polipropileno com 5% de atapulgita a 180, 200 e 220°C.....	73
<i>Tabela 23-</i> Dados de regressão linear entre $\text{Log } \eta_a$ e $\text{Log } \gamma_w^\circ$ para o polipropileno com 10% de atapulgita a 180, 200 e 220°C.....	74
<i>Tabela 24-</i> Dados de regressão linear entre $\text{Log } \eta_a$ e $\text{Log } \gamma_w^\circ$ para o polipropileno com 15% de atapulgita a 180, 200 e 220°C.....	74
<i>Tabela 25-</i> Dados de regressão linear entre $\text{Log } \eta_a$ e $\text{Log } \gamma_w^\circ$ para o polipropileno com 20% de atapulgita a 180, 200 e 220°C.....	74
<i>Tabela 26-</i> Dados de regressão linear entre $\text{Log } \eta_a$ e $\text{Log } \gamma_w^\circ$ para o polipropileno com 25% de atapulgita a 180, 200 e 220°C.....	74
<i>Tabela 27-</i> Dados de $\gamma_w^\circ$ e $\eta_a$ para o polipropileno puro a 180, 200 e 220°C.....	101
<i>Tabela 28-</i> Dados de $\gamma_w^\circ$ e $\eta_a$ para o polipropileno com 5% de atapulgita a 180, 200 e 220°C.....	101
<i>Tabela 29-</i> Dados de $\gamma_w^\circ$ e $\eta_a$ para o polipropileno com 10% de atapulgita a 180, 200 e 220°C.....	101
<i>Tabela 30-</i> Dados de $\gamma_w^\circ$ e $\eta_a$ para o polipropileno com 15% de atapulgita a 180, 200 e 220°C.....	102
<i>Tabela 31-</i> Dados de $\gamma_w^\circ$ e $\eta_a$ para o polipropileno com 20% de atapulgita a 180, 200 e 220°C.....	102
<i>Tabela 32 -</i> Dados de $\gamma_w^\circ$ e $\eta_a$ para o polipropileno com 25% de atapulgita a 180, 200 e 220°C.....	102

## LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 1-</i> Elemento de volume infinitesimal.....	6
<i>Figura 2-</i> Log de $\eta$ versus log de $\dot{\gamma}^o$ para o poliestireno (fluido não-newtoniano), onde $n < 1$ e constante na região da curva Log $1 < \dot{\gamma}^o < 4$ .....	16
<i>Figura 3-</i> Curva de fluxo de um fluido newtoniano.....	20
<i>Figura 4-</i> Log viscosidade versus log taxa de cisalhamento para materiais com estruturas dependentes da taxa de deformação.....	21
<i>Figura 5-</i> Log viscosidade versus log tempo para materiais com estrutura dependente do tempo numa taxa de cisalhamento constante.....	21
<i>Figura 6-</i> Comportamento característico de polímeros fundidos.....	22
<i>Figura 7-</i> Esquema de um reômetro capilar.....	24
<i>Figura 8-</i> Regiões de escoamento, entrada (E), viscosimétrica e de saída (S) em um tubo capilar de comprimento L e diâmetro D.....	27
<i>Figura 9-</i> Evolução da pressão do barril até a extremidade do capilar para um polímero fundido (A) e para um fluido newtoniano (B) em várias taxas de cisalhamento.....	29
<i>Figura 10-</i> Correção de extremidade segundo Bagley.....	30
<i>Figura 11-</i> Determinação do fator de correção de Bagley em várias taxas de cisalhamento.....	31
<i>Figura 12-</i> Fluxograma da preparação e caracterização reológica de compósitos de polipropileno com atapulgita.....	48
<i>Figura 13-</i> Estrutura molecular do polipropileno isotático.....	44
<i>Figura 14-</i> Microscopia eletrônica de transmissão da atapulgita empregada.....	45
<i>Figura 15-</i> Difratoograma de raios-X da argila atapulgítica.....	46
<i>Figura 16-</i> Diagrama esquemático mostrando os principais elementos de um reômetro capilar.....	53
<i>Figura 17-</i> Curvas de fluxo para o polipropileno puro e para os compósitos polipropileno-atapulgita com 5, 10, 15, 20 e 25% em peso de atapulgita a 180 °C.....	56

<i>Figura 18-</i> Curvas de fluxo para o polipropileno puro e para os compósitos polipropileno-atapulgita com 5, 10, 15, 20 e 25% em peso de atapulgita a 200 °C.....	57
<i>Figura 19-</i> Curvas de fluxo para o polipropileno puro e para os compósitos polipropileno-atapulgita com 5, 10, 15, 20 e 25% em peso de atapulgita a 220 °C.....	57
<i>Figura 20-</i> Curvas de fluxo exp. e teór. do polipropileno (PP) puro a 180, 200 e 220 °C...	59
<i>Figura 21-</i> Curvas de fluxo exp. e teór. do polipropileno (PP) com 5% de atapulgita a 180, 200 e 220 °C.....	60
<i>Figura 22-</i> Curvas de fluxo exp. e teór. do polipropileno (PP) com 10% de atapulgita a 180, 200 e 220 °C.....	60
<i>Figura 23-</i> Curvas de fluxo exp. e teór. do polipropileno (PP) com 15% de atapulgita a 180, 200 e 220 °C.....	61
<i>Figura 24-</i> Curvas de fluxo exp. e teór. do polipropileno (PP) com 20% de atapulgita a 180, 200 e 220 °C.....	61
<i>Figura 25-</i> Curvas de fluxo exp. e teór. do polipropileno (PP) com 25% de atapulgita a 180, 200 e 220 °C.....	62
<i>Figura 26-</i> Curvas de fluxo exp. e teór. do polipropileno (PP) puro e dos compósitos com 5, 10, 15, 20 e 25% de atapulgita a 180 °C.....	64
<i>Figura 27-</i> Curvas de fluxo exp. e teór. do polipropileno (PP) puro e dos compósitos com 5, 10, 15, 20 e 25% de atapulgita a 200 °C.....	65
<i>Figura 28-</i> Curvas de fluxo exp. e teór. do polipropileno (PP) puro e dos compósitos com 5, 10, 15, 20 e 25% de atapulgita a 200 °C.....	65
<i>Figura 29-</i> Curvas de fluxo do polipropileno puro a 180, 200 e 220°C obtidas com a taxa de cisalhamento aparente e corrigida (real).....	67
<i>Figura 30-</i> Curvas de índice da potência versus concentração de atapulgita para o polipropileno puro e os compósitos com 5, 10, 15, 20 e 25% de atapulgita a 180, 200 e 220 °C.....	68
<i>Figura 31-</i> Índice de consistência ( $\text{Pa}\cdot\text{s}^n$ ) versus concentração de atapulgita nas temperaturas de 180, 200 e 220 °C.....	69
<i>Figura 32-</i> Curvas exp. e teór. de viscosidade aparente versus taxa de cisalhamento do polipropileno puro a 180, 200 e 220 °C.....	70

<i>Figura 33-</i> Curvas exp. e teór. de viscosidade aparente versus taxa de cisalhamento do polipropileno com 5% de atapulgita a 180, 200 e 220 °C.....	71 /
<i>Figura 34-</i> Curvas exp. e teór. de viscosidade aparente versus taxa de cisalhamento do polipropileno com 10% de atapulgita a 180, 200 e 220 °C.....	71
<i>Figura 35-</i> Curvas exp. e teór. de viscosidade aparente versus taxa de cisalhamento do polipropileno com 15% de atapulgita a 180, 200 e 220 °C.....	72 /
<i>Figura 36-</i> Curvas exp. e teór. de viscosidade aparente versus taxa de cisalhamento do polipropileno com 20% de atapulgita a 180, 200 e 220 °C.....	72
<i>Figura 37-</i> Curvas exp. e teór. de viscosidade aparente versus taxa de cisalhamento do polipropileno com 25% de atapulgita a 180, 200 e 220 °C.....	73 /
<i>Figura 38-</i> Curvas exp. e teór. de viscosidade aparente versus taxa de cisalhamento cor. do polipropileno puro e dos compósitos com 5, 10, 15, 20 e 25% de atapulgita a 180 °C.....	76
<i>Figura 39-</i> Curvas exp. e teór. de viscosidade aparente versus taxa de cisalhamento cor. do polipropileno puro e dos compósitos com 5, 10, 15, 20 e 25% de atapulgita a 200 °C.....	76
<i>Figura 40-</i> Curvas exp. e teór. de viscosidade aparente versus taxa de cisalhamento cor. do polipropileno puro e dos compósitos com 5, 10, 15, 20 e 25% de atapulgita a 220 °C.....	77 /
<i>Figura 41-</i> Variação da viscosidade aparente ( $\eta_a$ ) com a concentração em peso de atapulgita na taxa de cisalhamento corrigida ( $\gamma_w^\circ$ ) de 10 s <sup>-1</sup> , nas temperaturas de 180, 200 e 220 °C.....	77 /
<i>Figura 42-</i> Variação da viscosidade aparente ( $\eta_a$ ) com a concentração em peso de atapulgita na taxa de cisalhamento corrigida ( $\gamma_w^\circ$ ) de 500 s <sup>-1</sup> , nas temperaturas de 180, 200 e 220 °C.....	78
<i>Figura 43-</i> Variação da viscosidade aparente ( $\eta_a$ ) com a concentração em peso de atapulgita na taxa de cisalhamento corrigida ( $\gamma_w^\circ$ ) de 3500 s <sup>-1</sup> , nas temperaturas de 180, 200 e 220 °C.....	79 /

## SUMÁRIO

CAPÍTULO I.....	1
1. INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO II.....	4
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA GERAL.....	4
2.1. Introdução.....	4
2.2. Fluidos.....	5
2.3. Tensor Tensão.....	6
2.4. Tensor Taxa de Cisalhamento.....	8
2.5. Equações Gerais de Conservação.....	10
2.5.1. Equação de Conservação de Quantidade de Movimento.....	10
2.5.2. Equação da Continuidade.....	10
2.5.3. Equação de Conservação de Energia.....	11
2.6. Equações Reológicas de Estado.....	11
2.7. Propriedades e Parâmetros Reológicos.....	19
2.7.1. Viscosidade.....	19
2.7.1.1. Efeito da Taxa de Cisalhamento na Viscosidade de Polímeros Fundidos.....	22
2.7.2. Tensão e Taxa de Cisalhamento em Capilares.....	23
2.8. Escoamento de Polímeros Fundidos em Capilares.....	27
CAPÍTULO III.....	33
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA ESPECÍFICA.....	33
3.1. Comportamento Reológico de Termoplásticos.....	33
3.2. Comportamento Reológico de Termoplásticos Carregados.....	36
CAPÍTULO IV.....	43
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	43
4.1. Introdução.....	43
4.2. Materiais.....	43
4.2.1. Material Polimérico (Matriz).....	43
4.2.2. Estabilizante Térmico.....	44
4.2.3. Material de Enchimento (Componente Estrutural).....	44
4.2.3.1. Características da Carga Atapulgita.....	45
4.3. Equipamentos.....	47
4.4. Métodos.....	49

4.4.1. Análise Granulométrica da Atapulgita.....	49
4.4.2. Preparação dos Compósitos.....	49
4.4.3. Medição das Propriedades Reológicas.....	50
CAPÍTULO V.....	54
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	54
5.1. Introdução.....	54
5.2. Análise Granulométrica da Carga Atapulgita.....	54
5.3. Caracterização Reológica dos Materiais.....	55
5.3.1. Curvas de Fluxo.....	55
5.3.2. Aplicação do Modelo Matemático (Equação Constitutiva).....	58
5.3.3. Curvas de Fluxo: Efeito da Temperatura e da Concentração de Atapulgita.....	63
5.4. Influência da Correção de Rabinowitsch-Mooney na Taxa de Cisalhamento Aparente.....	66
5.5. Influência da Temperatura e da Concentração de Atapulgita nos Índices da Potência e de Consistência.....	67
5.6. Curvas de Viscosidade Aparente versus Taxa de Cisalhamento Corrigida .....	69
5.6.1. Curvas Logarítmicas de Viscosidade Aparente versus Taxa de Cisalhamento, Concentração de Atapulgita e Temperatura.....	75
CAPÍTULO VI.....	80
6. CONCLUSÕES.....	80
CAPÍTULO VII.....	83
7. SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS.....	83
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	85
9. ANEXOS.....	92
ANEXO 1 .....	93
ANEXO 2.....	97
ANEXO 3.....	99
ANEXO 4.....	101



# CAPÍTULO I

## 1. INTRODUÇÃO

Atualmente há grande interesse no campo da pesquisa científica que se concentra no estudo de novos materiais com propriedades específicas adequadas a determinadas aplicações. A pesquisa por materiais desconhecidos, geralmente dura muito tempo até a sua aplicação industrial, além de necessitar de investimentos iniciais elevados. Nos últimos anos, a tendência destes estudos é o desenvolvimento de materiais híbridos obtidos pela mistura de dois ou mais materiais com propriedades conhecidas, formando um novo material, cujas características serão diferentes daqueles que lhe deram origem (SOUSA, 1989).

No tocante aos materiais poliméricos, que vêm se destacando por sua grande aplicação na vida moderna, nos últimos anos a pesquisa se concentrou também no desenvolvimento de combinações de diferentes polímeros ou blendas poliméricas, com atenção especial no reforço de polímeros com cargas e fibras inorgânicas gerando os compósitos poliméricos (LI & MASUDA, 1990).

Diversos trabalhos têm sido desenvolvidos observando o comportamento de compósitos poliméricos e tem-se notado melhorias em algumas propriedades, tais como: dureza, fluência, rigidez, propriedades óticas, resistência à tração, etc., assim como a redução do custo final do produto, pois as cargas, em geral têm um custo inferior ao polímero (RABELLO, 1989; SPERLING, 1986; MINAGAWA & WHITE, 1976).

Outros trabalhos têm sido feitos na caracterização reológica de materiais poliméricos no estado fundido (ver CAP. III), pois é uma das etapas mais importantes no estudo de vários problemas encontrados em processamento de polímeros como: extrusão, injeção, etc., levando-se em conta que os polímeros fundidos possuem um comportamento complexo apresentando características viscoelásticas. As duas propriedades reológicas mais importantes encontradas em processamento de polímeros são as propriedades viscosas e as

propriedades elásticas. Tais propriedades geralmente dependem, entre outros fatores, da estrutura molecular do polímero, peso molecular, distribuição do peso molecular e das condições de processamento como temperatura, pressão e vazão (HAN, 1976). Portanto, o conhecimento da interrelação entre as propriedades reológicas e características moleculares, e entre as propriedades reológicas e condições de processamento é imprescindível para que se possa avaliar a processabilidade de materiais poliméricos.

É sabido que a adição de cargas a polímeros aumenta a sua viscosidade aparente alterando as suas condições de processamento e as propriedades reológicas de fluxo. Por outro lado, diminuem o inchamento do extrudado, indicando um decréscimo na elasticidade do fundido e um aumento na taxa de cisalhamento crítica a partir da qual ocorrem a fratura do fundido e um defeito superficial no extrudado, denominado de pele de cação (COGSWELL, 1981). Outra característica importante do processamento de compósitos poliméricos é que o comportamento reológico destes sistemas é influenciado, principalmente, pelo tamanho, distribuição de tamanhos, geometria de empacotamento, forma e concentração da carga utilizada (SOUSA, 1989).

Neste trabalho estudou-se o comportamento reológico no estado fundido, do sistema polipropileno-atapulgita, pois o Grupo de Polímeros do DEMA/CCT/UFPB já vem estudando este sistema há alguns anos. Assim, foram avaliadas as propriedades mecânicas (RABELLO, 1989), a adesão após tratamento superficial da carga com agentes de acoplamento tipo titanato (LARANJEIRA, 1991) e efeitos da carga (atapulgita) no envelhecimento de compósitos à base de polipropileno moldados por injeção (RAMOS, 1994), sem que até o presente, em nosso grupo ou na literatura fosse efetuado um estudo sobre o comportamento reológico deste sistema. Este estudo é oportuno pois o polipropileno é um termoplástico de grande aplicação e uso comercial bastante difundido, e que vem sendo utilizado cada vez mais pela indústria de transformação pelas características múltiplas de suas propriedades enquanto a atapulgita é um argilomineral abundante na região Nordeste e possui grande potencialidade de utilização como elemento de reforço ao

polipropileno, conforme mostrado em trabalhos anteriores.

O objetivo do presente trabalho é estudar, por reometria capilar, o comportamento reológico no estado fundido dos compósitos polipropileno-atapulgita, com teores de atapulgita de 5, 10, 15, 20, e 25 % em peso nas temperaturas de 180, 200 e 220 °C e compará-los com o comportamento do polipropileno puro nestas mesmas temperaturas. Estes valores foram escolhidos já que esta faixa de temperatura é utilizada no processamento de compósitos de polipropileno com outras cargas (HAN, 1974; MAITI et al. 1988, 1989) e as concentrações de carga de 5 a 25% em peso de atapulgita, porque correspondem ao intervalo otimizado do ponto vista de reforçamento e processabilidade do polipropileno carregado com outras cargas minerais (CHUNG & COHEN, 1985 ; BASU et al., 1992).

O intervalo de variação das taxas de cisalhamento aparente (11,64 a 2327,12  $s^{-1}$ ) escolhido se deve ao fato das condições de cisalhamento no reômetro capilar utilizado neste trabalho, serem similares às taxas de cisalhamento desenvolvidas em processos convencionais de transformação de polímeros como extrusão e injeção por ordem crescente de severidade no cisalhamento, respectivamente (JONES, 1989).

Outro fator importante é verificar que modelo matemático descreve o fluxo deste sistema, dentro da faixa de cisalhamento utilizada, já que este modelo ou equação reológica de estado deve determinar a relação existente entre as deformações sofridas pelo sistema e as tensões resultantes como respostas. Este estudo será feito utilizando equações reológicas que descrevem apenas os efeitos viscosos dos sistemas.

## *CAPÍTULO II*

### **2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA GERAL**

#### **2.1 - Introdução**

Reologia é um ramo da ciência que estuda as propriedades dos materiais governadas pela relação existente entre tensão, deformação e taxa de deformação. À relação existente entre a tensão, deformação e taxa de deformação dá-se o nome de propriedades reológicas (NAVARRO, 1989; DEALY, 1982). As propriedades reológicas de polímeros fundidos são de grande interesse prático para todos os setores da indústria de plásticos, incluindo os de produção e transformação de resinas, e de manufatura de equipamentos e misturadores, onde estes materiais são processados no estado fundido (DEALY, 1982). O comportamento reológico ou o fluxo de sistemas de polímeros no estado fundido é bastante complexo e em alguns aspectos pouco compreendido, principalmente devido à natureza viscoelástica destes materiais. Vale lembrar que polímeros possuem estruturas com tamanhos de cadeias diferentes, ramificações curtas e longas, pesos moleculares elevados, emaranhamentos, interações intermoleculares (dipolos, ponte de H), grupamentos finais e outros que influenciam significativamente o seu comportamento reológico (BIRD et al., 1977; BRETAS, 1987). Além disso, a complexidade deste comportamento aumenta quando o sistema investigado contiver cargas particuladas ou anisotrópicas ou estiver no estado líquido-cristalino (WHITE, 1990).

Nas seções subsequentes (2.2 a 2.6), serão definidos alguns conceitos básicos e mostrada uma breve abordagem das leis da conservação da matéria com as respectivas equações e algumas equações reológicas de estado, para que se tenha um melhor entendimento do tratamento matemático dado ao fluxo destes materiais quando sujeitos

uma deformação. Apesar de nem todas estas informações serem de interesse específico deste trabalho, são úteis para uma melhor compreensão da reologia de polímeros no estado fundido e fornecem embasamento teórico às discussões a serem feitas posteriormente.

## 2.2 - Fluidos

Neste trabalho o comportamento reológico de fluidos poliméricos (no estado fundido), será investigado e portanto torna-se necessário introduzir a definição clássica de *fluidos*: "Fluidos são substâncias que se deformam continuamente sob a ação de um esforço (tensão) tangencial, não importando-o quão diminuto seja este esforço" (FOX, 1988). Assim, por fluidos entendem-se os líquidos e os gases (ou vapores). A distinção entre os estados fluido e sólido da matéria fica clara ao se comparar o comportamento de um com o do outro pois o sólido deforma-se sob a ação de um esforço, mas não continuamente (FOX, 1988). Os sistemas poliméricos por sua vez exibem propriedades intermediárias às de sólidos elásticos e fluidos viscosos, permitindo deformação contínua porém, manifestando traços característicos de sólidos elásticos, ou seja, a recuperação parcial elástica após a remoção do esforço de cisalhamento aplicado. Entende-se por sólidos elásticos os materiais onde a tensão aplicada é diretamente proporcional à deformação ocorrida, com o coeficiente de proporcionalidade chamado de módulo de elasticidade quando o material está sob tração e módulo de rigidez sob cisalhamento. Por fluidos viscosos entende-se os materiais onde a tensão aplicada é diretamente proporcional à taxa de cisalhamento, sendo o coeficiente de proporcionalidade chamado de viscosidade (NAVARRO, 1989).

Nas considerações aqui abordadas para os fluidos, não se fez qualquer referência às suas estruturas moleculares se bem que se saiba que todos os fluidos compõem-se de moléculas em constante movimento e que naturalmente a sua estrutura influencia as propriedades de fluxo do material. Na maioria das aplicações de engenharia, como na

simulação dos processos de transformação de polímeros, predomina a média ou os efeitos macroscópicos do conjunto de numerosas moléculas que estão em movimento. Assim sendo, o fluido será tratado como substância que pode ser dividida ao infinito, um *contínuo*, sem que o comportamento individual de suas moléculas seja levado em conta. Um *contínuo* pode ser definido como uma região do espaço através da qual as propriedades como a temperatura, pressão, densidade e velocidade variam de modo contínuo, e supõem-se poder o contínuo ser subdividido indefinidamente em menores e menores volumes e ainda reter a habilidade de definir dentro dele (volume infinitesimal) continuamente certas propriedades (MIDDLEMAN, 1977).

### 2.3 - Tensor Tensão

O contínuo ou volume infinitesimal de um fluido, quando submetido a um campo de forças, apresenta nove componentes que definem através de um *tensor tensão*  $T_{ij}$  o estado de tensão em um contínuo (HAN, 1974). A FIG.1 apresenta um esquema desses componentes de tensão atuando em um elemento de volume infinitesimal, formado por planos perpendiculares entre si.

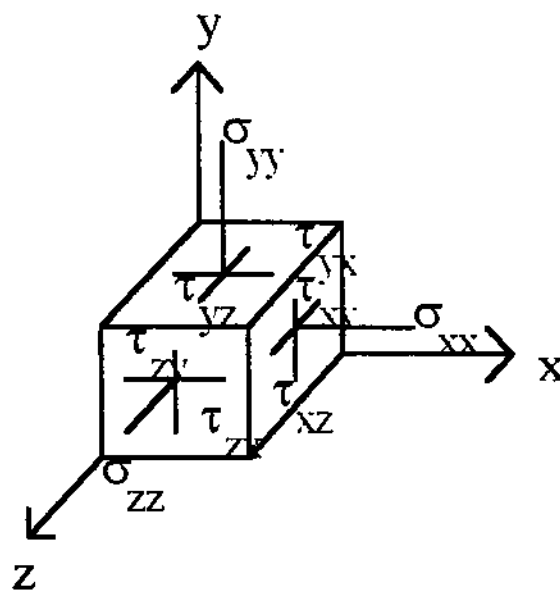


FIGURA 1 - Elemento de volume infinitesimal

As componentes de tensão que atuam num volume infinitesimal podem ser representadas na forma de uma matriz por :

$$T_{ij} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \tau_{xy} & \tau_{xz} \\ \tau_{yx} & \sigma_{yy} & \tau_{yz} \\ \tau_{zx} & \tau_{zy} & \sigma_{zz} \end{pmatrix} = -p\delta + \tau \quad (1)$$

onde:  $\delta$  é o tensor unitário =  $\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$

$p$  = a tensão normal, para as quais  $i = j$

$\tau$  = tensão dinâmica ou tensão de cisalhamento devido ao movimento do fluido, para os quais  $i \neq j$ .

Através das leis básicas da mecânica conclui-se que o tensor é simétrico e prova-se que  $\tau_{ij} = \tau_{ji}$ , quando  $i \neq j$  (DEALY, 1982). Do ponto de vista reológico, as tensões normais  $\sigma_{xx}$ ,  $\sigma_{yy}$  e  $\sigma_{zz}$  não têm nenhum significado, ao contrário das diferenças ( $\sigma_{xx} - \sigma_{yy}$ ) e ( $\sigma_{yy} - \sigma_{zz}$ ) chamadas de primeira e segunda diferença de tensões normais, respectivamente (HAN, 1976). Sendo o fluido considerado incompressível ( $\partial\rho/\partial t = 0$ ), não se pode medir a pressão e sim as diferenças de pressão. No escoamento estacionário por cisalhamento simples em coordenadas cilíndricas, do tipo que será estudado neste trabalho, o tensor tensão de cisalhamento será escrito da forma :

$$T = \begin{pmatrix} 0 & 0 & \tau_x \\ 0 & 0 & 0 \\ \tau_x & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2)$$

Logo para esse tipo de fluxo um estado de tensão fica caracterizado em um simples fluxo cisalhante, pela seguinte função material :

$$\tau_{rz} = \tau_{zr} = \eta (\dot{\gamma}^c) \cdot \dot{\gamma}^c \quad (3)$$

onde:  $\dot{\gamma}^c$  é a taxa de cisalhamento, e  $\eta (\dot{\gamma}^c)$  é a função viscosidade.

Para fluidos newtonianos, onde  $\eta$  independe  $\dot{\gamma}^c$ , essa função ficaria representada da seguinte forma :

$$\eta (\dot{\gamma}^c) = \eta_0 = \text{constante} \quad (4)$$

onde:  $\eta_0$  = viscosidade inicial

Para resumir a notação utilizada no tratamento matemático deste trabalho, a tensão  $\tau_{rz} = \tau_{zr}$ , será chamada simplesmente como tensão de cisalhamento e representada por  $\tau$ .

Na EQ. 2, que representa o tensor tensão de cisalhamento, as tensões normais foram desconsideradas por não serem necessárias neste estudo, uma vez que estão relacionadas com as propriedades elásticas, as quais não são objetivo deste trabalho.

#### 2.4 - Tensor Taxa de Cisalhamento

Assim como a Dinâmica estuda a relação entre o movimento e as forças que causam ou acompanham este movimento, a Cinemática refere-se à análise e descrição do movimento (MIDDLEMAN, 1977).

Na Cinemática, considera-se um meio contínuo de volume infinitesimal em movimento caracterizado por um vetor de velocidade  $V$  tendo como componentes  $V_i$ , num sistema de coordenadas cilíndricas, centrado num ponto 0 qualquer. Demonstra-se que o movimento relativo entre esse ponto 0 e sua vizinhança pode ser decomposto em uma rotação rígida, dependente do tensor vorticidade,  $\bar{W}_{ij}$  e no tensor taxa de cisalhamento,  $\dot{\gamma}^c_{ij}$ . Para o propósito deste trabalho apresenta-se apenas o tensor taxa de cisalhamento :



$$\gamma^{\circ ij} = \begin{pmatrix} \gamma^{\circ rr} & \gamma^{\circ r\theta} & \gamma^{\circ rz} \\ \gamma^{\circ r\theta} & \gamma^{\circ \theta\theta} & \gamma^{\circ \theta z} \\ \gamma^{\circ rz} & \gamma^{\circ \theta z} & \gamma^{\circ zz} \end{pmatrix} \quad (5)$$

Os componentes do tensor taxa de cisalhamento  $\gamma^{\circ ij}$  representados pelas derivadas em coordenadas cilíndricas (TADMOR & GOGOS, 1979 ; FOX, 1988) são os seguintes :

$$\gamma^{\circ rr} = 2 \partial v_r / \partial r \quad (6)$$

$$\gamma^{\circ \theta\theta} = 2 [(1/r)(\partial v_\theta / \partial \theta) - (v_r/r)] \quad (6.1)$$

$$\gamma^{\circ zz} = 2 \partial v_z / \partial z \quad (7)$$

$$\gamma^{\circ r\theta} = \gamma^{\circ \theta r} = r(\partial / \partial r)(v_\theta/r) + (1/r)(\partial v_r / \partial \theta) \quad (7.1)$$

$$\gamma^{\circ z\theta} = \gamma^{\circ \theta z} = (\partial v_\theta / \partial z) - (1/r)(\partial v_z / \partial \theta) \quad (8)$$

$$\gamma^{\circ zr} = \gamma^{\circ rz} = (\partial v_z / \partial r) + (\partial v_r / \partial z) \quad (8.1)$$

A importância de  $\gamma^{\circ ij}$  reside no fato que as componentes do tensor tensão  $T_{ij}$  dependem somente das componentes  $\gamma^{\circ ij}$  para uma ampla classe de materiais, ou seja, a relação entre  $T_{ij}$  e  $\gamma^{\circ ij}$  define o tipo de fluido e esta relação é conhecida como *equação reológica de estado*, pois descreve a resposta de uma substância quando ela é forçada para fora de seu estado de equilíbrio. Esta resposta varia de substância para substância e para um dado material pode também variar no grau e no tipo, com o nível de estímulo aplicado. A relação entre o estímulo aplicado e a resposta resultante é característica única da constituição da substância, por isso recebe também o nome de *equação constitutiva* (TADMOR & GOGOS, 1979). Estas equações juntamente com as equações gerais de conservação, tem sido muito utilizadas na resolução de problemas de processamento, uma vez conhecidos os componentes do vetor velocidade  $\mathbf{V}$  e do tensor tensão  $T_{ij}$ , como função de variáveis independentes (posição e tempo) e a relação dos componentes do tensor tensão  $T_{ij}$  à cinemática, normalmente através do tensor taxa de cisalhamento  $\gamma^{\circ ij}$  (MIDDLEMAN, 1977). Na secção 2.6 é feita uma abordagem mais ampla das equações reológicas de estado (equações constitutivas).

## 2.5 - Equações Gerais de Conservação

### 2.5.1 - Equação de Conservação de Quantidade de Movimento

As equações dinâmicas contêm o princípio da conservação da quantidade de movimento. Elas relacionam o vetor velocidade  $V$  ao tensor tensão  $T_{ij}$  e são válidas para qualquer fluido para o qual a aproximação de um contínuo é considerada.

Estas equações expressam matematicamente que a velocidade de acumulação de quantidade de movimento através de um elemento de volume é igual a velocidade de entrada de quantidade de movimento menos a velocidade de saída de quantidade de movimento mais às forças que atuam no sistema. (MIDDLEMAN, 1977; TADMOR & GOGOS, 1979 ).

A equação de conservação de quantidade de movimento é expressa por:

$$(\partial/\partial t)\rho v = -[\nabla \cdot \rho v v] - \nabla p - [\nabla \cdot \tau] - \rho g \quad (9)$$

onde :  $\rho$  = densidade ;  $\nabla$  = operador del ou nabra ;  $g$  = aceleração da gravidade ;  $v$  = vetor velocidade;  $p$  = pressão.

### 2.5.2 - Equação da Continuidade

A equação da continuidade expressa matematicamente a conservação de massa em um elemento de volume: a vazão mássica que entra é igual a que sai mais o acúmulo. Não inclui nenhuma informação sobre tensões e assim não há implicações que considerem o tipo de fluido para o qual ela é válida. Pode ser expressa por :

$$\partial \rho / \partial t = -(\nabla \cdot \rho v) = -\text{div}(\rho v) \quad (10)$$

Na maioria dos processos, considera-se o fluxo como incompressível quando se utiliza esta equação que, em coordenadas cilíndricas, assume a forma :

$$\left\{ \frac{1}{r} \left[ \frac{\partial}{\partial r} (r v_r) \right] \right\} + \frac{1}{r} \left( \frac{\partial v_\theta}{\partial \theta} \right) - \frac{\partial v_z}{\partial z} = 0 \quad (11)$$

### 2.5.3 - Equação de Conservação de Energia

O princípio de conservação de energia ou primeira lei da termodinâmica pode ser expressa como :

$$\rho C_v \frac{DT}{Dt} = - (\nabla \cdot k \nabla T) - (\tau : \nabla v) - \delta^o \quad (12)$$

onde :  $C_v$  = calor específico ;  $T$  = temperatura ;

$k$  = condutividade térmica ;  $\delta^o$  = fonte de energia interna ;  $t$  = tempo ;

$\tau : \nabla v$  = taxa irreversível de energia interna por volume, devido à dissipação viscosa (também pode ser significativa e dominante em cisalhamentos intensivos como ocorre em escoamentos viscosos de polímeros).

Esta equação é aplicada quando se estuda problemas relacionados ao escoamento de sistemas não-isotérmicos ( BIRD et al., 1977).

### 2.6 - Equações Reológicas de Estado

Como foi visto anteriormente na seção 2.4, as equações reológicas de estado ou equações constitutivas quando empregadas em conjunto com as equações de conservação, permitem correlacionar os parâmetros reológicos com as condições de contorno e geometria do fluxo e solucionar problemas surgidos em processamento de fluidos poliméricos no estado fundido. Assim faz-se necessário determinar empiricamente a equação reológica de estado o que, para os polímeros fundidos, que têm um comportamento complexo quando escoam (além de viscoelásticos possuem

memória elástica) torna-se extremamente difícil.

Estas equações reológicas de estado são modelos matemáticos de propriedades reais do material. O método geral de obtenção de uma equação constitutiva consiste em realizar uma experiência ou uma série de experiências descritas por relações apropriadas. A partir destas relações generalizadas, com o auxílio de uma equação constitutiva e com base na equação resultante, são feitas previsões do comportamento do material sob condições diferentes das estudadas experimentalmente. Testa-se as previsões teóricas e, caso o modelo não proporcione razoável concordância com a experiência deve ser reconsiderado. A comparação do comportamento do modelo em ensaios com esquemas essencialmente diferentes de deformação permite que se julgue sobre a sua generalidade. Quanto maior for o número de ensaios envolvidos mais preciso será o julgamento. A tendência em descrever os vários ensaios tão exatamente quanto possível leva, frequentemente, a uma complexidade extremamente elevada do modelo matemático. Portanto, a exigência da generalidade do modelo sempre entra em conflito com o desejo de se constituir um modelo suficientemente simples. A saída para esta situação é se utilizar modelos reológicos relativamente simples para um pequeno grupo de ensaios que tenham sido constituídos e testados para esta finalidade. Em tais casos, deve-se estar sempre certo de que o modelo correspondente seja realmente usado dentro da faixa de aplicabilidade testada; caso contrário poderão surgir efeitos contraditórios (VINOGRADOV & MALKIN, 1980).

Existe uma grande quantidade de equações constitutivas propostas para polímeros fundidos e em solução, mas poucas têm sido usadas para resolver problemas de processamento de polímero, tamanha é a sua complexidade. Na maioria dos casos não se pode resolver o problema analiticamente, e faz-se necessário o uso de métodos de aproximação, tais como técnicas de diferenças e de elementos finitos. Isto acontece mesmo em geometrias relativamente simples, nas quais o escoamento é isotérmico e permanente (GRANADO, 1990).

Segundo BRETAS (1987) a equação reológica de estado mais geral é a que foi desenvolvida por Goddard, também conhecida como Expansão Integral de Memória conforme apresentado na equação abaixo :

$$\tau(x,t) = \int_{-\infty}^t G_1(t-t') \Gamma^{\circ} dt' - 1/2 \int_{-\infty}^t \int_{-\infty}^t G_{11}(t-t', t-t'') [ \Gamma^{\circ} : \Gamma^{\circ''} + \Gamma^{\circ''} : \Gamma^{\circ} ] dt'' dt' - \dots \quad (13)$$

onde :

$G_1$  ,  $G_{11}$  = funções característica para cada líquido polimérico ;

$\Gamma^{\circ}$  = tensor deformação co-rotacional ;

$t'$  ,  $t''$  = tempos "passados" ;  $t$  = tempo presente.

Essa equação representa completamente o escoamento de um fluido polimérico, visto que uma estrutura corrotacional move-se junto com o elemento de fluido e gira com a velocidade angular deste, ao contrário de uma estrutura fixa, como no caso em que se considera os eixos cartesianos. Entretanto, a aplicação dessa equação à equação de conservação de movimento resultará em problemas numéricos muito complexos, mesmo sendo resolvido por computadores. Por isso torna-se inviável sua utilização para resolução de problemas de processamento.

Outras equações foram derivadas da equação de Goddard, com a finalidade de simplificá-la e torná-la mais viável a sua utilização (TADMOR & GOGOS, 1979). No entanto, neste trabalho apenas será apresentada a equação de Criminale-Ericksen-Filbey (CEF), desenvolvida para escoamento em regime permanente de cisalhamento :

$$\tau = - \eta \dot{\gamma}^{\circ} - (1/2 \cdot \psi_1 + \psi_2) \{ \dot{\gamma}^{\circ} \cdot \dot{\gamma}^{\circ} \} - 1/2 \cdot \psi_1 \cdot D\dot{\gamma}^{\circ}/Dt \quad (14)$$

onde :

$\eta$  = viscosidade ;

$\psi_1$  = coeficiente da primeira diferença de tensões normais =  $(\sigma_{xx} - \sigma_{yy}) / \dot{\gamma}^{\circ 2}$

$\psi_2 =$  coeficiente da segunda diferença de tensões normais =  $(\sigma_{yy} - \sigma_{zz})/\dot{\gamma}^2$

$(D/Dt)\dot{\gamma}^o =$  derivada de Jaumam =  $\partial\dot{\gamma}^o/\partial t - \{v \cdot \nabla\dot{\gamma}^o\} + 1/2(\{w \cdot \dot{\gamma}^o\} - \{\dot{\gamma}^o \cdot w\})$ ;

$v =$  vetor velocidade ;  $w =$  vetor vorticidade.

Esta equação é conhecida por ser completamente geral para os escoamentos chamados viscosimétricos (BIRD et al., 1977). A sua vantagem é que as três funções,  $\eta$ ,  $\psi_1$  e  $\psi_2$ , podem ser facilmente obtidas por comparação com experimentos. Recentemente (GRANADO, 1990), fez um estudo da aplicação da equação de Criminale-Ericksen-Filbey (CEF) em comparação com o modelo de potência de Ostwald-de-Waele, na determinação do ponto de operação teórico de uma extrusora de rosca simples (vazão e queda de pressão) utilizando o polietileno de alta densidade e blendas deste polímero com o polietileno de ultra alto peso molecular em várias temperaturas. Neste estudo, Granado concluiu que em temperaturas baixas, a equação CEF se comportou melhor para o polietileno de alta densidade, enquanto que em temperaturas alta, a equação de Ostwald proporcionou menores erros. Para as blendas a equação de CEF apresentou melhor aproximação em toda faixa de temperatura considerada.

Se as funções coeficientes de tensões normais forem ignoradas, a equação de CEF, reduz-se à equação de fluido Newtoniano generalizado (FNG) :

$$\tau = -\eta \dot{\gamma}^o \quad (15)$$

Da equação FNG, obtém-se a equação constitutiva para fluidos newtonianos incompressíveis é obtida se a viscosidade é tomada como constante ( $\mu$ ) :

$$\tau = \mu \dot{\gamma}^o \quad (16)$$

Caso contrário se  $\eta = \eta(\dot{\gamma})$ , ou seja, se a viscosidade depender da taxa de cisalhamento, então o fluido será considerado não-newtoniano.

O modelo mais conhecido que representa este tipo de fluido é o modelo empírico da Lei das Potências, proposto por Ostwald-de-Waele (COURY,1979), cuja equação representativa é a seguinte:

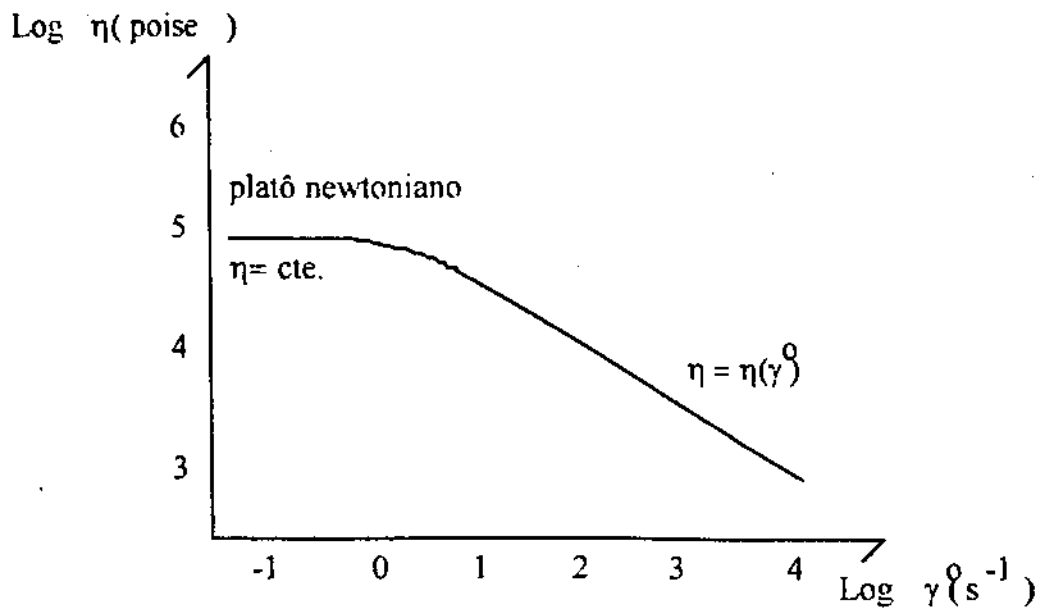
$$\tau = K \dot{\gamma}^n \quad (17)$$

onde : K= índice de consistência ; n = índice da lei da potências.

Se : n = 1, K =  $\mu$  o fluido será newtoniano; se n > 1, dilatante; e se n < 1, pseudoplástico.

Numa representação para fluidos não-newtonianos utilizando o modelo da potência, o Log de  $\tau$  em função de Log  $\dot{\gamma}$  assume a forma linear para uma larga faixa de taxa de cisalhamento. O índice da potência (n) representa a inclinação da reta obtida e o índice de consistência (K) é calculado pela intersecção da reta com o eixo das tensões de cisalhamento ( $\tau$ ). Em caso de se plotar o logaritmo de  $\eta$  em função do logaritmo de  $\dot{\gamma}$ , para um fluido não-newtoniano pseudoplástico (ex: poliestireno de distribuição de peso molecular (DPM) estreita), o modelo da potência representado pela EQ. 18 assume a forma gráfica apresentada na FIG. 2. A região na qual este modelo se aplica a este material, está na faixa de cisalhamento entre  $1 < \text{Log } \dot{\gamma} < 4$ .

$$\eta(\dot{\gamma}) = K \dot{\gamma}^{n-1} \quad (18)$$



**FIGURA 2** - Log de  $\eta$  versus log de  $\dot{\gamma}^o$  para o poliestireno (fluido não-newtoniano), onde  $n < 1$  e constante na região da curva entre  $1 < \text{Log } \dot{\gamma}^o < 4$ . Fonte : GRANADO (1990).

O modelo proposto por Ostwald-de-Waele é adequado para prever o comportamento de escoamento viscosimétrico permanente, mas não para descrever fenômenos como o efeito de weissenberg, inchamento de estrudados, fluxos secundários, nem qualquer fenômeno dependente do tempo, como o reemaranhamento, relaxação de tensões, crescimento de tensões, etc.

Alguns outros modelos empíricos propostos para descrever o comportamento não-newtoniano de fluidos onde a viscosidade aparente é dependente do cisalhamento, serão mostrados a seguir:

#### MODELO DE ELLIS (Segundo BIRD et al, 1977)

Este modelo expressa a viscosidade em termos de magnitude da tensão de cisalhamento em fluxo de cisalhamento simples :

$$\eta_0 / \eta(\tau) = 1 - [ \tau / \tau_{1/2} ]^{\alpha-1} \quad (19)$$



onde :

$\eta_0$  = é a viscosidade, quando  $\dot{\gamma} \rightarrow 0$  ;

$\tau_{1/2}$  = é o valor da tensão de cisalhamento , quando  $\eta = \eta_0 / 2$  :

$\alpha^{-1}$  = inclinação da curva  $\log[\eta_0 / (\eta - 1)]$  x  $\log[\tau / \tau_{1/2}]$

Este modelo é relativamente fácil de se aplicar e pode prever o surgimento do platô newtoniano em baixas taxas de cisalhamento.

#### MODELO DE CARREAU

Esta equação foi apresentada por Carreau em 1968 :

$$[\eta(\dot{\gamma}) - \eta_\infty] \cdot [\eta_0 - \eta_\infty] = [1 + (\lambda \cdot \dot{\gamma})^2]^{(n-1)/2} \quad (20)$$

onde :

$\eta_\infty$  = viscosidade infinita, quando  $\dot{\gamma} \rightarrow \infty$

$\lambda$  = constante do tempo ;

$n$  = índice da lei das potências ;  $\eta_0$  = viscosidade inicial, quando  $\dot{\gamma} \rightarrow 0$

obs: a obtenção dos valores de  $\eta_0$  e  $\eta_\infty$  está demonstrada na seção 2.7.1.1

O modelo empírico de Carreau descreve a função viscosidade  $\eta(\dot{\gamma})$  para alguns tipos de polímeros que exibem comportamento newtoniano em baixas taxas de cisalhamento e comportamento não-newtoniano em altas taxas de cisalhamento (BIRD et al., 1977). Recentemente PIPES et al. (1994), utilizaram o modelo de Carreau para descrever o comportamento do polipropileno carregado com 25% (percentagem em volume) de fibra de vidro à 200 °C, variando às taxas de cisalhamento entre 1 a  $10^3 \text{ s}^{-1}$ . Os resultados experimentais apresentaram excelente correlação com o modelo empírico de Carreau.

MODELOS DE PRANDTL (EQ. 21), EYRING (EQ. 22), POWELL-EYRING (EQ. 23) e WILLIAMSON (EQ. 24)

$$\tau = A \operatorname{arc} \operatorname{sen} (\gamma^\circ / C) \quad (21)$$

$$\tau = \gamma^\circ / B + C \operatorname{sen} (\tau / A) \quad (22)$$

$$\tau = A \gamma^\circ + B \operatorname{sen} h^{-1} (C \gamma^\circ) \quad (23)$$

$$\tau = A \gamma^\circ / (B + \gamma^\circ) + \eta_\infty \gamma^\circ \quad (24)$$

Nestas equações A, B e C são constantes típicas de um dado fluido particular. Segundo WILKINSON (1960), estas equações por serem mais complexas apresentam grandes dificuldades de uso se comparadas ao modelo da potência, e geralmente não oferecem nenhuma vantagem.

Para fluidos não-newtonianos que necessitam de uma tensão inicial para escoar, ou seja, para os que só fluem a partir de um determinado valor da tensão de cisalhamento, em baixas taxas de cisalhamento, os modelos empíricos mais utilizados são os de Herschel-Bulkley (EQ. 25), (COURY, 1979), e o de Bingham (EQ. 25.1), (NAVARRO, 1989):

$$\tau - \tau_y = K \gamma^\circ n \quad (25)$$

onde:  $\tau_y$  = tensão residual; K e n = constantes do modelo da potência.

$$\tau - \tau_y = \mu \gamma^\circ \quad (25.1)$$

onde:  $\mu$  = viscosidade

Nenhuma das equações mencionadas até aqui prediz quantitativamente todo o espectro do comportamento reológico dos polímeros. Algumas são melhores que outras, porém mais complexas de usar em combinação com as equações de conservação, quando se deseja solucionar problemas de processamento de polímeros fundidos. Algumas delas, no entanto, como o modelo empírico de Ostwald-de-Waele, podem ser bastante úteis e de

fácil aplicação quando se estiver num regime de escoamento por cisalhamento simples desejando-se analisar apenas as propriedades viscosas, através de medidas da viscosidade em função da variação da taxa de cisalhamento,  $\eta = \eta(\dot{\gamma})$ .

O objetivo deste trabalho não é o da utilização de um modelo para junto das equações de conservação solucionar problemas de processamento, nem o de avaliar as propriedades viscoelásticas do sistema. A proposta é de avaliar as influências da temperatura e da concentração de carga nas propriedades viscosas dos compostos polipropileno-atapulgita, e então verificar qual modelo é capaz de melhor prever o comportamento deste sistema, para taxas de cisalhamento aparente variando entre 11,64 e 2327,12  $s^{-1}$ .

## 2.7 - Propriedades e Parâmetros Reológicos

### 2.7.1 - Viscosidade

A propriedade reológica fundamental de um fluido (líquido) é a sua viscosidade. Classicamente sabe-se que a viscosidade é a medida do atrito interno do fluido, isto é, a sua resistência à deformação, e está definida como a razão entre tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento num escoamento por cisalhamento simples através da EQ.26 (VINOGRADOV & MALKIN, 1980).

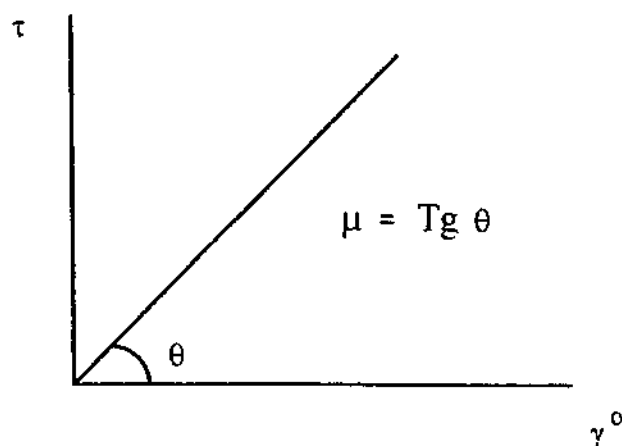
$$\mu \equiv \tau_{rz} / \dot{\gamma} \quad (26)$$

Para um fluido simples contendo unicamente moléculas de baixo peso molecular, a viscosidade é independente da tensão e da taxa de cisalhamento e depende unicamente da temperatura e pressão (WILKINSON, 1969). A viscosidade neste caso é uma "constante do material" e é suficiente para prever, sob condições controladas de temperatura e pressão, a resposta destes fluidos a um tipo de deformação aplicado. A relação geral entre tensão e taxa de cisalhamento para este tipo de fluido em coordenadas

cilíndricas, cujo coeficiente de proporcionalidade é a viscosidade, obedece à EQ. 27 e, quando plotada, gera a chamada "curva de fluxo" como mostra a FIG.3.

$$\tau_{rz} = \mu (dv_z / dr) \quad (27)$$

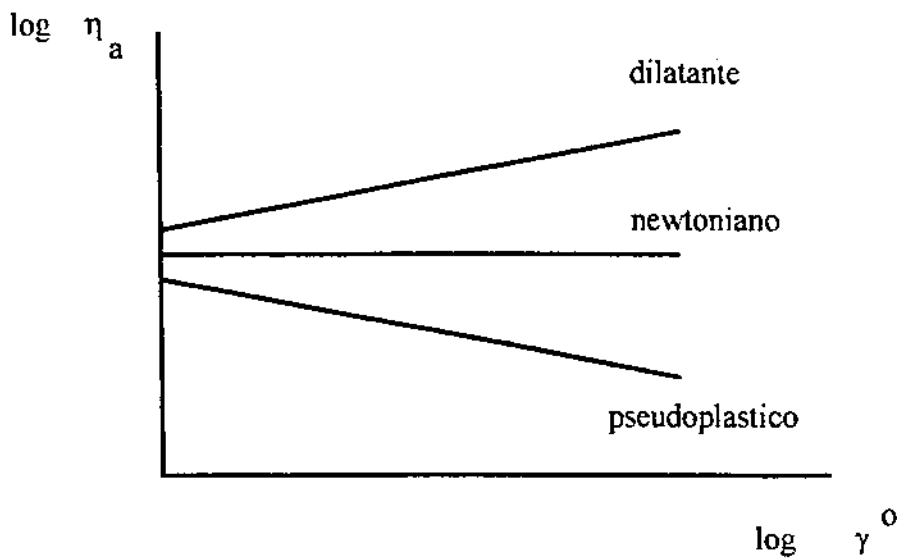
Esta equação é um exemplo da equação reológica de um fluido newtoniano como visto na secção 2.6, através da EQ. 16. A quantidade entre parênteses é chamada de taxa de cisalhamento.



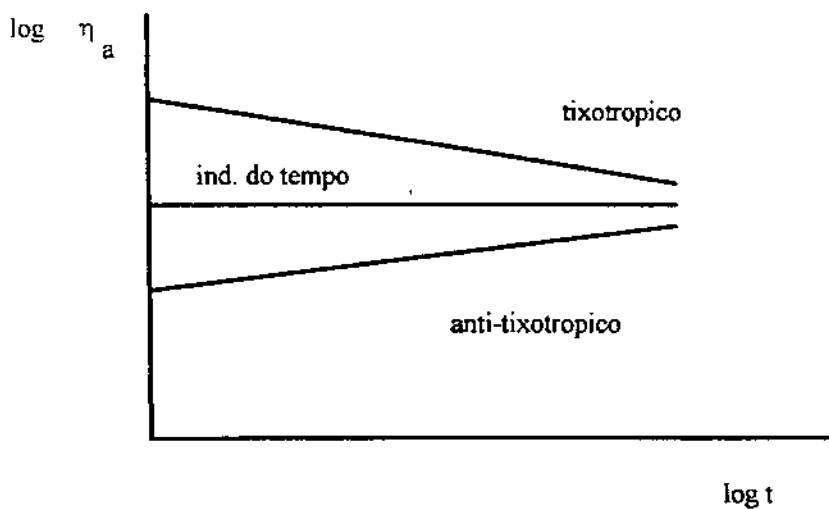
**FIGURA 3** - Curva de fluxo de um fluido newtoniano

Com o aumento da complexidade das estruturas moleculares dos fluidos e da presença de partículas, as emulsões, suspensões de sólidos, polímeros em solução e principalmente polímeros fundidos, apresentam um comportamento reológico que muda completamente, resultando numa viscosidade que não mais depende unicamente da temperatura e pressão, mas também da tensão e/ou taxa de cisalhamento e do tempo. Estes fluidos que se desviam do comportamento newtoniano são denominados de *fluidos não-newtonianos* (DEALY, 1982).

Quando a viscosidade depender da taxa de cisalhamento e do tempo de aplicação desta taxa, não será mais uma "constante do material " mas uma " função do material ", denominada de viscosidade aparente ( $\eta_a$ ) e representada por:  $\eta_a = \eta_a (\dot{\gamma}^o)$  para os fluidos não-newtonianos independentes do tempo (dilatantes e pseudoplásticos) e por:  $\eta_a = \eta_a (\dot{\gamma}^o, t)$  para os fluidos não-newtonianos dependentes do tempo (tixotrópicos e anti-tixotrópicos). Estes tipos de comportamento podem ser visto nas FIG. 4 e 5.



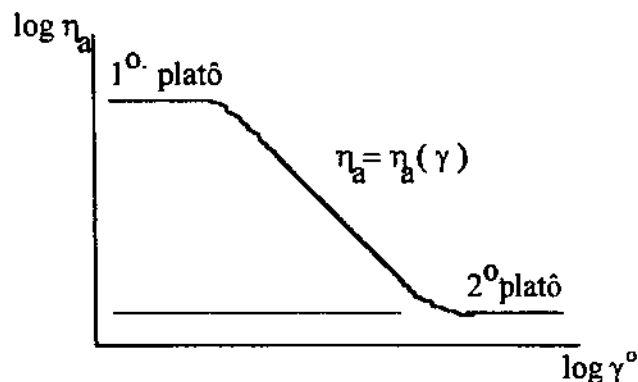
**FIGURA 4** - Log viscosidade versus log taxa de cisalhamento para materiais com estruturas dependentes da taxa de deformação.



**FIGURA 5** - Log viscosidade versus log tempo para materiais com estrutura dependente do tempo numa taxa de cisalhamento constante.

### 2.7.1.1 - Efeito da Taxa de Cisalhamento na Viscosidade de Polímeros Fundidos

A maioria dos polímeros no estado fundido quando estão sendo deformados, numa determinada faixa de cisalhamento, apresenta um comportamento característico de fluido pseudoplástico, ou seja, a viscosidade aparente diminui com o aumento da taxa de cisalhamento a qual é função única da tensão de cisalhamento,  $\gamma^\circ = f(\tau)$ , (HAN et al., 1971). Entretanto, este comportamento é limitado por valores correspondente às condições de  $\gamma^\circ \rightarrow 0$  e  $\gamma^\circ \rightarrow \infty$ . Como a viscosidade aparente depende da taxa de cisalhamento, estes valores limites onde a viscosidade se mantém constante com a taxa de cisalhamento é chamado de *viscosidade inicial* ( $\eta_0$ ) no primeiro platô (superior) newtoniano, onde  $\eta_0 = \lim \eta_a$  quando  $\gamma^\circ \rightarrow 0$ , e de *viscosidade infinita* ( $\eta_\infty$ ) no segundo platô (inferior) newtoniano, onde  $\eta_\infty = \lim \eta_a$  quando  $\gamma^\circ \rightarrow \infty$  (VINOGRADOV & MALKIN, 1980). Na FIG. 6, podemos visualizar melhor esse comportamento típico de alguns polímeros fundidos através da curva  $\log \eta_a$  versus  $\log \gamma^\circ$ . Na região da curva, onde  $\eta_a = \eta_a(\gamma^\circ)$ , a inclinação é linear e esta região pode ser obtida pela lei das potências (TAGER, 1978). O coeficiente angular desta reta, no caso de se utilizar o modelo de Ostwald-de-Waele, é o índice da potência  $n$ , que assume valores inferiores a 1 ( $n < 1$ ) para polímeros fundidos (BIRD et al., 1977).



**FIGURA 6** - Comportamento característico de polímeros fundidos

O comportamento característico de polímeros fundidos apresentado na FIG. 6, pode ser explicado da seguinte forma (BRYDSON, 1970): moléculas assimétricas ou partículas estão emaranhadas e/ou orientadas aleatoriamente quando em repouso. Em baixas taxas de cisalhamento, geralmente menores que  $1 \text{ s}^{-1}$ , pequenas modificações estruturais ocorrem de forma que a viscosidade apresenta-se constante. Nesta etapa ocorre a formação do primeiro platô newtoniano. Sob cisalhamento mais intenso as moléculas orientam-se preferencialmente na direção do cisalhamento e reduzem os pontos de emaranhamento. Nesta fase a viscosidade diminui com a taxa de cisalhamento apresentando o comportamento pseudoplástico. Em taxas de cisalhamento elevadas, a orientação pode estar completa e nessa faixa pode-se ter um comportamento newtoniano. Neste estágio de altas taxas de cisalhamento pode ser dado início a um processo de degradação que gera segmentos menores de cadeias poliméricas, favorecendo também o comportamento newtoniano no segundo platô (BIRD et al., 1977 ; TAKAHASHI et al., 1985). Segundo (NAVARRO, 1989), estas modificações estruturais ou ocorrem instantaneamente com o aumento da taxa de cisalhamento ou tão rápido que o efeito do tempo não pode ser notado.

### 2.7.2 - Tensão e Taxa de Cisalhamento em Capilares

Nos diversos estudos de comportamento reológico realizados em polímeros fundidos, os resultados experimentais têm demonstrado que o material geralmente se comporta conforme a descrição dos modelos matemáticos apresentados nas EQ. 17 a 25. A análise aqui apresentada limita-se ao modelo de Ostwald-de-Walle (EQ. 17) que melhor representa a maioria dos fluidos não-newtonianos existentes, quando se considera faixas limitadas de taxas de cisalhamento, como é o caso do presente trabalho.

Num reômetro capilar de seção circular constante no capilar, a velocidade do pistão ( $V$ ) é mantida constante e mede-se a força ( $F$ ) necessária para manter o fluido escoando nesta velocidade. A FIG. 7 apresenta um esquema deste tipo de equipamento.

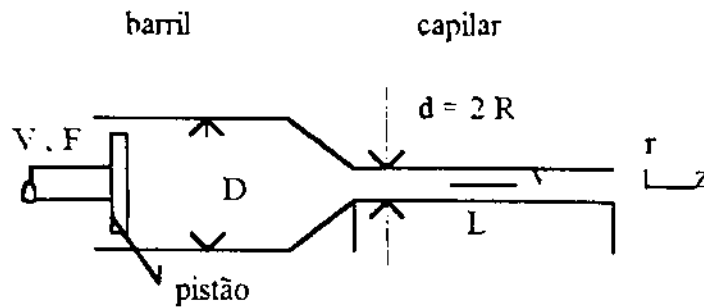


FIGURA 7 - Esquema de um reômetro capilar. Fonte: COURY, 1979.

Hipóteses iniciais :

1. Nas paredes  $v_z = 0$  ;
2.  $v_r = v_\theta = 0$  e  $v_z = v$  (simplificando) ;
3. queda de pressão no barril de diâmetro D é desprezível ;
4. a variação da pressão com z não depende de r ;  $\frac{\partial p}{\partial z} = f(r)$  ;
5. escoamento isotérmico em regime laminar ;
6. fluido incompressível.

Neste caso, tem-se um escoamento em estado estacionário num tubo circular. Aplicando-se a equação de conservação de quantidade de movimento, em coordenadas cilíndricas para a componente z (MIDDLEMAN, 1977), tem-se :

$$0 = - \frac{\partial p}{\partial z} - \left( \frac{1}{r} \right) \frac{d}{dr} (r \tau_{rz}) \quad (28)$$

como :  $\frac{\partial p}{\partial z} = f(r)$  e integrando (28), resulta :

$$r \tau_{rz} = - (r^2 / 2) \frac{\partial p}{\partial z} + C$$

condição de contorno : em  $r = 0$ ,  $\tau_{rz} = 0$ , logo  $C = 0$ , tem-se :

$$\tau_{rz} = - (r^2 / 2) \frac{\partial p}{\partial z}$$



considerando-se  $L$  o comprimento da região viscosimétrica. então :

$$\tau_{rz} = - ( r/2 ) \Delta P/L$$

na parede do capilar  $r = R$  ou  $d = 2R$ , tem-se a tensão de cisalhamento aparente na parede:

$$\tau_w = - (d/4 ) \Delta P/L \quad (29)$$

levando-se em conta a hipótese inicial 3, pode-se considerar :

$$\Delta P = - 4F / \pi D^2 \quad (30)$$

então substituindo-se, 30 em 29, vem :

$$\tau_w = (d / \pi D^2 L) F \quad (31)$$

tem-se portanto, a tensão de cisalhamento aparente na parede do capilar (  $\tau_w$  ) em função de grandezas mensuráveis : força (F) e fatores geométricos (d, D e L).

Considerando-se agora a taxa de cisalhamento, ou seja :  $\gamma = dz / dr$ , é a deformação do elemento de fluido infinitesimal que escoar na direção  $z$  . Então tem-se :

$\gamma^\circ = d\gamma / dt = d dz / dt dr = d / dr (dz / dt) = (d / dr) v$  , portanto a taxa de cisalhamento será dada por :

$$\gamma^\circ = dv / dr \quad (32)$$

Considerando-se o modelo de Ostwald-de-Waele (EQ.17) como representativo do fluido em questão, logo, em coordenadas cilíndricas :

$$\tau_{rz} = K ( dv/dr )^n \quad (33)$$

A EQ. 31 produz a tensão de cisalhamento aparente na parede em função de valores mensuráveis. Caso se obtenha uma expressão que relacione a taxa de cisalhamento a valores mensuráveis será possível calcular os valores de K e n do fluido e, portanto, conhecer seu comportamento viscoso. Para isto considerar-se-á primeiramente o fluido como newtoniano, então :

$v = v_{\max} [ 1 - ( r^2 / R^2 ) ]$ , que é o perfil de velocidade de um fluido newtoniano em um tubo circular ( BIRD et al., 1978), logo :

$\gamma^o = dv / dr = - ( 2r / R^2 ) v_{\max} = - ( 4r / R^2 ) \langle v \rangle$ , onde  $v_{\max}$  é a velocidade máxima e  $\langle v \rangle$  a velocidade média definida por :  $\langle v \rangle = (1/2) v_{\max}$

$$\text{Em } r = R, \text{ tem-se : } \gamma^o_a = - 8 v / d \quad (34)$$

O balanço de massa diz que:

$$V\pi D^2 / 4 = v\pi d^2 / 4 \Rightarrow v = VD^2 / d^2 \quad (35)$$

Substituindo 35 em 34, tem-se :

$$\gamma^o_{a,w} = - 8 V D^2 / d^3 \quad (36)$$

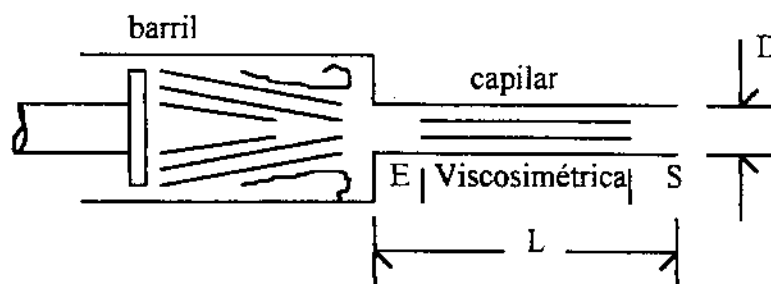
A EQ. 36 expressa a taxa de cisalhamento aparente na parede do capilar ( $\gamma^o_{a,w}$ ) para um fluido newtoniano em função de quantidades mensuráveis: velocidade do pistão(V) e fatores geométricos do conjunto (d, D). Acontece que a consideração de que o fluido é newtoniano não é verdadeira. Portanto, torna-se necessário corrigir  $\gamma^o_{a,w}$  para um fluido não-newtoniano. Esta correção foi feita por Rabinowitch e Money (BRYDSON,1970 ) (ver ANEXO 1) e para o modelo de Ostwald-de-Waele assume a seguinte forma :

$$\gamma_w^\circ = [(3n + 1)/4n] \gamma_{a.w}^\circ \quad (37)$$

onde :  $\gamma_w^\circ$  é a taxa de cisalhamento corrigida na parede e  $n$  é o índice da potência do modelo de Ostwald-de-Waele apresentado na EQ. 17.

## 2.8 - Escoamento de Polímeros Fundidos em Capilares

Do ponto de vista da mecânica dos fluidos clássica, o escoamento de um fluido polimérico no estado fundido em um tubo capilar é bastante complexo quando comparado ao de fluidos simples (newtonianos). Isto é devido principalmente aos efeitos de entrada e saída provocados pelos efeitos viscoelásticos característicos deste tipo de material. São três as regiões de escoamento através de um capilar: região de entrada, região viscosimétrica na qual o perfil de velocidade está completamente desenvolvido (regime laminar) e é caracterizado pelo gradiente constante de pressão associado ao relaxamento das tensões elásticas e a região de saída, como mostrado na FIG. 8 (COURY, 1979).



**FIGURA 8** - Regiões de escoamento, entrada(E), viscosimétrica e de saída(S) em um tubo capilar de comprimento L e diâmetro D.

Nas análises de fluxo de um capilar, assume-se como verdadeiras hipóteses, tais como ( BRYDSON, 1970) :

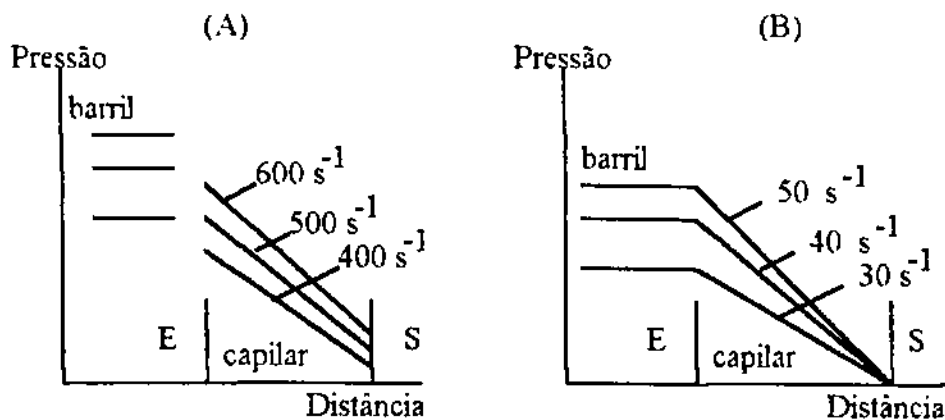
-o não deslizamento do fluxo na parede do capilar ;

- o perfil de velocidade é constante ao longo do capilar (fluxo laminar);
- o escoamento é isotérmico ;
- o fluido é incompressível ;
- o fluido é independente do tempo ,  $\gamma^o = f(\tau)$  .

Algumas destas hipóteses são bem próximas da realidade, outras nem tanto. Portanto, quando forem obtidas às curvas de fluxo, devem ser feitas correções no sentido de reduzir possíveis erros introduzidos pela aceitação, como verdadeiras, de tais hipóteses.

No caso da ocorrência de deslizamento na parede as curvas de fluxo podem ser alteradas significativamente. Via de regra, se não houver deslizamento, as curvas de fluxo obtidas variando-se a geometria do capilar devem se superpor. A existência do deslizamento na parede pode ser verificado (BRYDSON, 1970), (COGSWELL, 1981), usando-se capilares com raios diferentes mas de mesma razão  $L / R$ , e plotando-se a taxa de cisalhamento aparente na parede do capilar contra o inverso do raio à temperatura constante. O resultado obtido será uma reta que, sendo horizontal, indicará não ter ocorrido deslizamento na parede, caso contrário, a sua velocidade será numericamente igual a quatro vezes o valor do coeficiente angular dessa reta. Para o propósito geral deste trabalho é suficiente assumir o não escorregamento na parede do capilar.

Quanto ao perfil de velocidade, assume-se que o mesmo se encontra totalmente desenvolvido já na entrada do capilar, permanecendo constante até a sua saída. Então espera-se que a queda de pressão ao longo do capilar seja linear e que a pressão na saída seja igual a atmosférica. Porém, isso só é verificado para fluidos de baixo peso molecular, cujo comportamento é dito newtoniano, [como por exemplo o do fluido Indopol H - 1900] (HAN et al., 1970). Porém, para compostos de alto peso molecular como é o caso dos polímeros, ocorrem desvios principalmente nas extremidades do capilar (WHITE,1990), (DEALY,1982), (HAN, 1976). Na entrada do capilar ocorre uma brusca queda de pressão, maior que o gradiente de pressão ao longo do capilar, e na saída a pressão é maior que a atmosférica. A FIG.9 mostra estas diferenças.



**FIGURA 9** - Evolução da pressão do barril até a extremidade do capilar para um polímero fundido (A) e para um fluido newtoniano (B) em várias taxas de cisalhamento. Fonte: SOUSA (1989).

Devido à ocorrência dessa diferença de comportamento são necessárias correções nas extremidades denominadas de correções de entrada e saída. Estes comportamentos típicos dos fluidos não-newtonianos podem ser atribuídos à diversas razões. No caso do efeito de entrada, acredita-se ser ele causado principalmente pela combinação dos seguintes fatores (BRYDSON, 1970; DEALY, 1982 ; WHITE, 1990) :

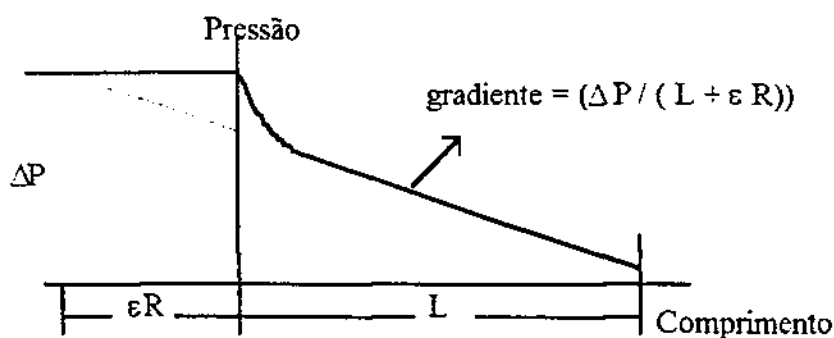
i) à dissipação da energia viscosa devido à convergência do fluxo e ao estabelecimento de um perfil de velocidade na região de entrada do capilar ;

ii) ao armazenamento de energia elástica por parte das moléculas quando passam de uma região de baixa tensão, no barril, para uma região de alta tensão no capilar.

Parte dessa energia será recuperada na saída do capilar devido à natureza parcialmente elástica do polímero e será responsável pelas manifestações elásticas do fundido.

O primeiro fator (i) é comum a todos os fluidos viscosos, inclusive aos poliméricos; já o segundo fator (ii) é responsável em cerca de 95 % pelo efeito de entrada. Existem alguns métodos de corrigir as curvas de fluxo levando-se em conta este efeito; dentre eles podemos citar o método de Couette-Hagenbach (SOUSA, 1989) e o de Bagley

(WHITE, 1990; HAN, 1976 ; BAGLEY, 1957). O método de Couette-Hagenbach é um método diferencial no qual as curvas de fluxo são obtidas para dois capilares de mesmo raio  $R$ , porém de comprimentos diferentes, nos quais existirão quedas de pressão diferentes. Esse método tem ao seu favor a simplicidade e, contra, o fato de que a correção efetuada é a correção total de extremidade (correção de entrada - correção de saída) não sendo possível avaliar a magnitude de cada uma delas e nem a sua proporção da correção total. Isto faz com que este método seja menos aplicado. Já o método de Bagley é mais utilizado para se corrigir o efeito de entrada. O autor reputa esta correção como importante quando se deseja transportar dados de fluxo de laboratório para a escala de trabalho. Diversos artigos de reologia de polímeros carregados ou não utilizando capilares, aplicaram o método de correção de Bagley (HAN,1976; GOEL,1980; NANGUNERI et al., 1987; FUJYAMA, 1991; GUPTA et al.,1992; IZU et al., 1993). Este método de correção consiste em calcular um comprimento adicional fictício do capilar, expresso em múltiplos de seu raio, de tal forma que a queda de pressão possa ser considerada linear ao longo desse comprimento ampliado ( $dP/dz = \text{constante}$ ) conforme esquema da FIG. 10, abaixo.



**FIGURA 10** - Correção de extremidade segundo Bagley.

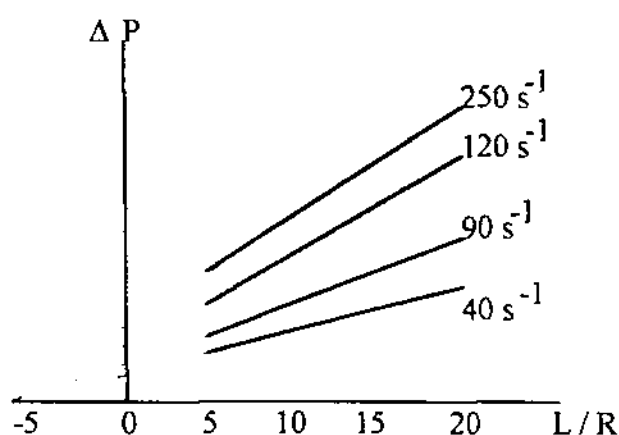
O comprimento efetivo do capilar é dado por  $L_e = L + \epsilon R$ , onde  $\epsilon$  é um fator de multiplicação normalmente denominado de fator de correção de Bagley. Portanto, a tensão de cisalhamento aparente na parede do capilar, seria expressa por :

$$\tau_w = \Delta P R / 2(L + \epsilon R) \quad (38)$$

Para obtenção de  $\epsilon$ , são determinadas as curvas de fluxo para vários capilares (no mínimo quatro) de mesmo raio mas de comprimentos diferentes que permitam obter valores da queda de pressão  $\Delta P$  e plotar um gráfico contra a razão  $L / R$  em determinada taxa de cisalhamento. Rearranjando a EQ. 38, tem-se :

$$\Delta P = 2\tau_w [ ( L/R ) + \epsilon ] \quad (39)$$

Se  $\Delta P = 0$ , implica que  $\epsilon = - L / R$ , ou seja,  $\epsilon$  será o intercepto negativo no eixo das abscissas, como mostra a FIG. 11 .



**FIGURA 11-** Determinação do fator correção de Bagley em várias taxas de cisalhamento.

O valor de  $\epsilon$  aumenta com a taxa de cisalhamento independente de  $L / R$  e varia de polímero para polímero (HAN ,1976). De um modo geral, este efeito pode ser minimizado com o uso de capilares de alta razão  $L / D$ .

No presente trabalho, devido à dificuldades laboratoriais utilizou-se apenas um capilar de razão  $L / D = 40$ , e não se fez nenhuma correção dos efeitos de extremidades. Porém, sabe-se (SOUSA, 1989) que a diferença entre valores corrigidos e não corrigidos para capilares longos, razão  $L / D > 60$ , pode ser inferior a 5 % e que, para polímeros

altamente carregados, onde a presença de carga reduz sensivelmente as manifestações elásticas do fundido, os efeitos de extremidades podem ser desprezados na maioria dos casos.

Outras hipóteses assumidas na análise de fluxo, e de difícil verificação na prática, é a condição de fluxo isotérmico e incompressível. Em altas taxas de cisalhamento a geração de calor é alta no fundido, devido o atrito interno, aumentando a sua temperatura e reduzindo a sua viscosidade. Observa-se geralmente erros na região final da curva de fluxo onde são altas as taxas de cisalhamento (WHITE, 1990). Por outro lado, a condição de que o fluido é incompressível também não é verificada, havendo uma diferença entre a taxa de descida do pistão e a taxa de saída do fundido na outra extremidade do capilar, gerando uma descompressão, que é mais acentuada na saída do capilar. Normalmente se assume que estes dois efeitos se anulam, isto é, são tão mais próximos da realidade quanto menor a relação  $L/R$  e a pressão hidrostática (COGSWELL, 1981). Deve-se lembrar ainda, que a viscosidade depende da distância entre partículas ou moléculas e quando a pressão é aumentada esta distância decresce aumentando a viscosidade (BRYDSON, 1970). Polímeros fundidos são altamente compressíveis: tipicamente pressões de  $10^8 \text{ N/m}^2$  (1000 atm) provocam um aumento de 10 % na sua densidade e isto é mais pronunciado em altas taxas de cisalhamento (COGSWELL, 1981).



## **CAPÍTULO III**

### **3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA ESPECÍFICA**

#### **3.1. Comportamento Reológico de Termoplásticos**

O conhecimento das relações existentes entre a estrutura molecular de polímeros puros e aditivados com as propriedades reológicas do sistema é de extrema importância do ponto de vista de preparação e processamento de polímeros. A processabilidade destes materiais e o comportamento mecânico são modificados não só quando se altera a sua estrutura macromolecular ou se incorpora aditivos, mas também quando se variam as condições de processamento. Abaixo mostra-se um esquema da interrelação existente entre esses parâmetros (HAN, 1976; FUJIYAMA, 1986).

#### **EQUIPAMENTOS DE PROCESSOS**

( equipamentos de mistura, matriz , molde , etc. )



**PROPRIEDADES DE FLUXO**  
( viscosidade, elasticidade )



**CONDIÇÕES DE PROCESSAMENTO**  
( temperatura, vazão, pressão, tensão  
e taxa de cisalhamento )



**PARÂMETROS MOLECULAR e ADITIVOS**  
( peso molecular, DPM\*, ramificações);(cargas,lubrificantes,etc.)



**PROP. MECÂNICAS**  
( tração, impacto, etc.)

\*DPM - Distribuição de peso molecular

HAN et al. (1971). investigaram a influência da distribuição do peso molecular (DPM) e das ramificações nas propriedades viscosas e elásticas de três amostras de polietileno de alta e baixa densidade no estado fundido, utilizando um reômetro capilar. O estudo mostrou que amostras contendo cadeias poliméricas com ramificações longas, são muito mais elásticas e menos viscosas do que amostras com pouca ou nenhuma ramificação, e que uma DPM larga também leva a uma maior elasticidade e uma menor viscosidade. Isto foi atribuído a um maior grau de emaranhamento que ocorre nas cadeias dos polímeros com DPM larga. Estes fenômenos também foram confirmados para o polipropileno por ADAMES et al. (1968). Neste trabalho, verificou-se que todas as amostras seguem o modelo da potência para o escoamento dentro da faixa de cisalhamento estudada (100-800  $s^{-1}$ ). Trabalho similar foi desenvolvido por JACOVIC et al. (1979), com polietileno ramificado e polietileno linear, sendo que utilizou-se um reogoniômetro de Weissenberg (tipo cone e prato) com taxas de cisalhamento que variavam entre 0,0017 a 1,7  $s^{-1}$  e um reômetro capilar com taxas entre 0,2 a 578  $s^{-1}$ . Concluiu-se que a viscosidade em função da taxa de cisalhamento do polietileno ramificado decresceu mais rapidamente do que a do polietileno linear, fato atribuído ao desemaranhamento molecular, e que com o aumento da concentração de ramificações, aumenta-se a viscosidade à baixas taxas de cisalhamento.

HAN et al. (1983a , 1983b), utilizaram também em seus trabalhos o reogoniômetro de Weissenberg e o reômetro capilar para caracterizar reologicamente diversos termoplásticos (polietileno de alta e baixa densidade, polipropileno, poliestireno, polimetacrilato de metila, náilon, etc.), onde foram confirmados os fenômenos mencionados anteriormente para as poliolefinas. Neste trabalho, mostrou-se que o reômetro rotacional de Weissenberg é limitado à baixas taxas de cisalhamento devido à instabilidade de fluxo que ocorre em taxas de cisalhamento superiores a 10  $s^{-1}$ , e que, no entanto, este equipamento permite evidenciar, em baixas taxas de cisalhamento o comportamento newtoniano de alguns termoplásticos através da formação do primeiro platô newtoniano.

A adição de lubrificantes e agentes de acoplamento tipo silano e titanato no comportamento reológico de polipropileno foi investigado por HAN et al. (1984) que

avaliaram o comportamento reológico e a processabilidade em baixas taxas de cisalhamento ( $0,1-2\text{ s}^{-1}$ ). O estudo mostrou que a viscosidade decresce com aumento da concentração dos agentes de acoplamento e com a concentração de lubrificantes. Os agentes de acoplamento, neste caso, atuaram também como lubrificantes, aumentando o espaçamento intermolecular e consequentemente reduzindo a viscosidade.

TAKAHASHI et al. (1985), fizeram um estudo do comportamento reológico de diversos termoplásticos (polipropileno, polietileno de alta densidade, copolímero de estireno-acrilonitrila, poliestireno, policarbonato, e náilon 6,6) submetendo-os à altíssimas taxas de cisalhamento ( $10^4$  a  $10^7\text{ s}^{-1}$ ) utilizando um reômetro capilar. Observaram então, através das curvas de fluxo, o surgimento de três regiões distintas: uma primeira região não-newtoniana, onde a viscosidade depende do grau de emaranhamento das cadeias; uma segunda região newtoniana ou região de transição, onde a viscosidade depende da fricção da alta orientação das moléculas no qual todos os emaranhamentos desaparecem e ocorrem cisões moleculares à uma taxa de cisalhamento crítica; e uma segunda região não-newtoniana, onde a viscosidade depende principalmente da cisão das cadeias do polímero. A configuração das curvas de fluxo são dependentes do grau de ramificações das cadeias.

HOU et al. (1995), investigaram o comportamento reológico de três tipos de poli(sulfeto de fenileno) - PPS com os seguintes índices de fluidez (IF) 41, 140, 550 g/10min. A caracterização reológica foi feita num reômetro capilar com matriz capilar de razão  $L/D = 40$  em quatro temperaturas 300, 310, 320 e 330°C. Os resultados mostraram que todos apresentaram um comportamento pseudoplástico quando submetidos em taxas de cisalhamento entre  $100-10000\text{ s}^{-1}$ . No entanto, verificou-se que a viscosidade aparente do PPS com IF = 41 é mais sensível ao cisalhamento do que a temperatura enquanto que, os outros tipos de PPS são mais sensíveis a temperatura do que ao cisalhamento.

### 3.2. Comportamento Reológico de Termoplásticos Carregados

Denominam-se compósitos aos materiais que são fruto da combinação de dois ou mais componentes, no qual um componente existe numa fase dispersa em outro componente que forma uma fase contínua, formando uma estrutura bifásica (HAN, 1976). A fase contínua (componente matricial), no estudo de polímeros, pode ser uma resina termoplástica (poliolefinas, policloreto de vinila, poliestireno, poliamidas alifáticas, policarbonato, etc.), termofixa (resinas epoxídica, fenólica, poliéster insaturado, etc.) ou elastomérica (borracha natural, polibutadieno, poliisopreno, copolímeros butadieno-estireno, etc.). A fase dispersa (componente estrutural), pode ser um material orgânico ou inorgânico (metálico ou cerâmico), de forma regular ou irregular, fibroso (tecido ou não tecido) ou pulverulento, com fragmentos achatados (como plaquetas ou flocos) ou como fibras muito curtas (MANO, 1991; HAJE JR., 1989). O componente estrutural pode atuar como carga reforçante, quando modifica determinadas propriedades mecânicas da matriz polimérica, ou não reforçante, atuando apenas como extensor visando a redução de custos, sem que haja melhorias significativas nas propriedades mecânicas do sistema.

Os compósitos formados por polímeros termoplástico e cargas inorgânicas nas formas particulada e fibrosa, tiveram aplicações práticas a partir da década de 70, principalmente, por causa da crise do petróleo nos anos 60 e 70 que elevaram o custo das resinas plásticas, já que estas são produzidas por derivados de petróleo (RABELLO, 1989). Inicialmente as cargas eram incorporadas com a finalidade de compensar o aumento crescente dos custos das resinas virgens e não com fim reforçante (ROSSI, 1991). A conscientização de que cargas inorgânicas poderiam ter efeito reforçante fez com que diversos estudos fossem iniciados nesta área. Nas últimas décadas, a ciência progrediu no conhecimento dos mecanismos de reforço, sobretudo na funcionalização das cargas minerais de modo que pudessem atuar como elemento de reforço (TROTIGNON, 1993). Muitos trabalhos têm sido desenvolvidos considerando a adesão que ocorre na interface entre a carga e o polímero verificando principalmente o efeito da adesão sobre as propriedades

mecânicas (THEOCARIS,1984; INOUE & KOHAMA,1975; AVELLA et al. ,1987; MANRICH et al., 1988; RABELLO,1989; LARANJEIRA, 1992). Por outro lado, sabe-se que a adição de cargas inorgânicas alteram não somente as propriedades mecânicas dos polímeros mas também as propriedades reológicas (viscosas e elásticas) no estado fundido.

A influência da adição de cargas nas propriedades reológicas de sistemas poliméricos têm sido estudada por diversos pesquisadores: HAN (1974), investigou as propriedades viscosas e elásticas do polipropileno carregado com carbonato de cálcio, utilizando um reômetro capilar com matriz tipo fita (slit die). O estudo mostrou que em todas as concentrações utilizadas, o modelo da potência foi aplicado e que a viscosidade aumentou e a elasticidade decresceu com o aumento da concentração de carbonato de cálcio. A carga provocou aumento na rigidez do sistema devido ao impedimento do movimento das cadeias poliméricas, o que reduziu a influência da tensão aplicada e este fenômeno foi reduzido quando se elevou a temperatura. O autor observou que a adição de cargas altera completamente as condições de processamento, pois aumenta a queda de pressão através da matriz, devido o aumento da viscosidade, enquanto diminui o inchamento do extrudado, indicando um decréscimo na elasticidade do fundido. O decréscimo da elasticidade elevou a taxa de cisalhamento crítica a partir da qual ocorre fratura do fundido.

Utilizando este mesmo sistema, HAN et al. (1978) estudaram o efeito do agente de acoplamento tipo titanato, nas suas propriedades reológicas. O estudo mostrou que a adição do agente de acoplamento reduziu a viscosidade do sistema para as condições investigadas o que foi atribuído a um efeito plastificante do agente na interface das partículas com as cadeias do polipropileno.

COURY (1979), avaliou as propriedades viscosas do fundido de polietileno carregado com diatomita, utilizando um reômetro capilar. Neste estudo buscou-se avaliar a influência da relação L/D do capilar e da concentração de diatomita, no escoamento dos compósitos à 180 °C. Os resultados mostraram que todos compósitos possuem um comportamento viscoso que pode ser representado pelo modelo da potência de Ostwald-de-Walle e que a relação L/D do capilar não apresentou influência sensível na determinação dos parâmetros de escoamento, dentro da faixa de cisalhamento estudada.

GOEL (1980) utilizando um reômetro capilar, verificou o efeito do oligômero poli(óxido de polipropileno) nas propriedades reológicas (viscosas e elásticas) de um sistema polipropileno/talco com 40% de talco em várias temperaturas. O trabalho mostrou que a presença e concentração de talco não afetou a viscosidade do polipropileno, mas decresceu a elasticidade do sistema. Por outro lado, a adição do oligômero provocou decréscimo na viscosidade e na elasticidade do sistema até uma concentração de 3% em peso. O autor concluiu que o oligômero possivelmente reduziu a intensidade das interações polímero-polímero aumentando o movimento dos segmentos moleculares. O fenômeno surgido quando da redução da elasticidade do sistema com a concentração de até 3% do oligômero e com o talco, permaneceu inexplicado. Esperava-se um aumento na elasticidade e na viscosidade e não um decréscimo. CHAPMAN et al. (1970), observaram o mesmo comportamento do polipropileno com talco, no que se refere à não influência do talco na viscosidade do polipropileno em taxas acima de  $1 \text{ s}^{-1}$ . Por outro lado, em taxas decrescentes abaixo de  $1 \text{ s}^{-1}$ , a viscosidade aumentou, indicando uma surpreendente mudança com a formação de uma rede estrutural, resultado da aglomeração de partículas de talco devido à interações polares nas suas superfícies. Segundo estes autores a forma das partículas de talco (plaquetas), favoreceu a formação dos aglomerados. Os autores concluíram que o efeito da rede estrutural na viscosidade aparente, depende do equilíbrio dinâmico entre a quebra e a reformação de aglomerados de partículas de talco e que, em taxas de cisalhamento maiores que  $1 \text{ s}^{-1}$ , destroem-se estas estruturas e o efeito da concentração de talco na viscosidade é negligenciado.

Em baixas taxas de cisalhamento, menores que  $1 \text{ s}^{-1}$ , HAN (1976) observou num sistema poli(isobutileno) / negro de fumo, o surgimento de uma tensão residual que aumenta com o aumento da concentração de carga. Observou que o fluido não escoou em tensões inferiores à tensão residual, ou seja, até uma taxa de cisalhamento crítica não houve destruição da rede estrutural de partículas.

Outros trabalhos foram publicados tratando do surgimento da tensão residual em compósitos à baixas taxas de cisalhamento: KITAOKA et al. (1978), observaram este

fenômeno no sistema polipropileno e poliestireno com micro-esferas de vidro: BIGG (1982). no sistema polietileno com partículas de aço inoxidável: SUETSUGU et al. (1983) no sistema poliestireno com carbonato de cálcio, em função do tamanho de partículas, onde observaram que, diminuindo o tamanho de partícula e aumentando a concentração de carga, aumenta o valor da tensão residual.. Isto foi atribuído à uma maior área superficial e conseqüentemente maior interação entre partículas, favorecendo a formação da rede estrutural.

BIGG (1983) estudou, no sistema poliestireno com óxido de alumínio, o efeito de tratamentos superficiais na carga, não com agentes de acoplamento mas com lubrificantes.

O tratamento mostrou que ocorre uma desaglomeração das partículas resultando numa redução da viscosidade e da tensão residual.

Alguns trabalhos foram desenvolvidos em compósitos carregados com cargas fibrosas: CROWSON & FOLKES (1980), estudaram o efeito da concentração e comprimento de fibras de vidro em diversas temperaturas nas propriedades reológicas (viscosas e elásticas) do polipropileno e do náilon. Em baixas taxas de cisalhamento a viscosidade aumentou apreciavelmente com o comprimento e a concentração de fibra mas, em altas taxas de cisalhamento, o efeito foi menos pronunciado. Isto foi explicado em termos de mudanças de orientação com a taxa de cisalhamento estudada. A viscosidade decresceu significativamente com o aumento da temperatura tanto para o material sem carga quanto para o carregado. O inchamento do extrudado diminuiu com o aumento da temperatura e concentração de carga e aumentou com a taxa de cisalhamento.

NANGUNERI et al. (1987), observaram os mesmos efeitos no sistema polipropileno com fibras de vidro à diferentes temperaturas. O estudo mostrou o comportamento não-newtoniano no espectro das taxas de cisalhamento estudada. Com o aumento da temperatura, o decréscimo da viscosidade é mais significativo em baixas taxas de cisalhamento do que em altas taxas, onde ocorre maior cisalhamento, maior orientação das fibras e um aumento da mobilidade molecular e do volume livre.

CHIU et al (1986), verificaram também no mesmo sistema, em baixas taxa de cisalhamento (menor que  $1 \text{ s}^{-1}$ ), a formação do platô newtoniano, onde a viscosidade se mantém constante com a taxa de cisalhamento.

Recentemente, BASU et al. (1992) publicaram um artigo onde foram estudadas as propriedades reológicas do sistema polipropileno isotático com fibras de juta e de vidro, através de um reômetro capilar em várias temperaturas. As observações mostraram que dentro da faixa de cisalhamento estudada, todas as composições seguem o modelo da potência, apresentando características pseudoplásticas. Em todos os casos a viscosidade aumentou com a concentração de fibras e diminuiu com o aumento da taxa de cisalhamento, mas, em baixas taxas o comportamento observado foi oposto. Outra observação importante é que o índice da potência decresceu com o aumento da concentração de fibras e com a temperatura, apresentando um caráter pseudoplástico. VAXMAN et al. (1989a, 1989 b) observaram que o valor do índice da potência é um importante parâmetro para controlar o perfil de velocidade e que afeta significativamente a orientação das fibras, pois quanto menor o valor deste índice mais achatado o perfil de velocidade.

Outras cargas foram adicionadas aos polímeros termoplásticos comerciais: SAINI et al. (1986) estudaram o efeito da alta concentração de partículas de ferrita em várias matrizes (copolímero de estireno-isopreno-estireno, polietileno e termoplástico poliuretano). O trabalho mostrou que o copolímero apresentou comportamento newtoniano em baixas taxas de cisalhamento, devido à formação de aglomerados provocada pela interação de partículas. A tendência à formação de aglomerados é mais pronunciada em materiais que possuem baixa viscosidade, neste caso o copolímero. Outro fator observado é que em altas taxas de cisalhamento, os aglomerados são destruídos e a resistência ao fluxo passa a ser dominada, principalmente, pelos efeitos da afinidade entre a matriz e a carga. Portanto, o termoplástico poliuretânico, devido à sua alta polaridade, possui mais afinidade com a carga do que o copolímero e este, por sua vez, possui mais afinidade do que o polietileno que é apolar.



MAITI & MAHAPATRO (1988), assim como os autores anteriores, visando avaliar a aplicação potencial de compósitos carregados com cargas metálicas, para a utilização em materiais condutores elétricos e térmicos, utilizaram o polipropileno carregado com pó de níquel e caracterizaram-no reologicamente em diversas temperaturas, usando um reômetro capilar. Com o aumento da concentração de pó de níquel, a viscosidade do sistema aumentou até uma concentração de 15% em peso, sendo este aumento mais pronunciado em baixas taxas de cisalhamento. Acima da concentração de 15%, a viscosidade diminuiu devido ao aumento da condutividade térmica do compósito o que facilitou o fluxo dos sistemas.

MAITI & HASSAN (1989) estudaram o comportamento reológico do sistema polipropileno carregado com pó de madeira, utilizando também um reômetro capilar em várias temperaturas. Os resultados mostraram que o comportamento de fluxo dos compósitos seguem o modelo da potência dentro da faixa de cisalhamento estudada. A viscosidade decresceu com o aumento da temperatura e taxa de cisalhamento e aumentou com o aumento da concentração de pó de madeira.

SOUSA (1989) estudou as propriedades de fluxo dos compósitos de polipropileno e polietileno de alta densidade com talco e carbonato de cálcio natural e precipitado. As propriedades reológicas foram investigadas por reometria capilar. A influência do teor de carga e das características granulométricas da carga (distribuição de tamanho das partículas) nas propriedades reológicas foram avaliadas. O estudo mostrou que o aumento da concentração de carga provocou significativos aumentos de viscosidade, exceto nas composições de talco onde esse aumento não foi proporcional ao volume de carga incorporada, provavelmente porque ocorreu delaminação, reduzindo o tamanho das partículas de talco. O aumento na viscosidade dos compósitos é mais significativo em baixas taxas de cisalhamento, onde as interações matriz-partícula e partícula-partícula são responsáveis pelo surgimento de uma rede tridimensional que dá origem ao chamado "efeito de viscosidade estrutural". Com o aumento da taxa de cisalhamento, essa estrutura é destruída e as partículas tendem a se orientar na direção do fluxo de modo a minimizar a dissipação de energia viscosa.

LI & MASUDA (1990) verificaram o efeito da dispersão de partículas nas propriedades viscoelásticas no estado fundido de polipropileno carregado com carbonato de cálcio. A dispersão de partículas está relacionada com muitos fatores, como as características da carga (tipo, forma, superfície e tamanho), concentração de partícula, interação partícula-matriz e história reológica. Neste trabalho, os autores utilizaram um reômetro (cone e prato) onde mediu-se as propriedades viscoelásticas dinâmicas e em fluxo cisalhante. Os sistemas com partículas maiores exibiram relativa estabilidade nas propriedades viscoelásticas, enquanto que os com partículas menores formaram uma estrutura de aglomerados. Este efeito de formação de aglomerados foi mais pronunciado em altas temperaturas e baixas frequência e amplitude. Por outro lado, os aglomerados foram reduzidos com o aumento da tensão produzida pelo fluxo cisalhante.

MELO et al. (1994) investigaram através de um estudo preliminar do sistema utilizado nesta dissertação, as propriedades reológicas (viscosa) do compósito polipropileno carregado com atapulgita à temperatura de 200 °C, com concentrações de 5, 10 e 15% em peso de atapulgita. Utilizou-se um reômetro de torque acoplado com matriz capilar de razão  $LD = 20$ . O estudo mostrou que os sistemas estudados seguem o modelo da potência, dentro da faixa de cisalhamento estudada. Os sistemas apresentaram um caráter pseudoplástico, onde a pseudoplasticidade foi significativamente influenciada pela concentração de atapulgita.

Considerando o sistema polipropileno/atapulgita estudado por RABELLO (1989), LARANJEIRA (1991) e RAMOS (1994) que apresentaram significativos resultados quanto às propriedades mecânicas e térmicas demonstrando potencialidade como material estrutural de engenharia, e considerando o estudo reológico preliminar feito por MELO et al. (1994) o presente trabalho propõe avaliar as propriedades reológicas deste sistema variando à concentração de atapulgita (5 - 25 % em peso) nas temperaturas de 180, 200 e 220 °C através da técnica de reometria capilar, na faixa de cisalhamento de 11,64 a 2327,12  $s^{-1}$ .

## *CAPÍTULO IV*

### **4. MATERIAIS E MÉTODOS**

#### **4.1 - Introdução**

O trabalho experimental foi desenvolvido no laboratório do Departamento de Engenharia de Materiais-DEMa, da Universidade Federal da Paraíba-UFPe e no laboratório de Reologia de Polímeros do Departamento de Engenharia de Materiais-DEMa da Universidade Federal de São Carlos-UFSCar. No DEMa UFPb, realizou-se a preparação dos compósitos polipropileno-ataulgita nas concentrações de 5, 10, 15, 20 e 25 % em peso de atapulgita. No DEMa UFSCar, foi feita a caracterização reológica, através de reometria capilar para todos os compósitos polipropileno-ataulgita e para o polipropileno puro, nas temperaturas de 180, 200 e 220 °C.

A metodologia de preparação e caracterização dos compósitos, foi realizada conforme o fluxograma apresentado na FIG.12.

#### **4.2 - Materiais**

##### **4.2.1 - Material Polimérico (Matriz)**

O polímero usado neste estudo foi o polipropileno isotático em pó que possui estrutura molecular indicada na FIG. 13, fabricado pela Polibrasil S/A Ind. e Com. (Camaçari-Ba), com código HF-36, e apresentando índice de fluidez de 10 g/10min.

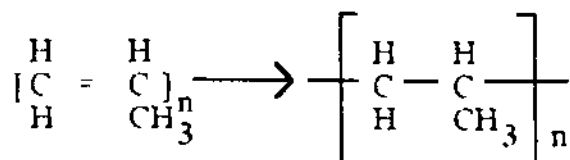


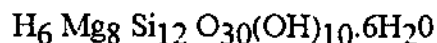
FIGURA 13 - Estrutura molecular do polipropileno isotático.

#### 4.2.2 - Estabilizante Térmico

A fim de evitar a degradação da matriz (PP HF-36), adicionou-se (2 PCR - partes por cem de resina) uma mistura composta de um antioxidante primário, pertencente à classe dos fenóis estericamente bloqueados e um antioxidante secundário, pertencente à classe dos fosfitos, na proporção de 1 : 2, fornecido pela Polibrasil S/A Indústria e Comércio, Camaçari - Ba.

#### 4.2.3 - Material de Enchimento (Componente Estrutural)

A carga mineral utilizada neste trabalho foi a atapulgita, um argilomineral pertencente ao grupo das hormitas (sepiolita, paligorsquita e atapulgita), consistindo de cadeias duplas de sílica ocorrendo paralelamente ao eixo "c", com cadeias unidas por oxigênio em pontos longitudinais. Apresentam textura fibrosa com algumas micra de comprimento e espessura de 50 a 100 angstroms. Geralmente se interconectam formando aglomerados (GRIM, 1968). A fórmula geral é a seguinte:



A carga mineral atapulgita utilizada neste trabalho proveniente de Nova Guadalupe - PI, foi fornecida pela União Brasileira de Mineração (Campina Grande - PB).

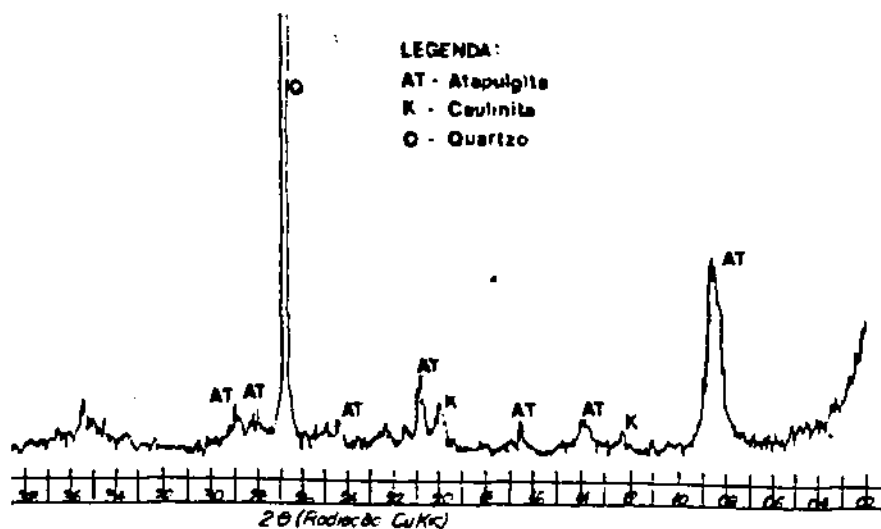
#### 4.2.3.1- Características da Carga Atapulgita

Através da técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão, observa-se na fotomicrografia apresentada na FIG.14 partículas de atapulgita. Verifica-se um padrão morfológico essencialmente fibroso com as fibras tendendo a formar aglomerados, considerado típico do argilomineral atapulgita. A fotomicrografia mostra também traços de partículas lamelares de perfis hexagonais, tratando-se provavelmente de caulinita, de acordo com afirmações de RABELLO(1989). Na FIG. 15 apresenta o difratograma obtido com o material empregado. Conforme as reflexões basais apresentadas, verifica-se as presenças de atapulgita, caulinita e quartzo.



**FIGURA 14** - Microscopia eletrônica de transmissão da atapulgita empregada.

Aumento: 26000 X



**FIGURA 15** - Difratoograma de raios - X da argila atapulgitica

Segundo LARANJEIRA (1992) através da análise termogravimétrica da atapulgita, observa-se perdas de massa da carga na faixa entre 100 e 670°C, como consequência da decomposição da mesma. Em 670°C, restou um resíduo com cerca de 77% de massa inicial. As perdas de massa são atribuídas aos seguintes componentes :

- água de umidade adsorvida nos poros (100 - 110°C)
- água de arestas da estrutura molecular (~ 220°C)
- perda de hidroxilas da estrutura (~ 490°C)
- volatilização de carbonatos (~ 650°C)

Estes resultados estão de acordo com a análise química, na qual a atapulgita apresentou uma perda ao fogo de 22%, conforme apresentado na TAB. 1 (LARANJEIRA, 1992).

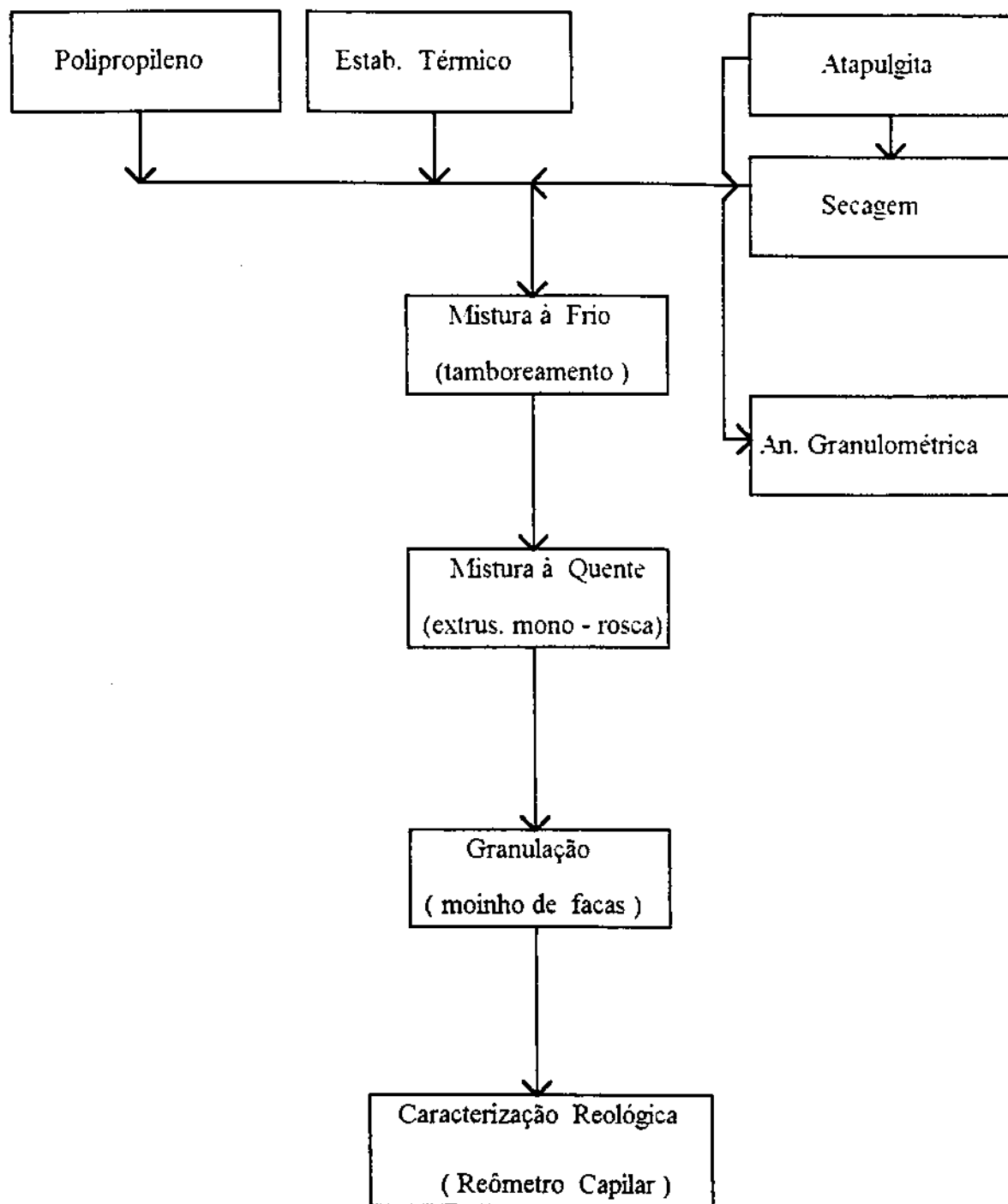
**TABELA 1** - Análise Química da Atapulgita

Componente	Teor (%)
PR (Perda ao rubro)	22,00
RI (Resíduos Insolúveis)	0,76
SiO <sub>2</sub>	45,02
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,88
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,07
CaO	4,15
MgO	9,38
Na <sub>2</sub> O	0,05
K <sub>2</sub> O	--

#### 4.3 - Equipamentos

Para o preparo dos compósitos e obtenção das propriedades reológicas foram utilizadas os seguintes equipamentos:

1. Balança de precisão, modelo Sartorius 2462, fabricado por Sartorius GMBH, Alemanha. Precisão de 0,1 mg.
2. Balança Universal, capacidade 5 Kg, fabricada pela Vulcão S/A Ind. Metalúrgica e Plásticos S/A.
3. Estufa, fabricada pela Ind. Fornitec Ltda.
4. Misturador, No. 5, marca Chiarotti (Tamboreamento)
5. Extrusora mono-rosca, razão L/D =25, com D = 19 mm, fabricada pela Haake Buchler Instruments, Inc.
6. Granulador (moinho de facas), fabricado pela Ind. Ivel Ltda.
7. Reômetro Capilar, modelo 3211, marca Instron, com capilar de razão L/D = 40, com D = 1,27635 mm).



**FIGURA 12** - Fluxograma da preparação e caracterização reológica de compósitos de polipropileno com atapulgita.



## 4.4 - Métodos

### 4.4.1 - Análise Granulométrica da Atapulgita

A análise granulométrica foi realizada no Laboratório de Solos I do Departamento de Engenharia Civil - UFPb, segundo norma (ABNT-NBR-7181, 1984).

### 4.4.2 - Preparação dos Compósitos

Inicialmente a carga mineral foi seca por 24 Hs a 110 °C em estufa.

Os componentes polipropileno, estabilizante térmico (2 PCR) e a carga, todos em pó, foram pré-misturados a frio por tamboreamento durante 45 minutos.

Esta primeira mistura foi levada à uma extrusora mono-rosca de razão L D = 25, para uma segunda mistura intensiva à quente, com um perfil de temperatura de 165°C na zona de alimentação; 185°C na zona de compressão; 195°C na zona de dosagem; 195°C no cabeçote e 200 °C na matriz à 70 rpm.

Os compósitos extrudados, após resfriados naturalmente até a temperatura ambiente, foram levados a um moinho de facas e moídos em partículas pequenas, aproximadamente de 2-3 mm de comprimento.

Todo este procedimento foi feito para cada concentração de carga e também foi efetuado com o polímero puro estabilizado, para se avaliar o mesmo efeito de história térmica e cisalhamento sobre as propriedades viscosas do mesmo.

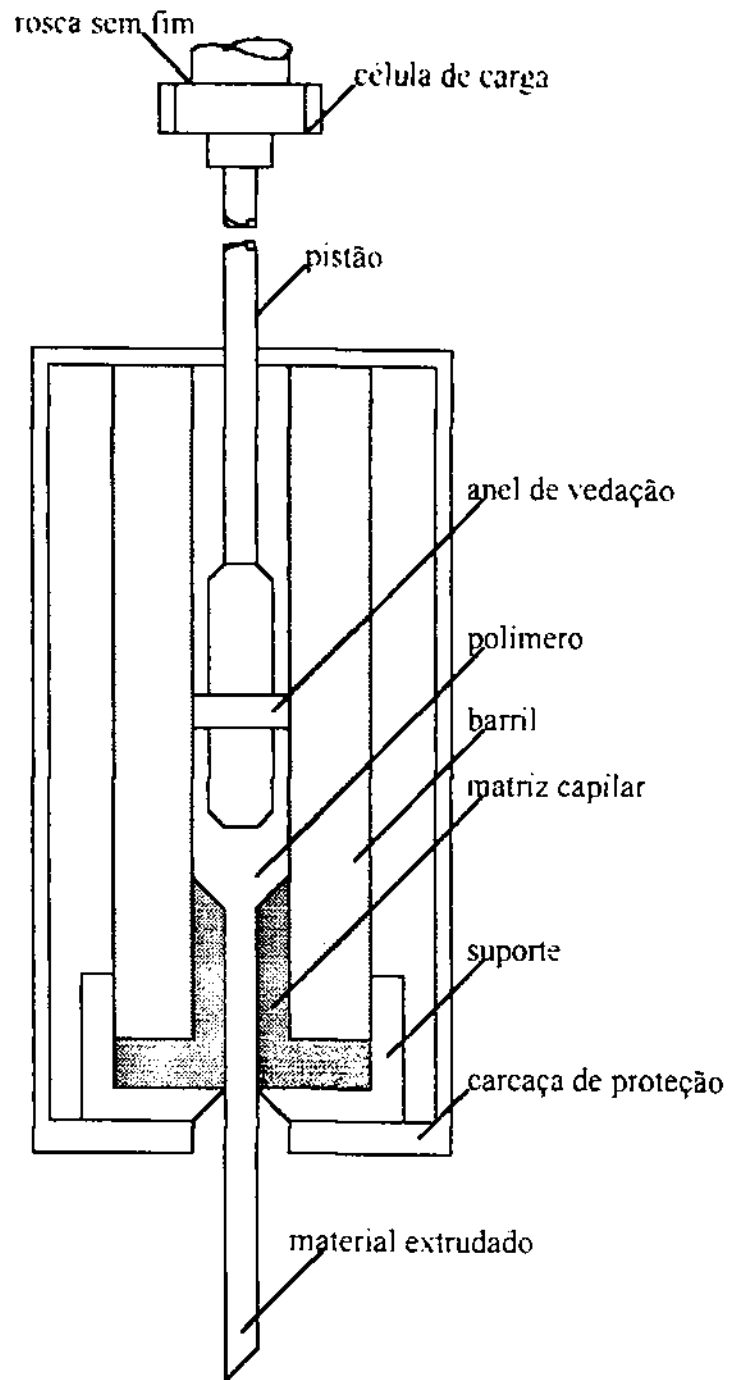
#### 4.4.3 - Medição das Propriedades Reológicas

As propriedades reológicas foram medidas num Reômetro Capilar Instron, modelo 3211, cujo diagrama esquemático é apresentado na FIG. 16.

O procedimento experimental consistiu em aquecer uma quantidade pré-estabelecida de amostra em um cilindro (barril) e forçá-la através de um pistão movendo-se a velocidade constante a passar por uma matriz capilar localizada na extremidade inferior desse cilindro. O capilar utilizado, modelo 952, possui as dimensões:  $d=0,127635$  cm (diâmetro),  $L=5,08762$  cm (comprimento) e, portanto, uma razão  $L/d = 40$ . A queda de pressão no capilar ( $\Delta P$ ) é representada pela força exercida para que o pistão possa descer com velocidade constante. Esta força é registrada por uma célula de carga (série No. 135) acoplada na extremidade superior do pistão e indicada no visor do aparelho ou registrada em papel registrador. O cilindro de extrusão, onde se deposita a amostra, consiste de um barril de aço endurecido, com diâmetro interno ( $D$ ) de  $0,9525$  cm, envolvido por jaqueta de alumínio com quatro resistências de aquecimento. Já a matriz capilar  $L/d = 40$  é de carbeto de tungstênio e é fixada na parte de baixo do barril por um suporte rosqueado. A velocidade exercida pelo pistão é fornecida por um motor síncrono que é monitorado por um painel com seis velocidades (as velocidades estão relacionadas com as engrenagens de transmissão), o que permite ao aparelho operar com precisão em taxas de cisalhamento que vão de  $1$  a  $10^4 \text{ s}^{-1}$ , dependendo do diâmetro do capilar e das engrenagens escolhidas.

Neste estudo usou-se três jogos de engrenagens distintas, o que permitiu a operação do equipamento a 7 velocidades diferentes e o desenvolvimento de taxas de cisalhamento na faixa de  $11,64$  a  $2327,12 \text{ s}^{-1}$ .

Sabendo-se que a viscosidade de muitos materiais é fortemente dependente da temperatura, o reômetro modelo 3211 foi projetado de maneira a ter um controle rigoroso de temperatura. A temperatura do barril é controlada com precisão por três controladores o que faz com que a variação de temperatura no barril mantenha-se numa estabilidade de



**FIGURA 16** - Diagrama esquemático mostrando os principais elementos de um reômetro capilar. Fonte : SOUSA,1989.

mais ou menos 0,5 °C e um perfil de temperatura do topo ao fundo do barril, incluindo o capilar de mais ou menos 2 °C.

Neste equipamento pode-se trocar os capilares com diâmetros e comprimentos variados, sendo portanto, possível com a variação do diâmetro o estudo de taxas de cisalhamento diferentes das estudadas neste trabalho e com a variação do comprimento o estudo da influência das extremidades do capilar, efeitos de entrada e saída, no escoamento dos sistemas, (BAGLEY, 1957). Isto não foi possível desenvolver devido apenas o capilar de razão  $L/d = 40$  estar em perfeitas condições de uso.

Os dados obtidos da força (F) através da qual pode se calcular a queda de pressão ( $\Delta P$ ) ao longo do capilar de raio R e comprimento L e os dados de velocidade de descida do pistão (V) podem ser convertidos em tensão de cisalhamento na parede do capilar ( $\tau_w$ ) e taxa de cisalhamento aparente na parede do capilar ( $\gamma_{a,w}^\circ$ ), respectivamente, através de cálculos matemáticos simples envolvendo a geometria do barril e do capilar, conforme EQ. 40 e 41 abaixo (estas equações foram demonstradas na secção 2.7.2)

$$\tau_w = (d / \pi D^2 L) F \quad (40)$$

$$\gamma_{a,w}^\circ = (2 D^2 / 15 d^3) V \quad (41)$$

onde : F - é a força medida no reômetro, Kgf

d - diâmetro do capilar, cm

L - comprimento do capilar, cm

D - diâmetro do barril, cm

V - velocidade do pistão, cm/min

*OBS:* A equação 41 em relação a equação 36, está modificada devido a conversão da velocidade de cm/min para cm/s.

Os dados da força para cada velocidade exercida pelo pistão, nas temperaturas de 180, 200 e 220 °C referentes a todas as amostras utilizadas, estão mostrados nas TAB. 2-7 do ANEXO 2.

A EQ. 41 fornece a taxa de cisalhamento aparente na parede do capilar. Todavia, os valores obtidos desta forma são considerados corretos para fluidos newtonianos e não para fluidos não-newtonianos. No trabalho de Rabinowitsch-Mooney foi mostrado que estes valores subestimam a taxa de cisalhamento na parede do capilar para fluidos pseudoplásticos e portanto devem ser corrigidos. A EQ. 42 (ver dedução no ANEXO 1) abaixo, inclui esta correção e mostra que a EQ. 41 deve ser corrigida por um fator  $(3n + 1) / 4n$ , onde  $n$  é o índice da potência, fisicamente representado pela tangente da curva Log de tensão de cisalhamento versus Log de taxa de cisalhamento, como demonstra a EQ. 43.

$$\gamma_w^o = [ (3n - 1) / 4n ] \gamma_{a.w}^o \quad (42)$$

onde :  $\gamma_w^o$  é a taxa de cisalhamento corrigida (real )

$$n = d \log \tau_w / d \log \gamma_{a.w}^o \quad (43)$$

A viscosidade aparente ( $\eta_a$ ) pode ser calculada, segundo a EQ. 44.

$$\eta_a = \tau_w / \gamma_w^o \quad (44)$$

Estes parâmetros  $\tau_w$ ,  $\gamma_w^o$  e  $\eta_a$  foram utilizados para a construção de diversos gráficos apresentados no capítulo seguinte.

## *CAPÍTULO V*

### **5. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

#### **5.1. Introdução**

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados experimentais obtidos no presente trabalho, destacando principalmente a influência da concentração de atapulgita no polipropileno e o efeito da temperatura na processabilidade dos compósitos polipropileno atapulgita e do polipropileno puro, através dos seguintes parâmetros: curvas de fluxo, índice da potência, índice de consistência e viscosidade aparente.

Estes parâmetros serão avaliados dentro da faixa de cisalhamento utilizada neste trabalho (11,64 a 2327,12 s<sup>-1</sup>) baseados no modelo reológico proposto que classifique o sistema em estudo.

#### **5.2 - Análise Granulométrica da Carga Atapulgita**

Através da análise granulométrica por peneiramento, verifica-se que 98,4 % da amostra de atapulgita são passantes na peneira "malha 325" o que significa que partículas e/ou aglomerados de partículas possuem dimensões abaixo de 44 µm. O percentual acumulado de 1,6 % de material retido, fica distribuído conforme mostra os dados na TAB. 8.

**TABELA 8 - Análise Granulométrica da Atapulgita**

Peneira	Abertura(μm)	Retido	% Retido	% acumulada	% amostra passante
100	147	0.2	0.4	0.4	99.6
150	106	0.2	0.4	0.8	99.2
200	75	0.1	0.2	1.0	99.0
325	44	0.3	0.6	1.6	98.4

### 5.3 - Caracterização Reológica dos Materiais

#### 5.3.1 - Curvas de fluxo

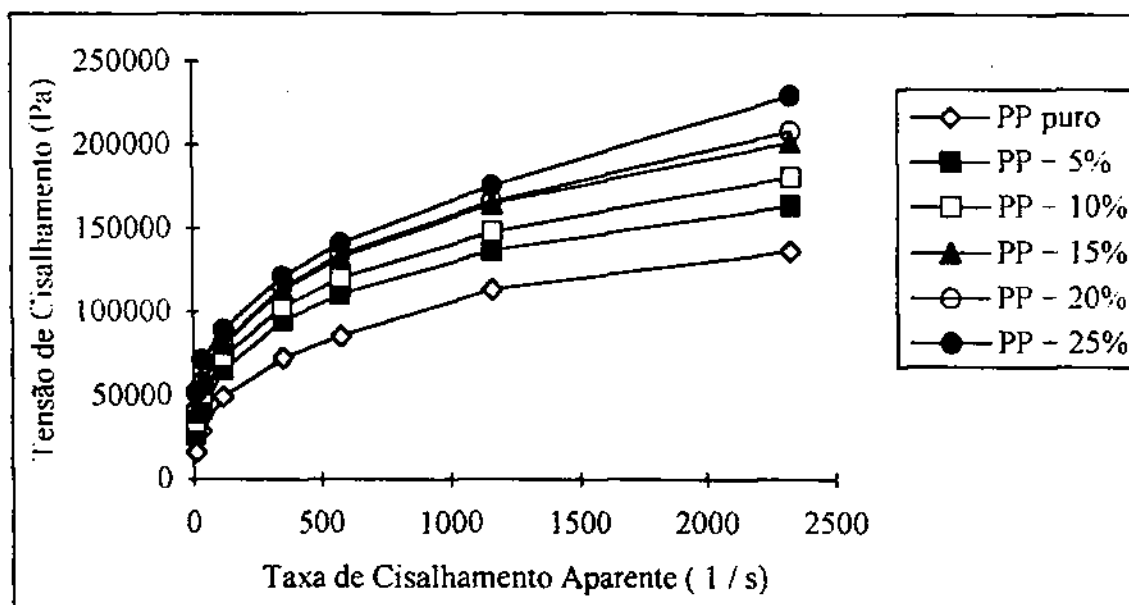
Com os dados experimentais velocidade (V) e força (F) obtidos no reômetro capilar (ver TAB. 2-7 no ANEXO 2) e o conhecimento da geometria envolvida no escoamento, foram calculadas, através das EQ. 40 e 41 (CAP. IV) apresentadas abaixo, as tensões de cisalhamento e taxas de cisalhamento aparente (ver TAB. 9-14 no ANEXO 3).

$$\tau_w = (d \cdot \pi D^2 L) F \quad (40)$$

$$\gamma_{a.w}^o = (2 D^2 \cdot 15 d^3) V \quad (41)$$

Com os dados das tensões e taxas de cisalhamento foram construídas as curvas de fluxo mostradas graficamente nas FIG. 17, 18 e 19 para o polipropileno puro e para os compósitos polipropileno/atapulgita com 5, 10, 15, 20 e 25% em peso de atapulgita nas temperaturas de 180, 200 e 220°C. Nestas figuras, fica evidenciada (através da ligação entre os pontos experimentais) uma tendência ao comportamento não-newtoniano característico de fluidos pseudoplásticos e que a faixa de cisalhamento estudada não é baixa o suficiente para apresentar a tensão residual, ou seja, a tensão abaixo da qual não ocorre escoamento devido

a formação de uma rede estrutural de partículas e/ou emaranhamentos moleculares. Esta observação é corroborada pelos dados das tensões de cisalhamento apresentadas nas TAB. 9-14 no ANEXO 3, que apresentam valores não constantes para a faixa de cisalhamento estudada. Estudos reportados na literatura mostram que polímeros carregados no estado fundido exibem tensão residual em baixas taxas de cisalhamento, entre  $0,01$  a  $1 \text{ s}^{-1}$  e acima desta faixa geralmente apresentam comportamento pseudoplástico. Este efeito é mais pronunciado quanto menor for o tamanho da partícula (geralmente menor que  $0,5 \mu\text{m}$ ) e maior a concentração de carga (BASU et al., 1992; MAITI & HASSAN, 1989; SOUSA, 1989). Neste caso, o modelo matemático que descreve o fluxo de sistemas que apresentam tensão residual, deve considerar este valor. Os modelos matemáticos mais aplicados em sistemas que apresentam tensão residual e um comportamento pseudoplástico e/ou newtoniano após ultrapassar este valor, são os modelos de Hersche-Bulkley (ver EQ. 25) e o de Bingham (ver EQ. 25.1).



**FIGURA 17** - Curvas de Fluxo para o polipropileno puro e para os compostos polipropileno-atapulgita com 5, 10, 15, 20 e 25% em peso de atapulgita a  $180 \text{ }^\circ\text{C}$ .



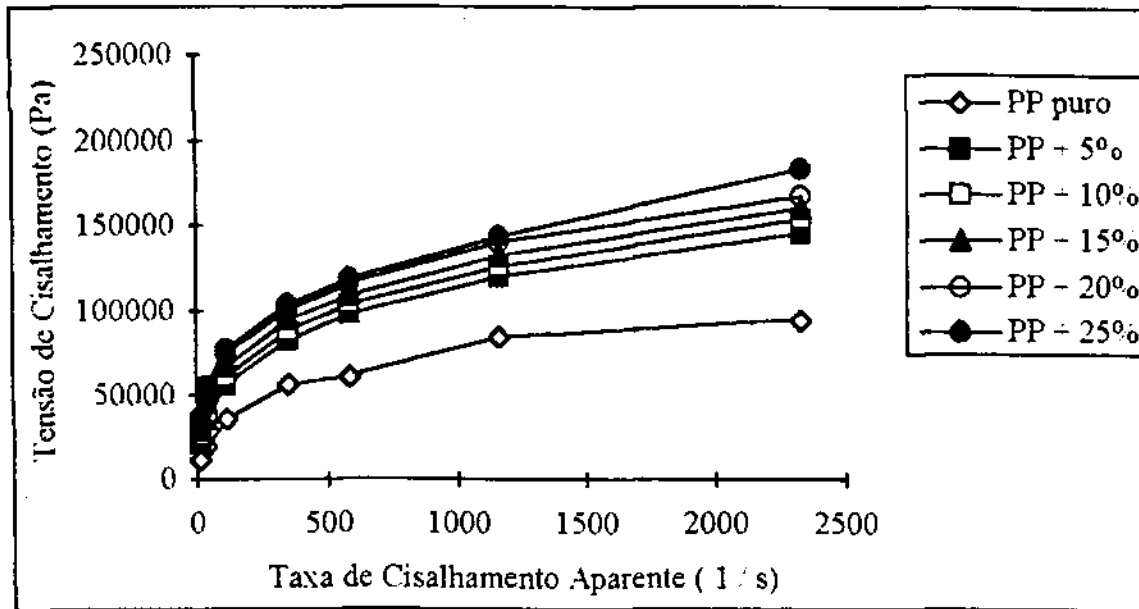


FIGURA 18 - Curvas de Fluxo para o polipropileno puro e para os compostos polipropileno-atapulgita com 5, 10, 15, 20 e 25% em peso de atapulgita a 200 °C.

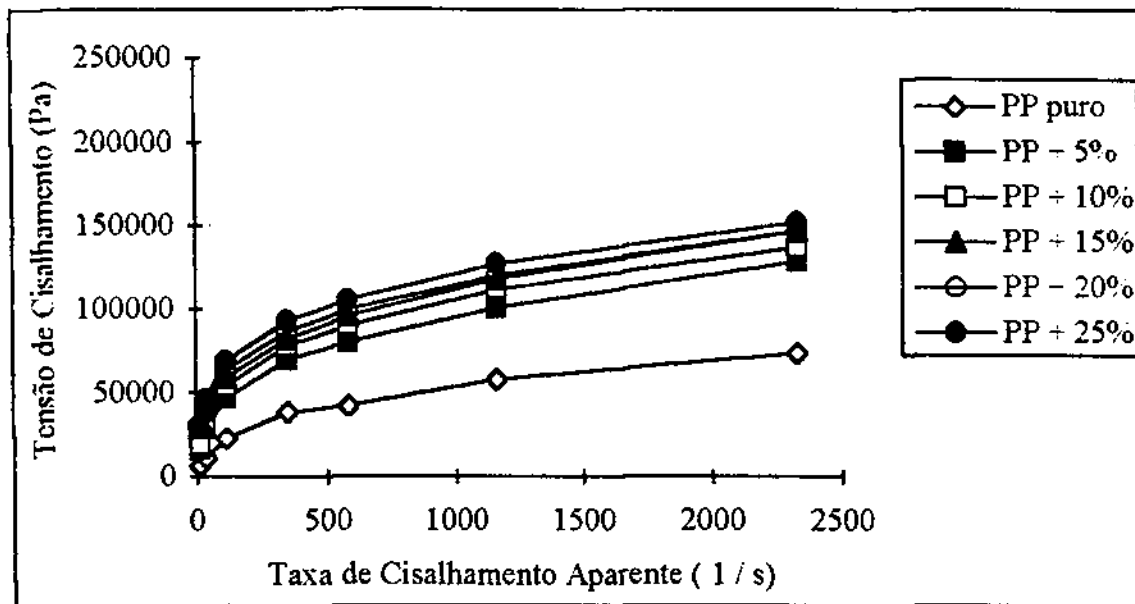


FIGURA 19 - Curvas de Fluxo para o polipropileno puro e para os compostos polipropileno-atapulgita com 5, 10, 15, 20 e 25% em peso de atapulgita a 220 °C.

### 5.3.2 - Aplicação do Modelo Matemático (Equação Constitutiva)

O modelo matemático clássico que descreve o comportamento pseudoplástico de alguns sistemas poliméricos, dentro de faixas limitadas de cisalhamento, é o modelo da potência de Ostwald-de-Waele, representado pela EQ. 17 (CAP. II) abaixo:

$$\tau = K \dot{\gamma}^n \quad (17)$$

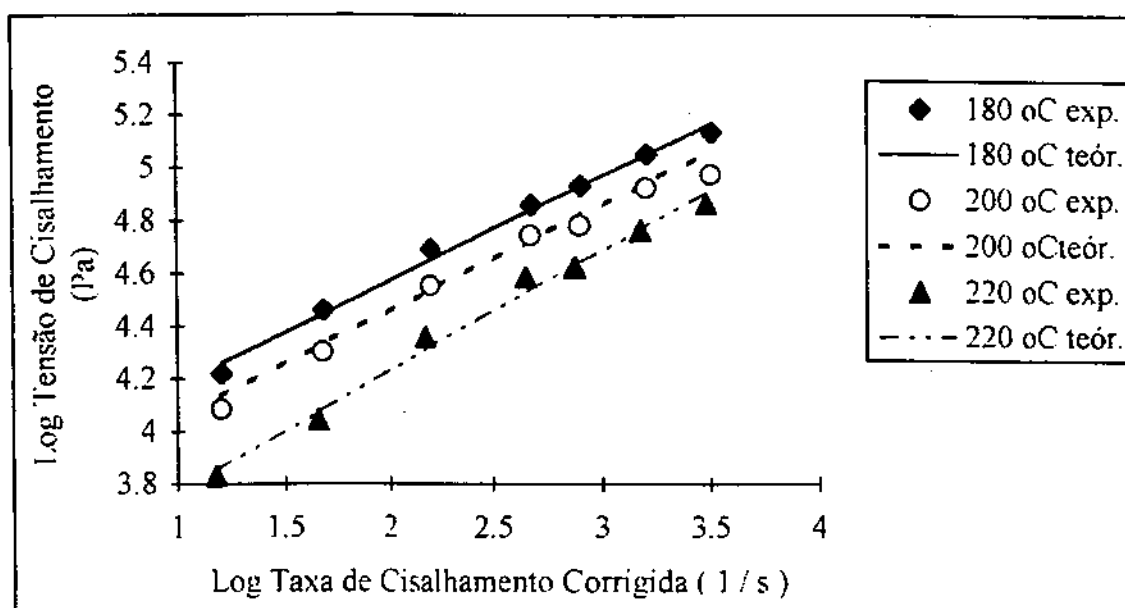
Para que o comportamento sob fluxo dos compósitos estudados e do polipropileno puro, observados nas FIG. 17, 18 e 19 sejam representados pelo modelo da potência, é necessário que o logaritmo da tensão de cisalhamento plotado contra o logaritmo da taxa de cisalhamento, apresente uma forma linear demonstrando correlação entre as duas variáveis. Desta forma, calculou-se o logaritmo da variáveis e construiu-se novas curvas de fluxo, apresentadas nas FIG. 20-25. Através do comportamento apresentado nestas curvas de fluxo para o polipropileno puro e para os compósitos nas temperaturas de 180, 200 e 220°C, observa-se claramente, dentro da faixa de cisalhamento estudada, a tendência linear da representação do logaritmo da tensão de cisalhamento versus o logaritmo da taxa de cisalhamento. Este mesmo comportamento foi corroborado por outros autores para os sistemas polipropileno/pó de madeira (MAITI & HASSAN, 1989), polipropileno/fibra de vidro (CROWSON & FOLKES, 1980), polipropileno/fibra de juta e de vidro (BASU et al., 1992), polipropileno/carbonato de cálcio (HAN, 1974).

Ao se aplicar o logaritmo na EQ. 17 ela assume a forma de uma função afim, onde o valor de  $K$  é obtido pela a inteseção no eixo das tensões de cisalhamento, dado em  $\text{Pa.s}^n$ , que fisicamente representa a consistência do material.

O valor de  $n$  é o coeficiente angular da reta obtido pela EQ. 43 (CAP. IV) abaixo e que representa o grau de afastamento do comportamento newtoniano. Para fluidos pseudoplásticos, o valor de  $n$  varia entre 0 e 1 (WILKINSON, 1960).

$$n = \frac{d \log t_w}{d \log \dot{\gamma}_a w} \quad (43)$$

Os valores de  $K$  e  $n$  dos sistemas estudados e os valores dos coeficientes de correlação ( $R^2$ ) entre as variáveis do modelo da potência, estão apresentados nas TAB. 15-20. Observa-se que os coeficientes de correlação são bastante próximos da unidade, o que apresenta coerência na aplicação do modelo da potência de Ostwald-de-Waele.



**FIGURA 20** - Curvas de fluxo exper. e teor. do polipropileno (PP) puro a 180 , 200 e 220 °C.

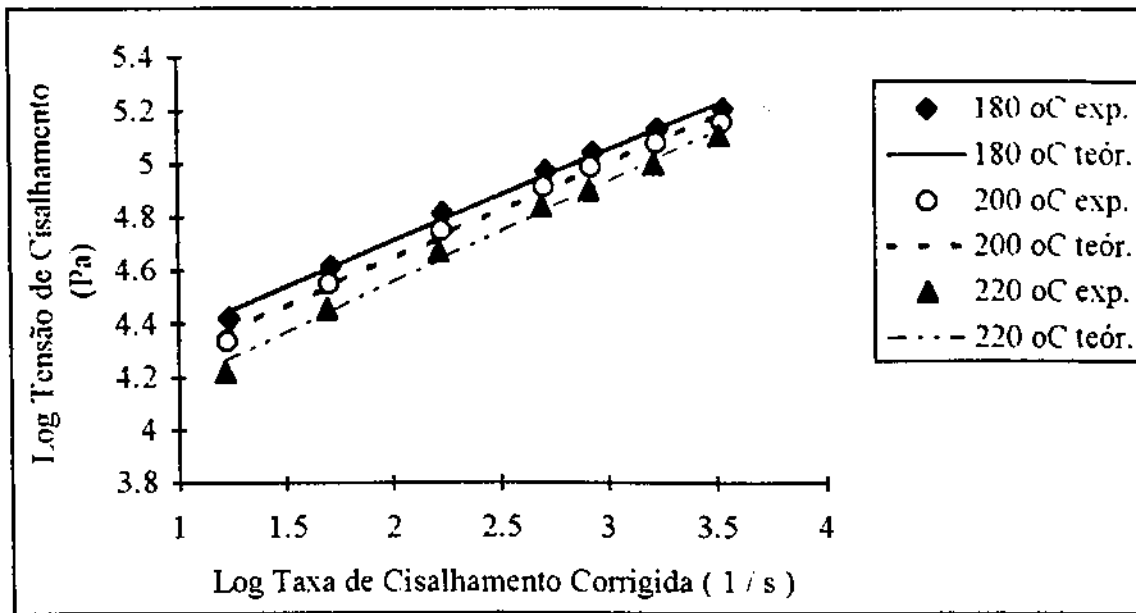


FIGURA 21- Curvas de fluxo exper. e teór. do polipropileno(PP) com 5% de atapulcita a 180, 200 e 220 °C.

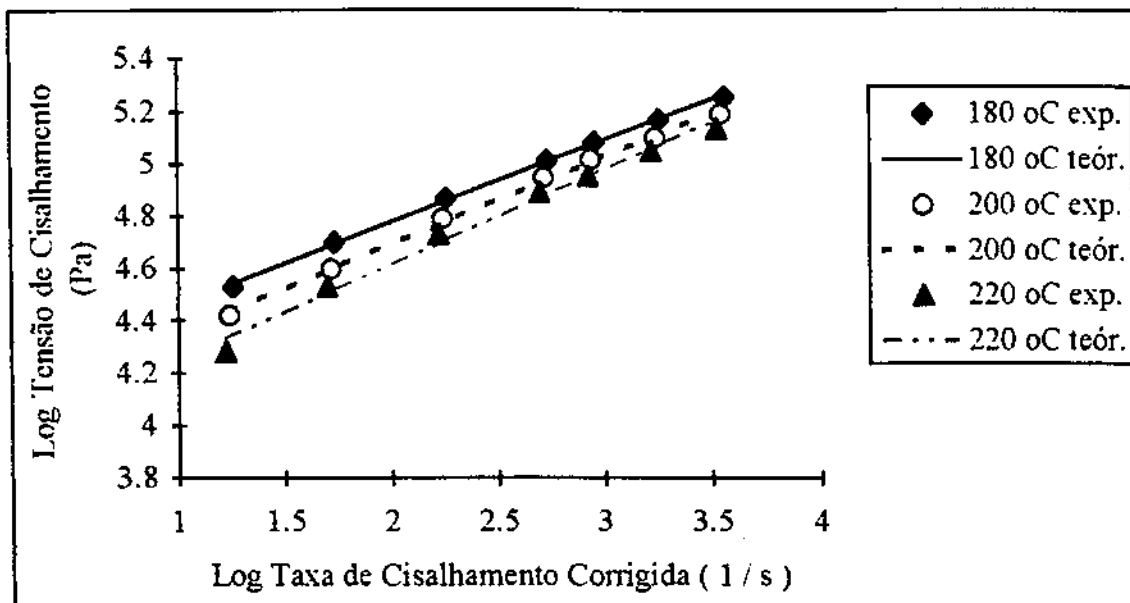


FIGURA 22 - Curvas de fluxo exper. e teór. do polipropileno(PP) com 10 % de atapulcita a 180, 200 e 220 °C.

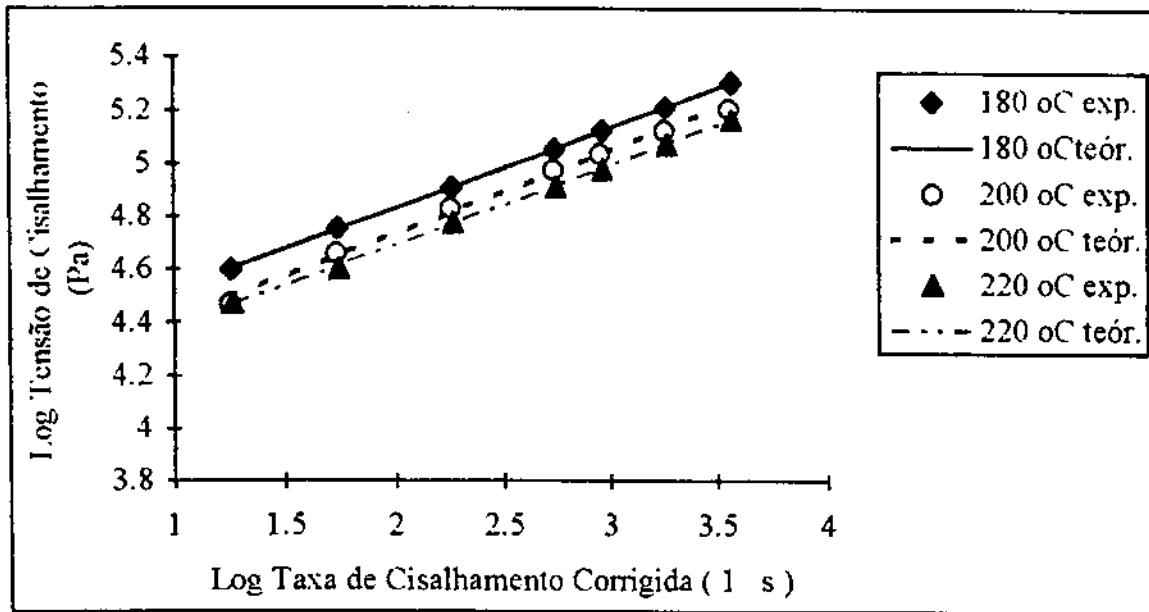


FIGURA 23 - Curvas de fluxo exper. e teor. do polipropileno(PP) com 15% de atapulgita a 180, 200 e 220 °C.

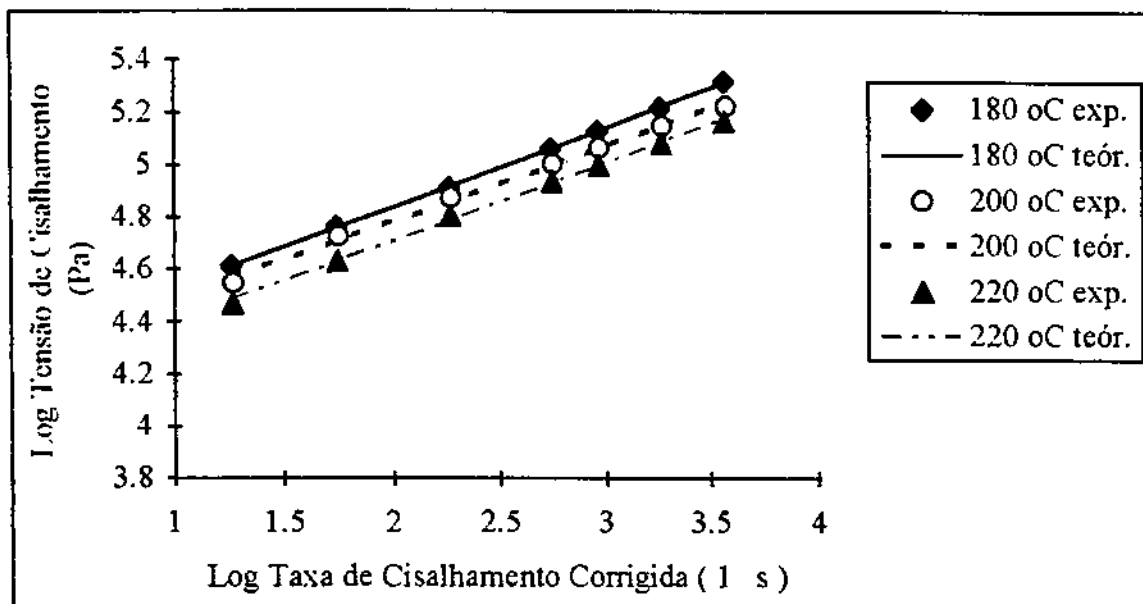
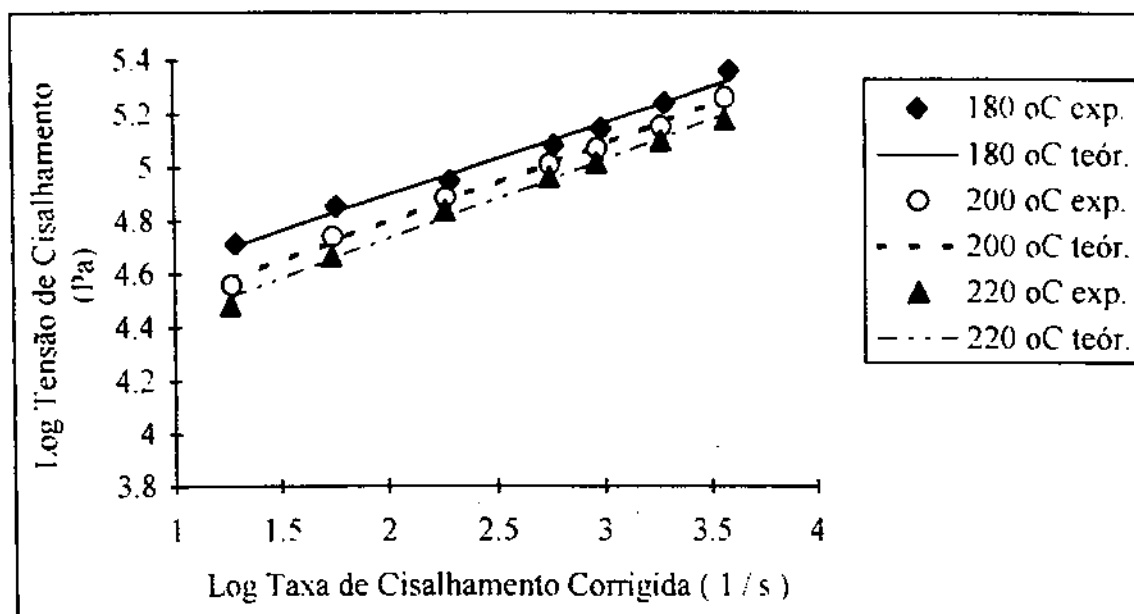


FIGURA 24 - Curvas de fluxo exper. e teor. do polipropileno(PP) com 20% de atapulgita a 180, 200 e 220 °C.



**FIGURA 25** - Curvas de fluxo exper. e teor. do polipropileno (PP) com 25% de atapulgita a 180, 200 e 220 °C.

Os dados apresentados nas TAB. 15-20 representam os resultados das regressões lineares calculados a partir da correlação linear entre  $\text{Log } \tau_w$  e  $\text{Log } \dot{\gamma}_{a,w}^o$ , de acordo com modelo de escoamento de Ostwald-de-Waele (EQ. 17), onde  $n$  (índice da potência) e  $K$  (índice de consistência) são os coeficientes de regressão e  $R^2$  o coeficiente de correlação.

**TABELA 15** - Dados de regressão linear entre  $\text{Log } \tau_w$  e  $\text{Log } \dot{\gamma}_{a,w}^o$  para o polipropileno puro a 180, 200 e 220 °C.

PP puro	180 °C	200 °C	220 °C
$n$	0,3958	0,4053	0,4580
$K$ (Pa.s <sup>n</sup> )	5223,96	4406,56	2056,84
$R^2$	0,9928	0,9877	0,9901

**TABELA 16** - Dados de regressão linear entre  $\text{Log } \tau_w$  e  $\text{Log } \dot{\gamma}_{a,w}^o$  para o polipropileno com 5% de atapulgita a 180, 200 e 220 °C.

PP + 5% atap.	180 °C	200 °C	220 °C
$n$	0,3442	0,3576	0,3789
$K$ (Pa.s <sup>n</sup> )	10573,04	8519,22	6289,26
$R^2$	0,9952	0,9941	0,9930

**TABELA 17**- Dados de regressão linear entre  $\text{Log } \tau_w$  e  $\text{Log } \dot{\gamma}_{a,w}^n$  para o polipropileno com 10% de atapulgita a 180, 200 e 220 °C.

PP + 10% atap.	180 °C	200 °C	220 °C
n	0.3135	0.3344	0.3633
K (Pa.s <sup>n</sup> )	14161.20	10507.51	7701.94
R <sup>2</sup>	0.9990	0.9973	0.9892

**TABELA 18** - Dados de regressão linear entre  $\text{Log } \tau_w$  e  $\text{Log } \dot{\gamma}_{a,w}^n$  para o polipropileno com 15% de atapulgita a 180, 200 e 220 °C.

PP + 15% atap.	180 °C	200 °C	220 °C
n	0.3049	0.3160	0.3029
K (Pa.s <sup>n</sup> )	16580.59	12574.77	12122.72
R <sup>2</sup>	0.9999	0.9960	0.9996

**TABELA 19** - Dados de regressão linear entre  $\text{Log } \tau_w$  e  $\text{Log } \dot{\gamma}_{a,w}^n$  para o polipropileno com 20% de atapulgita a 180, 200 e 220 °C.

PP + 20% atap.	180 °C	200 °C	220 °C
n	0.3046	0,2890	0.3001
K (Pa.s <sup>n</sup> )	16881.07	15958.79	12752.64
R <sup>2</sup>	0,9997	0,9961	0,9980

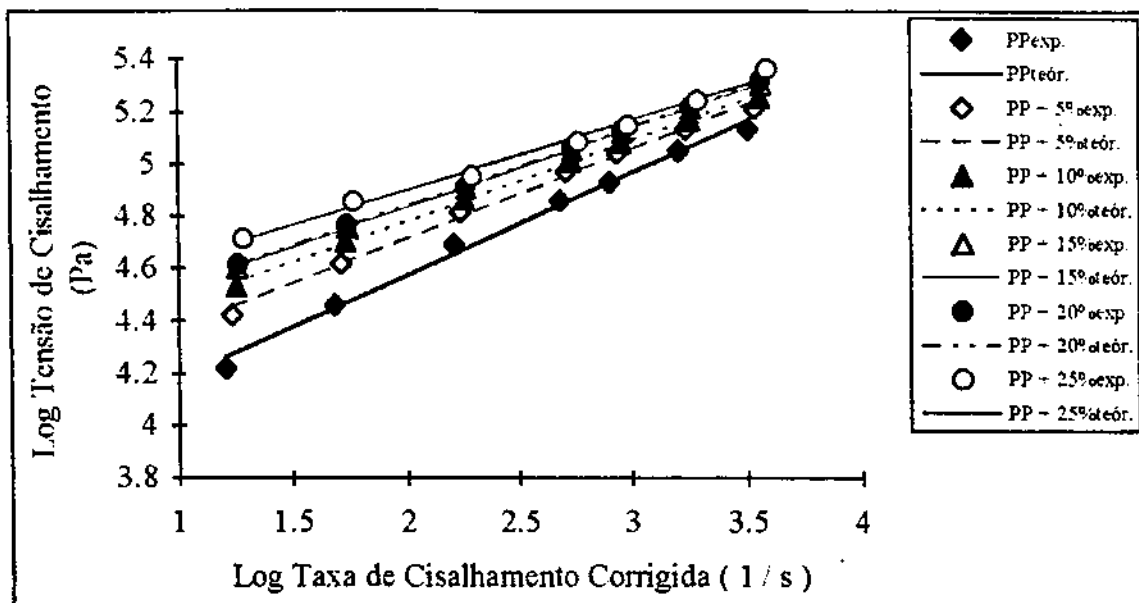
**TABELA 20** - Dados de regressão linear entre  $\text{Log } \tau_w$  e  $\text{Log } \dot{\gamma}_{a,w}^n$  para o polipropileno com 25% de atapulgita a 180, 200 e 220 °C.

PP + 25% atap.	180 °C	200 °C	220 °C
n	0,2709	0,2950	0,2993
K (Pa.s <sup>n</sup> )	22667,31	16047,23	13573,76
R <sup>2</sup>	0,9906	0,9965	0,9938

### 5.3.3 - Curvas de Fluxo: Efeito da Temperatura e da Concentração de Atapulgita

Analisando as curvas de fluxo apresentadas nas FIG. 26, 27 e 28 para todos os compósitos e para o polipropileno puro à 180, 200 e 220°C respectivamente, observa-se que a medida que a concentração de carga aumenta a curva de fluxo assume valores mais elevados, ou seja, à uma taxa de cisalhamento fixa a tensão de cisalhamento aumenta com a concentração de carga. Isto é esperado porque as cargas possuem rigidez e viscosidade

superiores à do meio de dispersão, o polipropileno puro. Este aumento representa um aumento no grau de pseudoplasticidade como pode ser visto através dos valores de  $n$  nas TAB. 15-20. O aumento da tensão de cisalhamento é mais pronunciado em baixas taxas de cisalhamento e em temperaturas menores, provavelmente porque estas taxas sejam insuficientes para destruir possíveis aglomerados de partículas que formam redes estruturais e que nestes níveis de cisalhamento, o grau de orientação de partículas deve ser inferior ao apresentado em altas taxas de cisalhamento. Em relação ao efeito da temperatura, as tensões diminuem à medida em que se aumenta a temperatura, principalmente em baixas taxas de cisalhamento onde o efeito da temperatura torna-se mais significativo do que o de cisalhamento. Observa-se que este efeito é mais pronunciado para o polipropileno puro, o que é atribuído ao movimento molecular ser maior devido a disponibilidade de maior volume livre que ocorre sem o impedimento da presença de partículas de atapulgita e consequentemente uma maior relaxação molecular (MAITI & MAHAPATRO, 1988).



**FIGURA 26** - Curvas de fluxo exper. e teór.do polipropileno (PP) puro e dos compostos com 5, 10, 15, 20 e 25% de atapulgita a 180 °C.



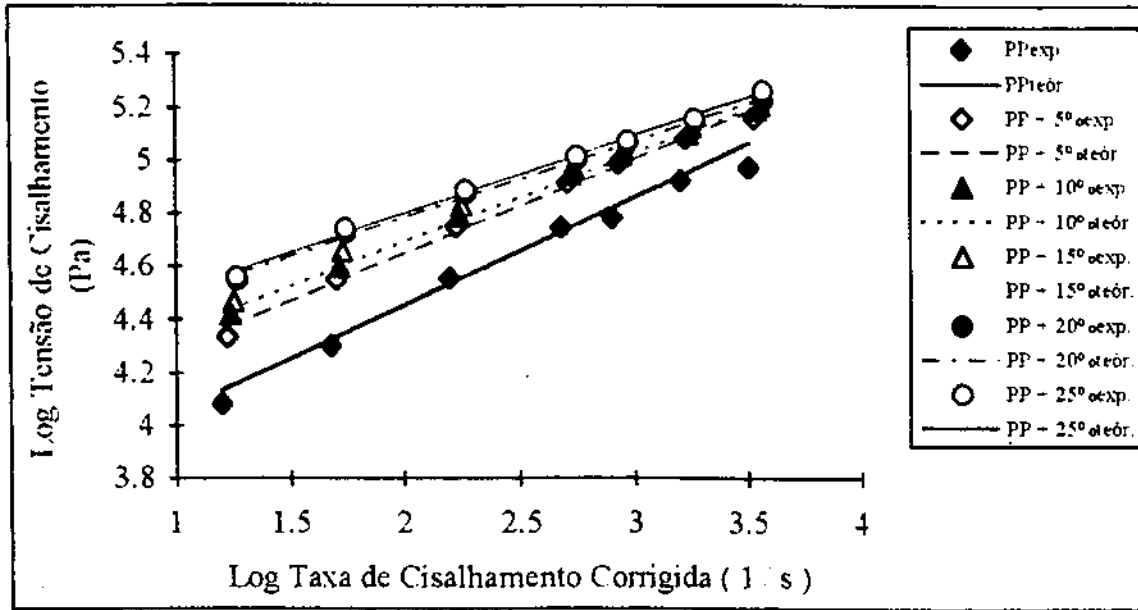


FIGURA 27 - Curvas de fluxo exp. e teor. do polipropileno (PP) puro e dos compostos com 5, 10, 15, 20 e 25% de atapulgita a 200 °C

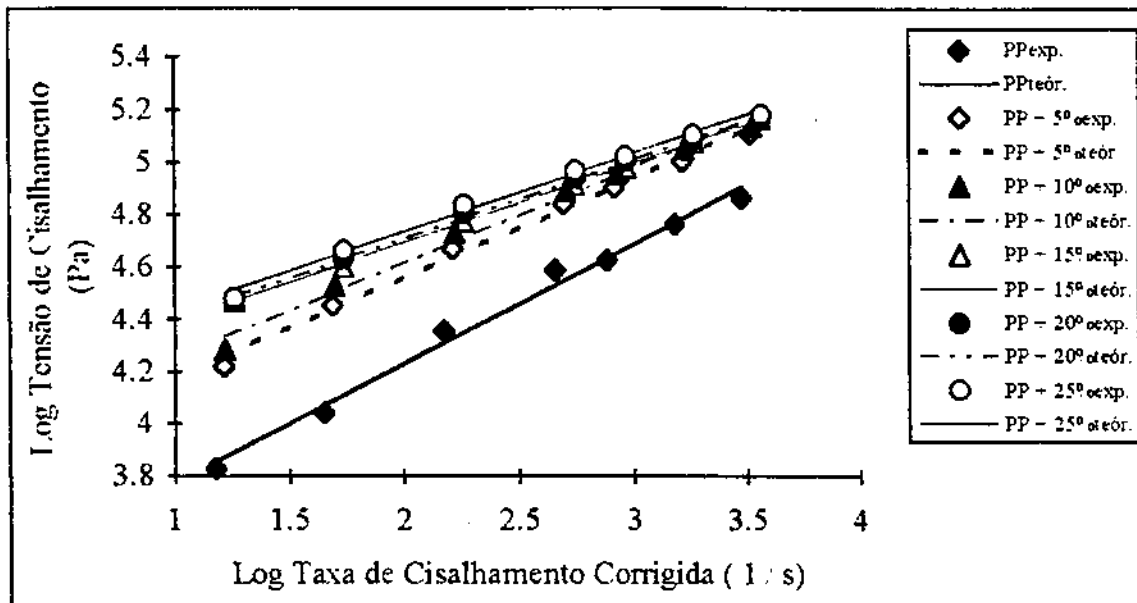


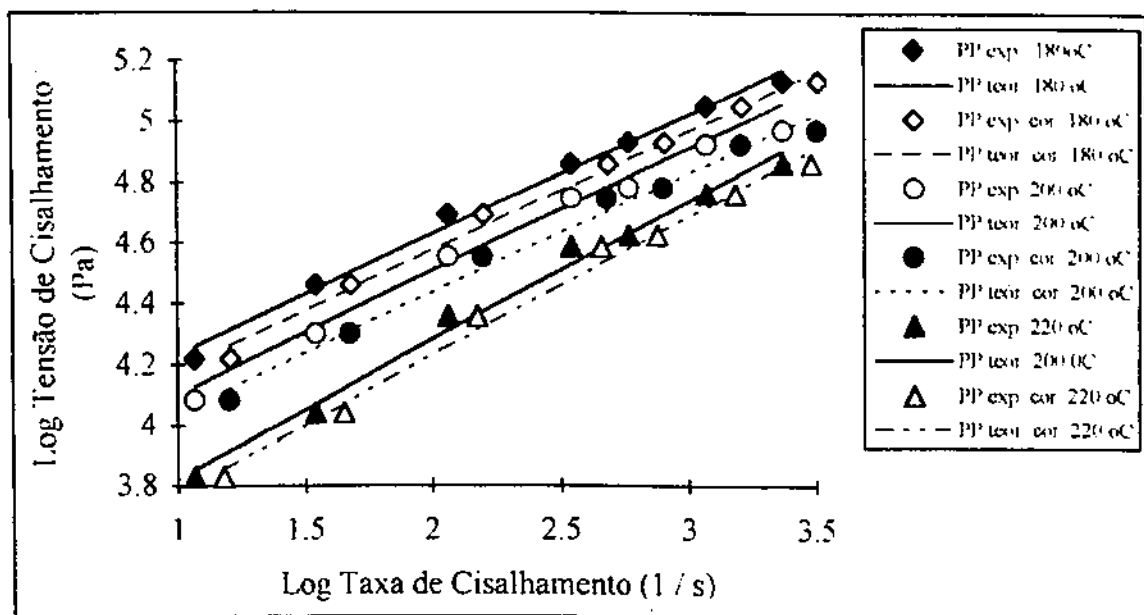
FIGURA 28 - Curvas de fluxo exp. e teor. do polipropileno (PP) puro e dos compostos com 5, 10, 15, 20 e 25% de atapulgita a 220 °C.

#### 5.4 - Influência da Correção de Rabinowitsch-Mooney na Taxa de Cisalhamento Aparente

A FIG. 29 mostra as curvas de fluxo experimental e teórica do polipropileno puro nas temperaturas de 180, 200 e 220°C. Nota-se um sensível deslocamento das curvas para a direita, indicando que a taxa de cisalhamento corrigida ( $\dot{\gamma}_w^c$ ), calculada pela EQ. 42 (CAP. IV) apresentada abaixo, é maior que a taxa de cisalhamento aparente ( $\dot{\gamma}_{a,w}^c$ ) para uma dada tensão de cisalhamento.

$$\dot{\gamma}_w^c = [ ( 3n - 1 ) / 4n ] \dot{\gamma}_{a,w}^c \quad (42)$$

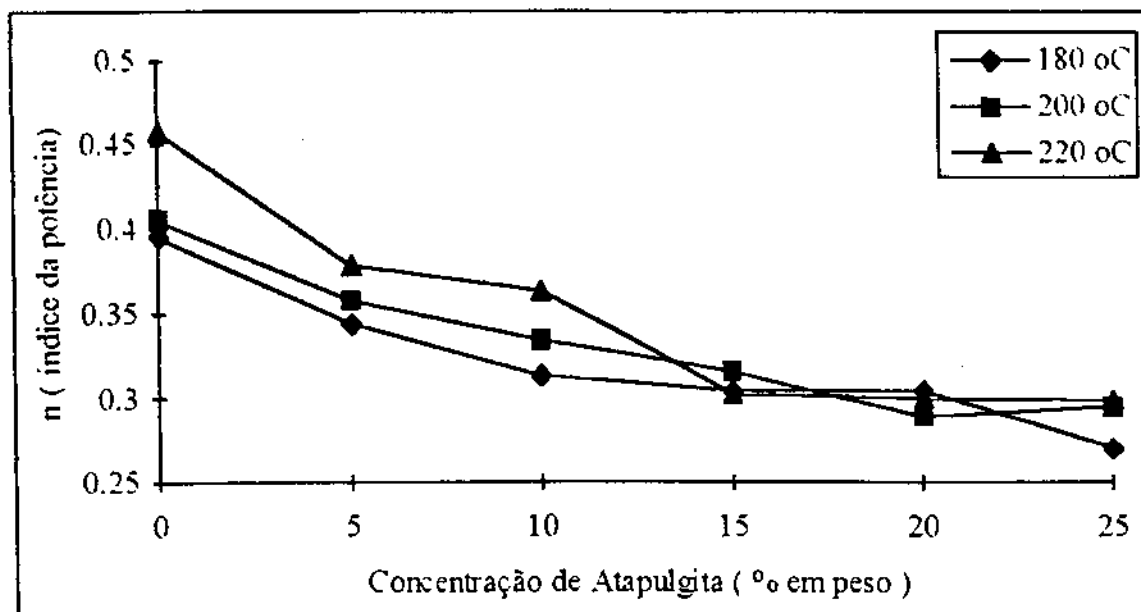
Este comportamento também é verificado para os compósitos já que a taxa de cisalhamento corrigida sempre será maior do que a taxa de cisalhamento aparente devido ao fator multiplicador de correção  $[(3n - 1) / 4n]$ , utilizado na equação acima, ser maior que a unidade no caso de fluidos pseudoplásticos. A correção na taxa de cisalhamento aparente demonstra a modificação que ocorre na curva de fluxo de um material que apresenta comportamento não-newtoniano quando se faz a correção de Rabinowitsch-Mooney. Esta modificação pode tornar-se relevante quando a equação reológica de estado que descreve o fluxo do sistema é introduzida na equação da quantidade de movimento e aplicada na resolução de problemas de engenharia.



**FIGURA 29** - Curvas de fluxo do polipropileno puro a 180, 200 e 220°C obtidas com a taxa de cisalhamento aparente e corrigida (real)

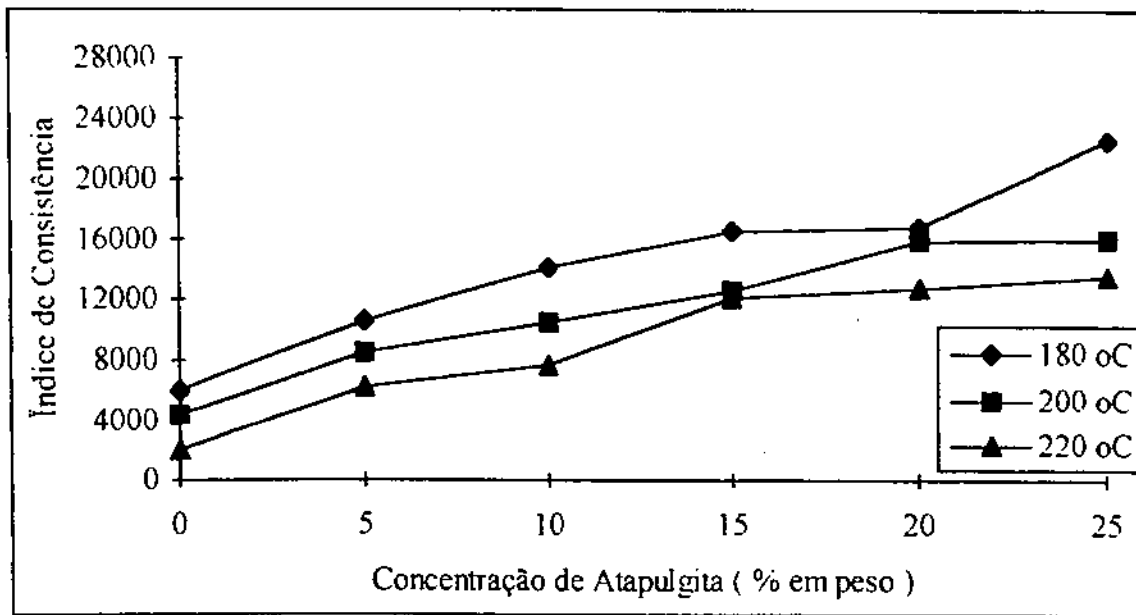
### 5.5 - Influência da Temperatura e da Concentração de Atapulgita nos Índices da Potência e de Consistência

Os valores obtidos para o índice da potência ( $n$ ) e para o índice de consistência ( $K$ ) estão mostrados nas TAB. 15-20. Pode ser visto que os valores de  $n$  são menores que a unidade, indicando um comportamento pseudoplástico para todos os compósitos e para o polipropileno puro. O valor de  $n$  diminui a medida que se aumenta a concentração de atapulgita e aumenta com a temperatura até uma concentração de 15% em peso. A partir desta concentração há uma tendência ao valor de  $n$  permanecer constante, indicando que a temperatura e a concentração mais elevadas, não mais influem na pseudoplasticidade do compósito. Estas observações podem ser melhor visualizadas na FIG. 30.



**FIGURA 30** - Curvas de índice da potência versus concentração de atapulgita para o polipropileno puro e os compostos com 5, 10, 15, 20 e 25% de atapulgita a 180, 200 e 220 °C.

A influência da concentração de atapulgita e da temperatura no índice de consistência (K) estão mostrados nas TAB. 15-20 e representados graficamente na FIG. 31. Observa-se que, à medida que a concentração de atapulgita aumenta os valores de K aumentam indicando um acréscimo na consistência do material. E quando a temperatura aumenta, os valores de K assumem valores progressivamente inferiores ou seja, as curvas "deslocam-se para baixo". Observa-se que, com um aumento de aproximadamente 22% na temperatura a consistência dos compostos com 5 e 10% de atapulgita a 220°C é praticamente a mesma quando comparada com o polipropileno puro a 180°C.



**FIGURA 31** - Índice de consistência (Pa.s<sup>n</sup>) versus concentração de atapulgita nas temperaturas de 180, 200 e 220 °C.

### 5.6 - Curvas de Viscosidade Aparente versus Taxa de Cisalhamento Corrigida

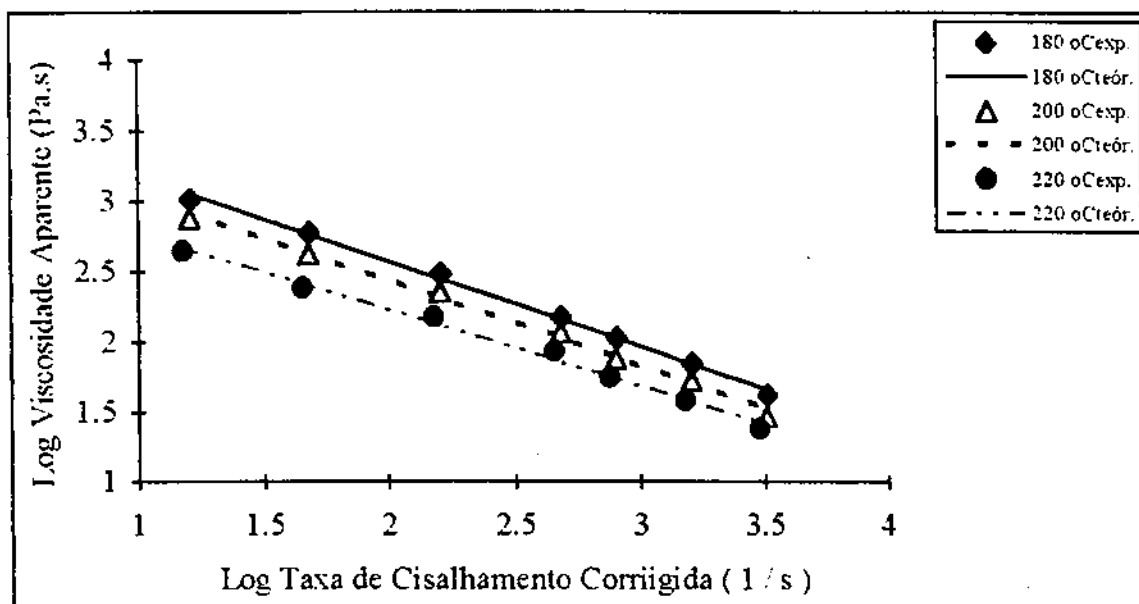
As curvas de viscosidade aparente versus taxas de cisalhamento corrigida para o polipropileno puro e para os compósitos polipropileno/atapulgita com 5, 10, 15, 20 e 25% em peso de atapulgita nas temperaturas de 180, 200 e 220°C estão apresentadas nas FIG. 32-36, respectivamente. Observa-se em todas às curvas logarítmicas que a viscosidade aparente decresce com o aumento da taxa de cisalhamento corrigida, exibindo um comportamento linear na faixa de cisalhamento estudada. A relação entre a viscosidade aparente e a taxa de cisalhamento corrigida é representada pela EQ. 18 (CAP. II) apresentada abaixo :

$$\eta = K \dot{\gamma}^{n-1} \quad (18)$$

onde: **K** e **n** são os índices do modelo da potência de Ostwald-de-Waele.

Os valores de  $K$ ,  $(n-1)$  e os valores dos coeficientes de correlação  $R^2$  entre as variáveis, obtidos através de regressão linear, estão apresentados nas TAB. 21-26. Observa-se que os coeficientes de correlação são bastante próximos da unidade apresentando boa correlação entre as variáveis.

O formato das curvas apresentadas nas FIG. 32-36 demonstra ótima correlação com a lei da potência para fluidos pseudoplásticos, de forma que os valores de  $n$  e  $K$ , obtidos através da EQ. 18, estão inteiramente consistentes com os valores mostrados nas TAB. 15 -20 que foram obtidos via regressão linear de  $\text{Log}\tau_w$  versus  $\text{Log}\dot{\gamma}_w^n$ .



**FIGURA 32** - Curvas exp. e teór. de viscosidade aparente versus taxa de cisalhamento do polipropileno puro a 180, 200 e 220 °C.

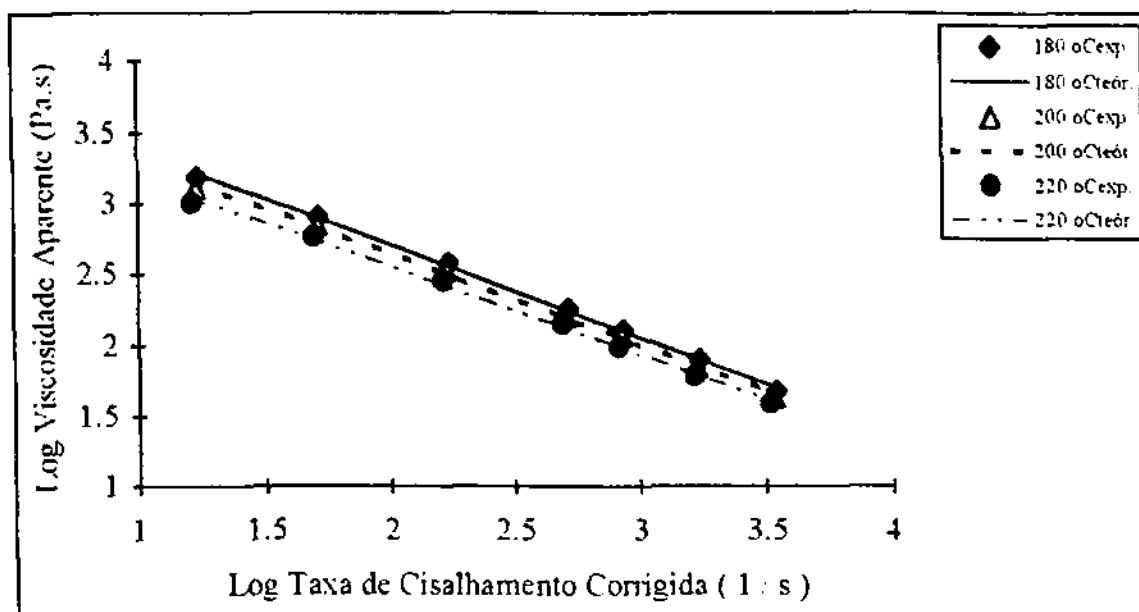


FIGURA 33 - Curvas exp. e teór. de viscosidade aparente versus taxa de cisalhamento do polipropileno com 5% de atapulgita a 180, 200 e 220 °C.

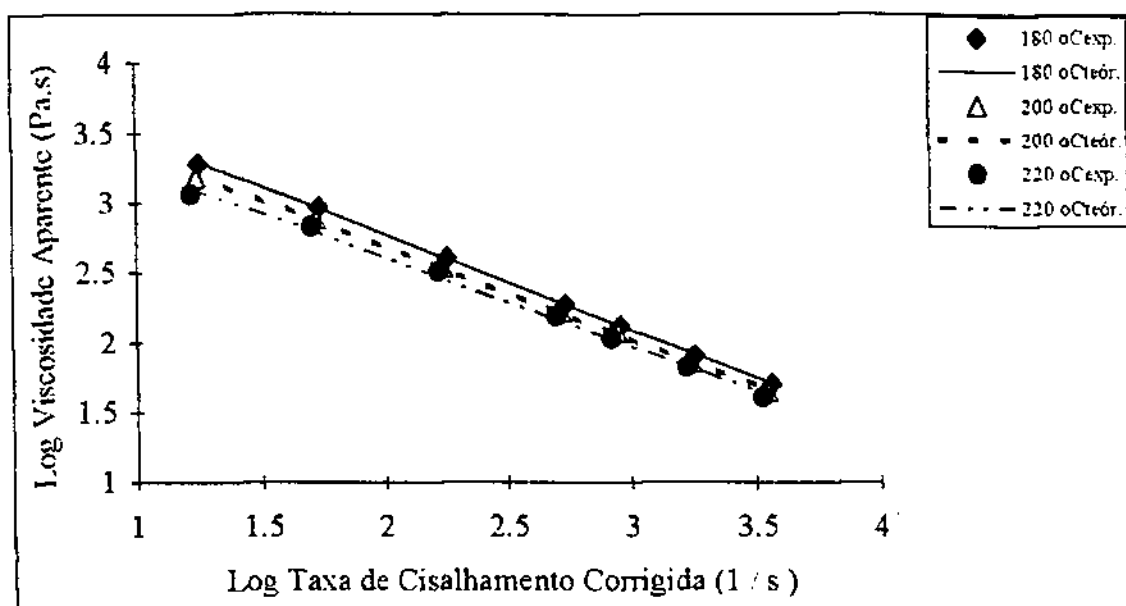


FIGURA 34 - Curvas exp. e teór. de viscosidade aparente versus taxa de cisalhamento do polipropileno com 10% de atapulgita a 180, 200 e 220 °C.

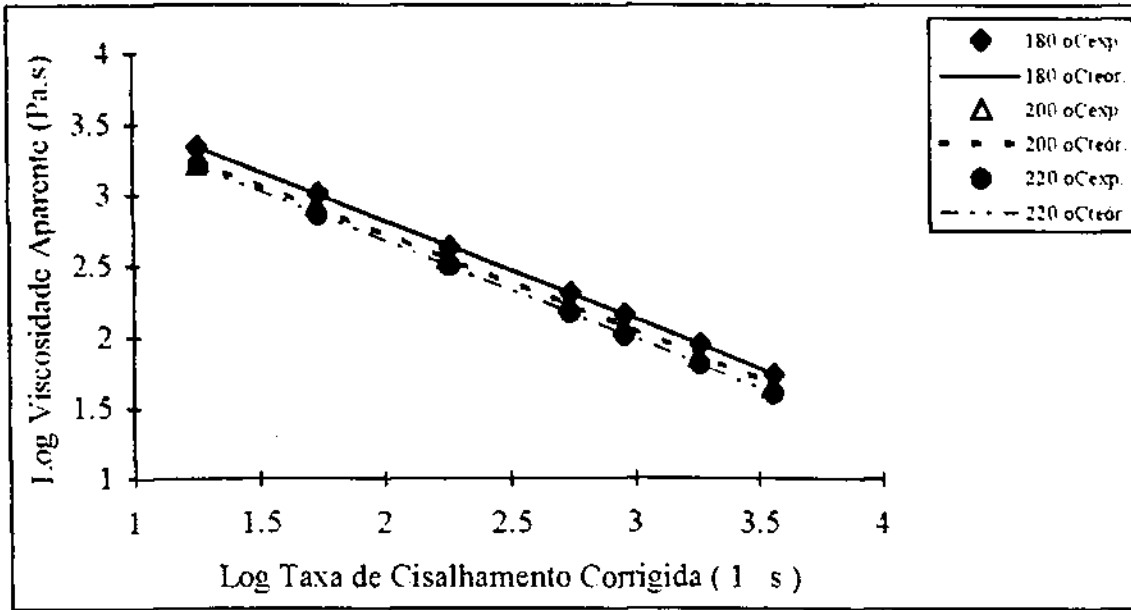


FIGURA 35 - Curvas exp. e teór. de viscosidade aparente versus taxa de cisalhamento do polipropileno com 15% de atapulgita. a 180, 200 e 220 °C.

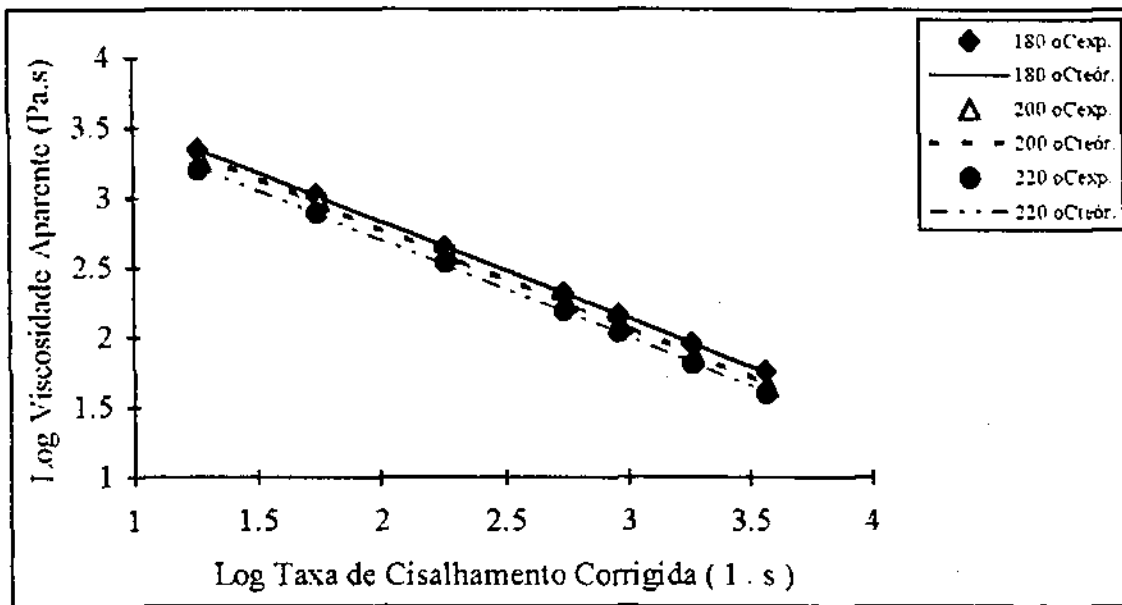


FIGURA 36 - Curvas exp. e teór. de viscosidade aparente versus taxa de cisalhamento do polipropileno com 20% de atapulgita. a 180, 200 e 220 °C.



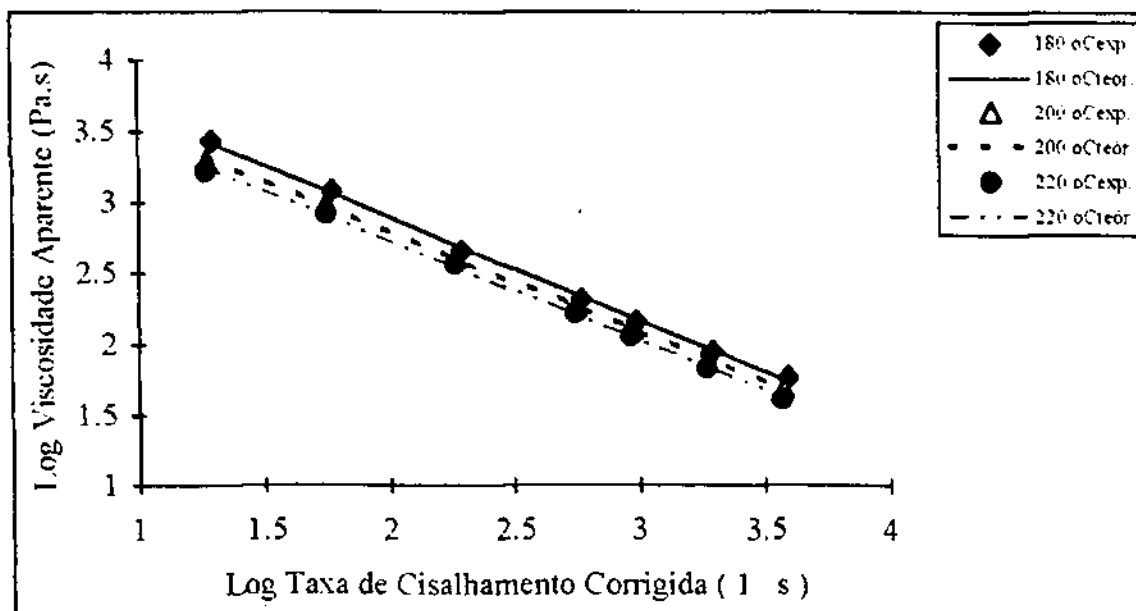


FIGURA 37 - Curvas exp. e teor. de viscosidade aparente versus taxa de cisalhamento do polipropileno com 25% de atapulgita a 180, 200 e 220 °C.

Os dados apresentados nas TAB. 21-26 representam os resultados das regressões lineares calculados a partir da correlação linear entre  $\text{Log } \eta_a$  e  $\text{Log } \dot{\gamma}_w$ , de acordo com a EQ. 18, onde  $n - 1$  ( $n$  é o índice da potência) e  $K$  (índice de consistência) são os coeficientes de regressão e  $R^2$  o coeficiente de correlação.

TABELA 21 - Dados de regressão linear entre  $\text{Log } \eta_a$  e  $\text{Log } \dot{\gamma}_w$  para o polipropileno puro a 180, 200 e 220 °C.

PP puro	180 °C	200 °C	220 °C
$n - 1$	-0,6042	-0,6047	-0,5420
$K$ (Pa.s <sup>n</sup> )	5223,96	4406,56	2056,84
$R^2$	0,9969	0,9947	0,9929

TABELA 22 - Dados de regressão linear entre  $\text{Log } \eta_a$  e  $\text{Log } \dot{\gamma}_w$  para o polipropileno com 5% de atapulgita a 180, 200 e 220 °C.

PP + 5% atap.	180 °C	200 °C	220 °C
$n - 1$	-0,6558	-0,6424	-0,6211
$K$ (Pa.s <sup>n</sup> )	10573,04	8519,22	6289,26
$R^2$	0,9987	0,9981	0,9974

**TABELA 23** - Dados de regressão linear entre  $\text{Log } \eta_a$  e  $\text{Log } \dot{\gamma}_w^c$  para o polipropileno com 10% de atapulgita a 180, 200 e 220 °C.

PP + 10% atap.	180 °C	200 °C	220 °C
n - 1	-0.6865	-0.6656	-0.6367
K (Pa.s <sup>n</sup> )	14161.20	10507.51	7701.94
R <sup>2</sup>	0.9998	0.9993	0.9965

**TABELA 24** - Dados de regressão linear entre  $\text{Log } \eta_a$  e  $\text{Log } \dot{\gamma}_w^c$  para o polipropileno com 15% de atapulgita a 180, 200 e 220 °C.

PP + 15% atap.	180 °C	200 °C	220 °C
n - 1	-0.6951	-0.6840	-0.6971
K (Pa.s <sup>n</sup> )	16580.59	12574.77	12122.72
R <sup>2</sup>	1.0000	0.9991	0.9999

**TABELA 25** - Dados de regressão linear entre  $\text{Log } \eta_a$  e  $\text{Log } \dot{\gamma}_w^c$  para o polipropileno com 20% de atapulgita a 180, 200 e 220 °C.

PP + 20% atap.	180 °C	200 °C	220 °C
n - 1	-0.6954	-0.7110	-0.6999
K (Pa.s <sup>n</sup> )	16881.07	15958.79	12752.64
R <sup>2</sup>	0.9999	0.9994	0.9996

**TABELA 26** - Dados de regressão linear entre  $\text{Log } \eta_a$  e  $\text{Log } \dot{\gamma}_w^c$  para o polipropileno com 25% de atapulgita a 180, 200 e 220 °C.

PP + 25% atap.	180 °C	200 °C	220 °C
n - 1	-0.7291	-0.7050	-0.7007
K (Pa.s <sup>n</sup> )	22667.31	16047.23	13573.76
R <sup>2</sup>	0.9987	0.9994	0.9989

### 5.6.1 - Curvas Logarítmicas de Viscosidade Aparente versus Taxa de Cisalhamento, Concentração de Atapulgita e Temperatura.

As FIG. 38, 39 e 40 ilustram a variação da viscosidade aparente com a taxa de cisalhamento corrigida, concentração de atapulgita e a temperatura.

Em relação ao cisalhamento verifica-se que a viscosidade diminui significativamente com o aumento da taxa de cisalhamento, caracterizando um comportamento pseudoplástico. À medida que se aumenta a concentração de atapulgita a viscosidade aparente aumenta principalmente em baixas taxas de cisalhamento onde a presença de aglomerados de partículas são mais prováveis, introduzindo descontinuidade na matriz de polipropileno e provocando obstrução no fluxo do polímero fundido (BASU et al., 1992). Em altas taxas de cisalhamento, acima de  $3000 \text{ s}^{-1}$ , a viscosidade dos compósitos tende a ficar constante, principalmente à medida que se aumenta a temperatura. Isto pode ser melhor visualizado através dos dados experimentais apresentados nas TAB. 27-32 no ANEXO 4 e nas FIG. 41, 42 e 43 que mostram a variação da viscosidade aparente em função da concentração de atapulgita e da temperatura em taxas de cisalhamento fixa de 10, 500 e  $3500 \text{ s}^{-1}$ , respectivamente.

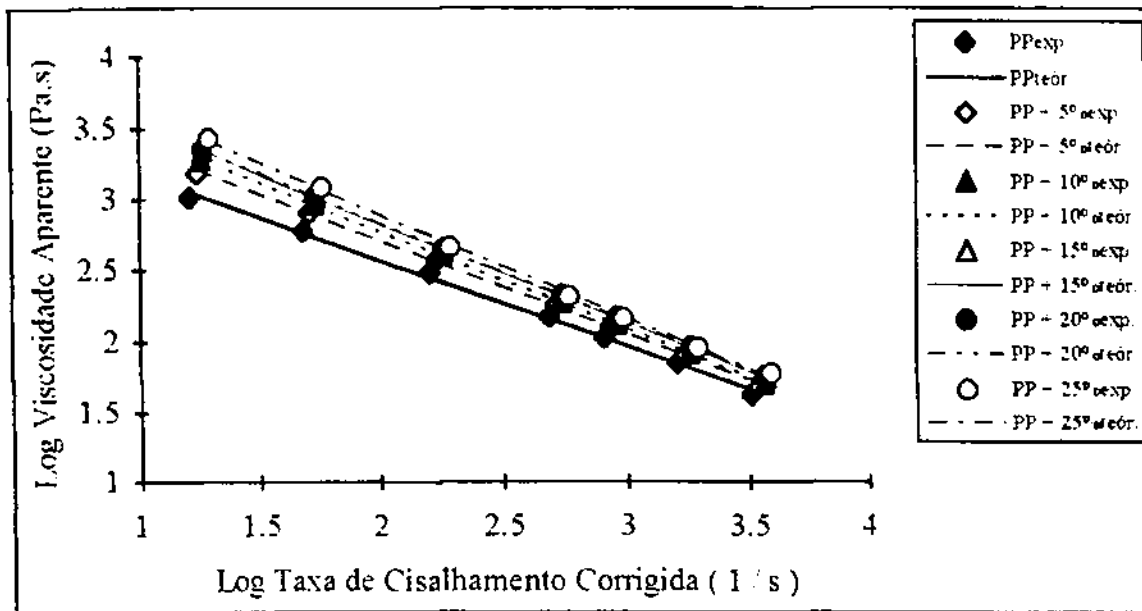


FIGURA 38 - Curvas exp. e teór. de viscosidade aparente versus taxa de cisalhamento cor. do polipropileno puro e dos compósitos com 5, 10, 15, 20 e 25% de atapulgita a 180 °C.

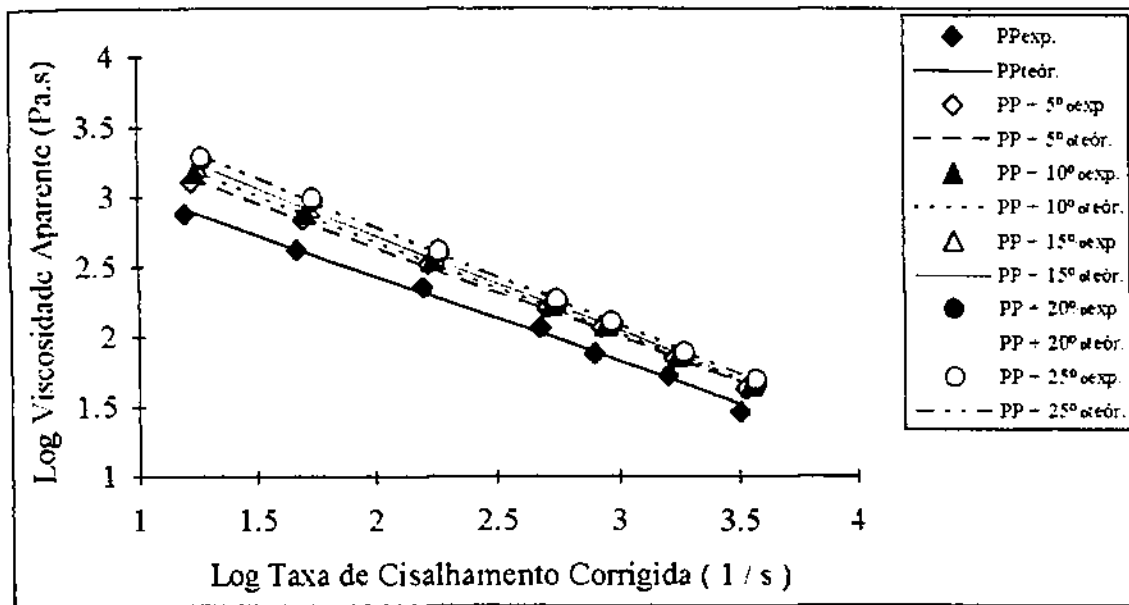


FIGURA 39 - Curvas exp. e teór. de viscosidade aparente versus taxa de cisalhamento cor. do polipropileno puro e dos compósitos com 5, 10, 25, 20 e 25% de atapulgita a 200 °C.

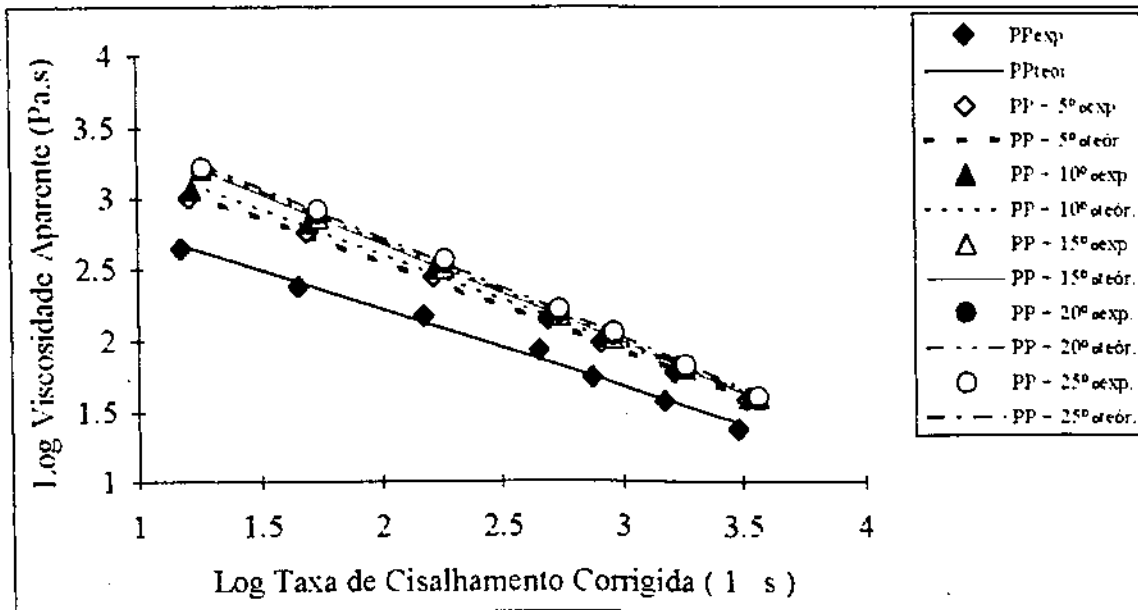


FIGURA 40 - Curvas exp. e teor. de viscosidade aparente versus taxa de cisalhamento cor. do polipropileno puro e dos compostos com 5, 10, 15, 20 e 25% de atapulgita a 220 °C.

Na FIG. 41, verifica-se que em uma taxa de cisalhamento de  $10 \text{ s}^{-1}$ , a viscosidade dos compostos a uma mesma temperatura é sempre maior que a do polipropileno puro. Com um aumento de 22% na temperatura a viscosidade aparente do composto com 5% de atapulgita é inferior à do polipropileno puro a 180°C.

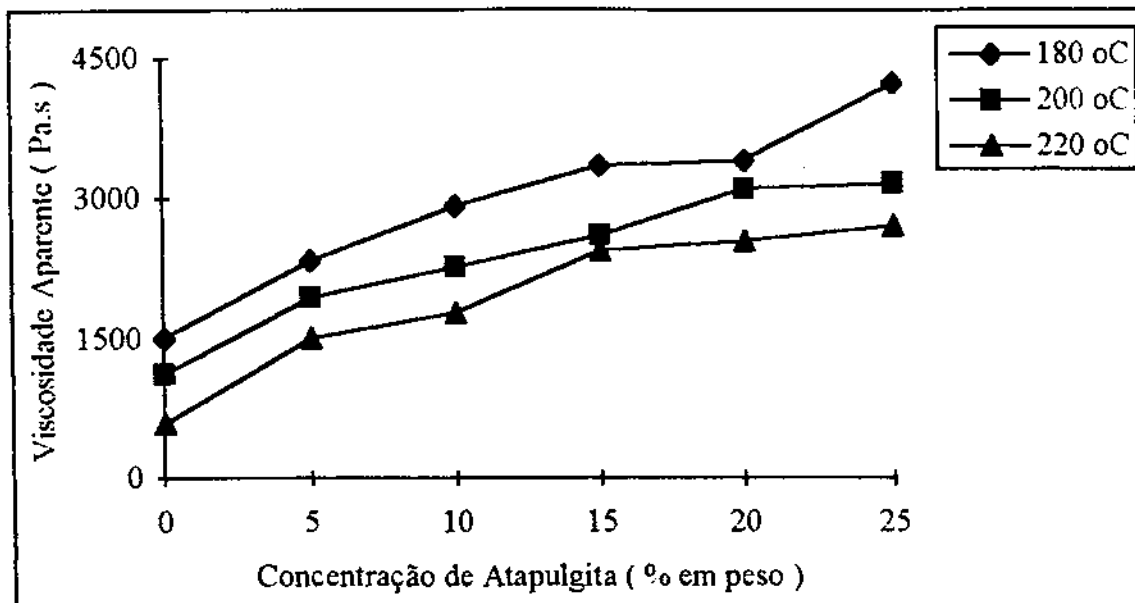


FIGURA 41 - Variação da viscosidade aparente ( $\eta_a$ ) com a concentração em peso de atapulgita na taxa de cisalhamento corrigida ( $\dot{\gamma}_w$ ) de  $10 \text{ s}^{-1}$ , nas temperaturas de 180, 200 e 220 °C.

Na FIG. 42, a  $500 \text{ s}^{-1}$ , a viscosidade aparente dos compósitos a uma dada temperatura é superior à do polipropileno puro, sendo que este aumento é menos intenso do que quando os compósitos são submetidos a taxa de  $10 \text{ s}^{-1}$ . Com um aumento de 22% na temperatura os compósitos com 5 e 10% de atapulgita apresenta viscosidade aparente inferior ao polipropileno puro a  $180^\circ\text{C}$ .

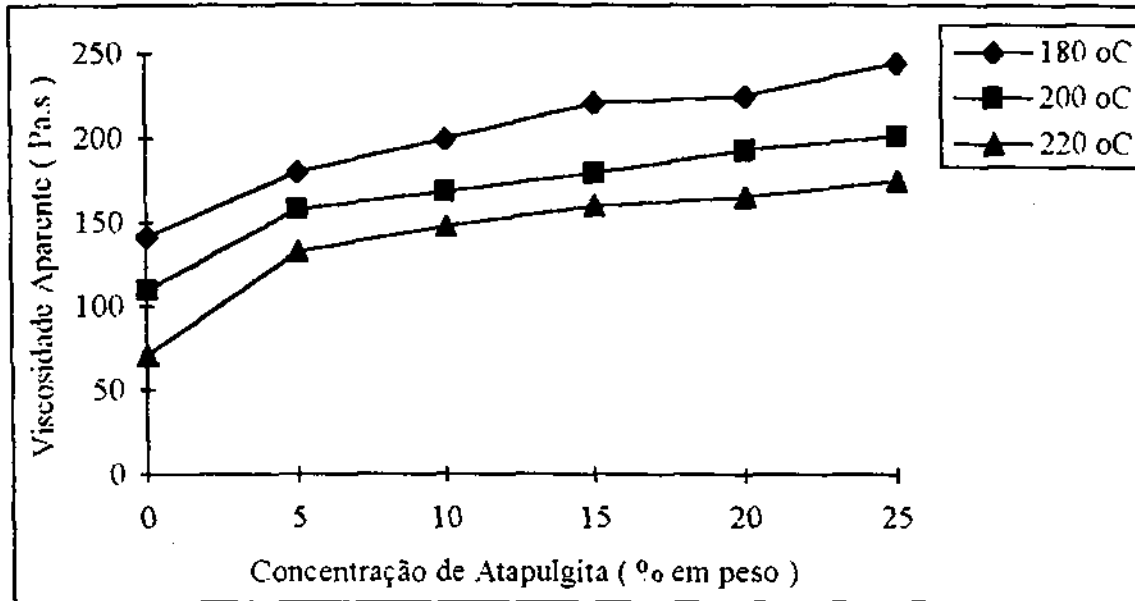


FIGURA 42 - Variação da viscosidade aparente ( $\eta_a$ ) com a concentração em peso de atapulgita na taxa de cisalhamento corrigida ( $\dot{\gamma}_w$ ) de  $500 \text{ s}^{-1}$ , nas temperaturas de 180, 200 e  $220^\circ\text{C}$ .

Na FIG. 43, a  $3500 \text{ s}^{-1}$ , os valores da viscosidade aparente dos compósitos aumentam ligeiramente em relação ao do polipropileno puro em todas as temperaturas e permanecem com valores semelhantes em todas as concentrações. Com um aumento de 11% na temperatura, apresentam valores de viscosidade aparente praticamente iguais ao do polipropileno puro a  $180^\circ\text{C}$ . Neste mesmo nível de cisalhamento, quando o aumento na temperatura é de 22%, os valores da viscosidade aparente de todos os compósitos são inferiores ao do polipropileno puro a  $180^\circ\text{C}$ . Isto mostra que em processos convencionais de transformação de polímeros e ou compósitos que desenvolvem taxas de cisalhamento

elevadas, como extrusão e injeção, a introdução de atapulgita no polipropileno em até 25% em peso, embora aumente sua viscosidade não prejudica sua processabilidade quando se trabalha na faixa de temperatura entre 200 e 220°C.

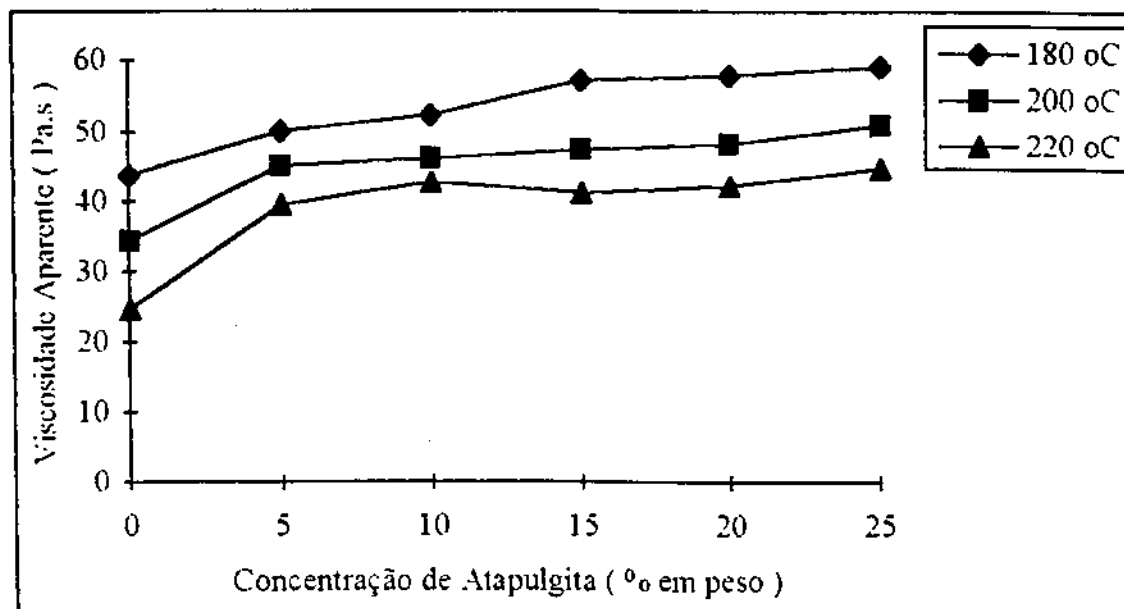


FIGURA 43 - Variação da viscosidade aparente ( $\eta_a$ ) com a concentração em peso de atapulgita em função da taxa de cisalhamento corrigida ( $\dot{\gamma}_w^\circ$ ) de  $3500 \text{ s}^{-1}$  nas temperaturas de 180, 200 e 220 °C.

Trabalhos reportados na literatura (MINAGAWA & WHITE, 1976; KATAOKA et al., 1978; CROWSON & FOLKES, 1980; SAINI et al., 1986; NANGUNERI et al., 1987; PIPES et al., 1994) mostram que polímeros carregados, exibem valores constantes de viscosidade aparente ( $\eta_a$ ) quando submetidos à taxas de cisalhamento baixas ( $0,01$  a  $1 \text{ s}^{-1}$ ). Neste caso forma-se o 1º. platô newtoniano, conforme visto nas FIG. 2 e 6 apresentadas no CAP. II. Limitações experimentais impediram que dados fossem obtidos em baixas taxas de cisalhamento de modo que pudéssemos comparar os nossos dados com os reportados na literatura. Assim, o primeiro platô newtoniano, onde a viscosidade aparente ( $\eta_a$ ) é constante com a taxa de cisalhamento, não pode ser observado pois a faixa de cisalhamento estudada foi de  $15$ - $3900 \text{ s}^{-1}$ .

## *CAPÍTULO VI*

### **6. CONCLUSÕES**

Neste estudo buscou-se através da caracterização reológica por reometria capilar desvendar o comportamento sob fluxo do sistema polipropileno - atapulgita, visto que este sistema vem sendo estudado pelo Grupo de Polimeros do DEMa/CCT desde 1989, principalmente no que se refere ao seu comportamento mecânico.

Considerando a introdução de 5, 10, 15, 20 e 25% em peso de atapulgita no polipropileno nas temperaturas de 180, 200 e 220°C e em taxas de cisalhamento aparente de 11,64 a 2327,12 s<sup>-1</sup>, concluiu-se que :

1. todos os sistemas apresentaram comportamento não-newtoniano, onde se verifica um decréscimo da viscosidade aparente com a taxa de cisalhamento caracterizando um comportamento pseudoplástico.

2. o modelo matemático utilizado para correlacionar os dados experimentais (aparentes e corrigidos) foi o da potência de Ostwald-de-Waele. o qual mostrou-se bastante adequado produzindo coeficientes de correlação próximos da unidade na maioria dos casos.

3. em relação às curvas de fluxo, observou-se que à medida que se aumentou a concentração de atapulgita, estas curvas apresentaram valores de tensões superiores, principalmente em baixas taxas de cisalhamento indicando uma tendência de formação de redes estruturais de partículas.

4. o índice da potência (n), ou seja, o índice que mede o grau de afastamento do comportamento newtoniano, diminuiu com o aumento da concentração de



atapulgita e aumentou com a temperatura até uma concentração de 15% em peso de atapulgita. A partir desta concentração não ocorreu alterações significativas no valor de  $n$  em todas as temperaturas estudadas

5. o índice de consistência ( $K$ ), aumentou com o aumento da concentração de atapulgita e diminuiu com o aumento da temperatura. A consistência para os compósitos com 5 e 10% de atapulgita a 220°C foi praticamente a mesma do polipropileno puro a 180°C.

6. as curvas de viscosidade aparente versus taxa de cisalhamento corrigida foram bem representadas pela Equação 18, onde os valores da correlação entre às variáveis foram próximos da unidade.

7. a viscosidade aparente em relação à taxa de cisalhamento corrigida, concentração de atapulgita e a temperatura, apresentou os seguintes comportamentos :

7.1. a viscosidade aparente diminuiu significativamente em todos os casos com o aumento da taxa de cisalhamento corrigida, caracterizando um comportamento pseudoplástico.

7.2. a viscosidade aparente aumentou com o aumento da concentração de atapulgita. Este aumento é mais significativo em baixas taxas de cisalhamento, onde geralmente surge um número maior de interações matriz-partícula e partícula-partícula formando aglomerados. Com o aumento da taxa de cisalhamento esses aglomerados são destruídos ocorrendo orientações das partículas diminuindo a viscosidade aparente significativamente. Acima de  $3000 \text{ s}^{-1}$ , os valores da viscosidade aparente de todos os compósitos tenderam para um único valor. Este efeito foi mais visível na medida em que se elevou a temperatura de 180 para 200 e 220°C.

7.3. a viscosidade aparente diminuiu a medida em que se elevou a temperatura. Verificou-se que, com um aumento de aproximadamente 22% na temperatura e em altas taxas de cisalhamento ( $3500 \text{ s}^{-1}$ ), os valores da viscosidade aparente de todos os compósitos foram inferiores ao do polipropileno puro à 180°C. Portanto, apesar da introdução de atapulgita em até 25% em peso no polipropileno aumentar a sua viscosidade aparente, não prejudica sua processabilidade, caso a temperatura seja elevada. Logo, quando se trabalhar com compósitos de polipropileno-atapulgita em processos de transformação que desenvolvem altas taxas de cisalhamento, como extrusão e injeção, na faixa de temperatura entre 200 e 220°C o processamento não será dificultado e pouca energia adicional será necessária para moldar estes compósitos.

8. não se verificou o surgimento do primeiro platô newtoniano, onde a viscosidade aparente é constante com a taxa de cisalhamento, pois a faixa de cisalhamento estudada é considerada elevada para tal observação.

## CAPÍTULO VII

### 7. SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

Para ampliar o espectro de conhecimentos do comportamento reológico do sistema polipropileno-atapulgita sugere-se :

1. estudar o mesmo sistema em faixas de cisalhamento diferentes da estudada neste trabalho e verificar que modelo reológico se aplica em cada caso.
2. repetir o sistema polipropileno-atapulgita com atapulgitas de granulometria diferente da utilizada.
3. verificar a influência de tratamentos superficiais na atapulgita no comportamento reológico do sistema polipropileno-atapulgita.
4. otimizar a etapa de mistura em equipamentos que proporcionem melhor dispersão das partículas, como a extrusora de dupla rosca, visando a redução de aglomerados.
5. utilizar uma matriz polimérica que apresente índice de fluidez maior, no sentido de melhorar o fluxo do compósito.
6. utilizar capilares com diferentes razões L/D (de mesmo diâmetro) de modo a se obter dados para se aplicar a correção de Bagley (correção dos efeitos de entrada).

7. verificar o efeito da concentração de atapulgita nos parâmetros elásticos: primeira diferença de tensões normais, recuperação de deformação por cisalhamento e módulo de cisalhamento aparente.

8. realização de microscopia eletrônica nos compósitos polipropileno-atapulgita após serem submetidos a altas taxas de cisalhamento, visando verificar se ocorreu orientação das partículas ou redução nos seus tamanhos.

9. aumentar a concentração de atapulgita e a temperatura para verificar a influência nos parâmetros reológicos (viscosos e elásticos) e conseqüentemente na processabilidade.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABNT - Associação Brasileira de Normas e Técnicas, norma NBR- 7181, 1984
- ADAMES, J. W. C.; KRIEGEL, H. J.; OTTER, J. L., J. Polym. Sci. A-2, 6, 871, 1978.
- AVELLA, M.; MARTUSCELLI, E.; SELLITI, C.; GARAGNANI, E., **Crystallization Behavior and Mechanical Properties of Polypropylene Based Composites**. Journal of Materials Science, n.22, p.3185-3193, 1987.
- BAGLEY, E.B., **End Corrections in the Capillary Flow of Polyethylene**. Journal of Applied Physics. n.3, p.624-627,1957.
- BASU, D.; BANERJEE, A.N; MISRA, A., **Comparative Rheological Studies on Jute - Fiber- and Glass-Fiber-Filled Polypropylene Composite Melts**. Journal of Applied Polymer Science, v.46, p.1999-2009, 1992.
- BIGG, D.M., **Rheological Analysis of Highly Loaded Polymeric Composite Filled With Non-Agglomerating Spherical Filler Particles**, Polymer Engineering and Science, n.8, p.512-518, 1982.
- BIGG, D.M., **Rheological Behavior of Highly Filled Polymer Melts**, Polymer Engineering and Science, n.4, p.206-210,1983.
- BIRD, R.B.; STEWART,W.E.; LIGHTFOOT. E.N.. **Fenómenos de Transporte**. Editorial Reverté S.A, Espanha, 1978.
- BIRD, R.B.; ARMSTRONG, R.C.; HASSAGER, O., **Dynamics of Polymeric Liquids**, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1977.
- BRETAS, R.S., **A Reologia de Polímeros para Leigos e Iniciados**. Plástico Moderno, Outubro, 1987.
- BRYDSON, J.A., **Flow Properties of Polymer Melts**, Plastics Institute, London, 1970.
- CHAPMAN, F. M. & LEE, T.E., SPE J., n.26, v.37, 1970.

- CHIU, W.Y. & HSUEH, T.C., The Viscoelastic Properties of PP/Glass Fiber Composites in Molten State. *Journal of Applied Polymer Science*, v.32, p.4663-4678, 1986.
- CHUNG, B. & COHEN, C., Glass Filled Thermoplastics. I. Wall and Processing Effects of Material Parameters. *Polymer Engineering Science*, n.16, p.1001-1007, 1985.
- COGSWELL, F.N., *Polymer Melt Rheology*, John Wiley e Sons, New York, 1981.
- COURY, J.R., Contribuição ao Estudo das Propriedades Reológicas de Fluidos Não newtonianos : Avaliação das Propriedades Viscosas do Fundido de Polietileno de Alta Densidade Carregado com Diatomito. Dissertação de mestrado, Escola Politécnica, USP, São Paulo-SP, 1979.
- CROWSON, R.J. & FOLKES, M.J., Rheology of Short Glass Fiber-Reinforced Thermoplastics and its Application to Injection Molding. II. The Effect of Material Parameters, *Polymer Engineering Science*, n.14, p.934-940, 1980.
- DEALY, J.M., *Rheometers for Molten Plastics*, Van Nostrand Reinhold Ltd., New York, 1982.
- FOX, R.W., *Introdução à Mecânica dos Fluidos*, Ed. Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1988.
- FUJIYAMA, M., Rheology in Polymer Processings, *Techno Japan*, n.11, p.28-46, 1986.
- FUJIYAMA, M. & KAWASAKI, Y., Rheological Properties of Polypropylene/ High Density Polyethylene Blend Melts. II. Dynamic Viscoelastic Properties, *Journal of Applied Polymer Science*, v.42, p.481-488, 1991.
- GOEL, D.C., Effect of Polymeric Additives on the Rheological Properties of Talc-Filled Polypropylene, *Polymer Engineering Science*, n.3, p.198-201, 1980.

- GRANADO, C.J.F.. Simulação de um Processo de Transformação de PEAD e de suas Blendas com PELUAPM. Dissertação de mestrado. Departamento de Engenharia de Materiais, UFSCar. São Carlos - SP, 1990.
- GRIM, R., Clay Mineralogy, Mc Graw - Hill Book Company, New York, 1968.
- GUPTA, A.K; RATNAM, B.K.; SRINIVASAN, K.R., Melt Rheological Properties of PP/EVA Blend. Journal of Applied Polymer Science, v.46, 281-293, 1992.
- HAGE JR, E.. Compósitos e Blendas Poliméricas. Apostila de Curso , Campinas-SP, 1989.
- HAN, C.D.; CHARLES, M.; PHILIPPOFF, W., Rheological Implications of the Exit Pressure and Die Swell in Steady Cappillary Flow of Polymer Melts.I.The Primary Normal Stress Difference and the Effect of L/D Ratio on Elastic Properties. Transactions of the Society of Rheology, n.3, p.393-408, 1970.
- HAN,C.D.; YU,T.C.; KIM,K.U.; Rheological Properties of Molten Polymers .I. Homopolymer Systems, Journal of Applied Polymer Science, v.15, p.1149-1162, 1971.
- HAN, C.D.. Rheological Properties of Calcium Carbonate-Filled Polypropylene Melts. Journal of Applied Polymer Science, v.18, p.821-829, 1974.
- HAN, C.D., Rheology in Polymer Processing, Academic Press, Inc., London, 1976.
- HAN, C.D.; SANDFORD, C.; YOU, H.G., Effects of Titanate Coupling Agents on the Rheological and Mechanical Properties of Filled Polyolefins. Polymer Engineering Science, n.11, p.849-854, 1978.
- HAN, C.D.; KIM,Y.J.; CHUANG, H.S., Rheological Properties of Molten Thermoplastics Resins. Polymer Engineering Reviewsn.1, p.1-28, 1983a.
- HAN, C.D., KIM,Y.J.; CHUANG, H.S.; KWACK, T.H., Rheological Properties of Branched Low-Density Polyethylene, Journal of Applied Polymer Science, v.28, p.3435- 3451, 1983b.

- HAN, C.D.; KWACK, T.H.; LUO, H.L., Effects of Coupling Agent on the Rheological Behavior and Processability of Polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science*, v.29, p.2599-2615, 1984.
- HOU, C.; ZHAO, B.; YANG, J.; YU, Z.; WU, Q., A Study on Rheologic Behavior of Polyphenylene Sulfide. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 56, 581-590, 1995.
- INONE, H. & KOHAMA, S., Effect of Polymeric Silane Coupling Agents on Adhesion of Polypropylene and Polystyrene to Glass. *Journal of Applied Polymer Science*, v.19, 1939- 1954, 1975.
- IZU, P.; MUNOZ, M.E.; PENA, J.J.; SANTAMARIA, A., Capillary and Slit-Die Flow of Two Liquid - Crystalline Polymers. The Effect of Pressure on Viscosity. *Journal Polymer Science*, v.31, p.347-356,1993.
- JACOVIC, M.S.; POLLOCK, D.; PORTER, R.S., A Rheological study of Long Branching in Polyethylene by Blending. *Journal of Applied Polymer Science*, v.23, p.517-527,1979.
- JONES, M.D.H., *Polymer Processing*, Chapman and Hall Ltd., New York, 1989.
- KITAOKA, T.; KITANO, T.;SASAHARA, M.; NISHIJIMA, K.,Viscosity of Particle Filled Polymer Melts, *Rheologica Acta*, n.2, p.149-155, 1978.
- LARANJEIRA, E., Avaliação dos Efeitos do Agente de Acoplamento (Titanato) no Sistema Polipropileno/Atapulgita. Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Química, UFPb, Campina Grande-Pb, 1992.
- LI, L. & MASUDA, T., Effect of Dispersion of Particles on Viscoelasticity of CaCO<sub>3</sub> - Filled Polypropylene Melts, *Polymer Engineering and Science*, n.14, p.841-847, 1990.
- MAITI, S.N. & MAHAPATRO, P.K., Melt Rheological Properties of Nickel Powder Filled Polypropylene Composites, *Polymer Composites*, n.4, p.291-296,1988.
- MAITI, S.N. & HASSAN, M.R., Rheological Properties of Polypropylene-Wood Flour Composites, *Journal of Applied Polymer Science*, v.37, p.2019-2032, 1989.



- MANO, E.B., Polímeros Como Materiais de Engenharia. Editora Edigard Blucher Ltda. São Paulo. 1991.
- MANRICH, S.; ROSALINI, A.; PEREIRA, W., Comportamento Físico de Compósitos Poliméricos Polipropileno/ Escamas de Vidro. Anais do 8o. Congresso brasileiro de Eng. e Ciência dos materiais, Campinas, p.475-478, 1988.
- MELO, T.J.A.; NAVARRO, R.F.; CARVALHO, L .H., Comportamento Reológico do Compósito Polipropileno-Atapulgita. Anais do 11o. Congresso de Engenharia e Ciências dos Materiais, Águas de São Pedro, v.2, p.1299-1301,1994.
- MIDDLEMAN, S., Fundamentals of Polymer processing. Mc Graw-Hill, Inc., New York. 1977.
- MINAGAWA, N. & WHITE, J.L., The influence of Titanium Dioxide on the Rheological and Extrusion Properties of Polymer Melts. Journal of Applied Polymer Science, v.20, p.501-523,1976.
- NANGUNERI, N.S.; RAO, N.S.; SUBRAMANIAN, N., Rheological Characteristics of Glass-fiber-filled Polypropylene Melts. Rheologica Acta, n.3, p.301-307,1987.
- NAVARRO, R.F., Propriedades Reológicas de Suspensões de Alumina em Polidemetil Siloxano, Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Química, UFPb. Campina Grande-PB, 1989.
- PIPES, R.B., COFFIN, D.W, SHULER, S.F., SIMACEK,, Non-Newtonian Constitutive Relationships for Hyperconcentrated Fiber Suspensions, Journal of Composites Materials, v.28, n.4, p.343-351, 1994.
- RABELLO, M.S., Comportamento Físico de Compósitos Polipropileno/Atapulgita : Um Estudo Comparativo, Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Química, UFPB, Campina Grande-PB, 1989.
- RAMOS, S.M.L.S., Efeitos da Atapulgita no Envelhecimento de Compósitos à Base de Polipropileno Moldados por Injeção. Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Química, UFPb, Campina Grande-PB, 1994.

- 
- ROCHETTE, A.; CHOPLIN, L.; TANGUY, P.A., Rheological Study of Mica-Filled Polypropylene as Influenced by a Coupling Agent. *Polymer Composites*, n.6, p.419-425, 1988.
- ROSSI, R. A., O Desempenho de Espécies Minerais em Promover Características de Reforço Termoplásticos, *Anais do I Congresso Brasileiro de Polímeros*, São Paulo, p.454-459, 1991.
- SAINI, D.R.; SHENOY, A.V.; NADHARNI, V.M., Melt Rheology of Highly Loaded Ferrite-Filled Polymer Composites. *Polymer Composites*, n.4, p.193-200, 1986.
- SANTOS, P.S., *Tecnologia de Argilas Aplicada às Argilas Brasileiras*, Ed. Edgard Blucher, v.1-2, São Paulo, 1975.
- SOUSA, P.S.B., *Propriedades Reológicas de Termoplásticos Carregados*, Dissertação de Mestrado. Departamento de Engenharia de Materiais. UFSCar. São Carlos-SP. 1989.
- SPERLING, L.H., *Introduction to Physical Polymer Science*, John Wiley e Sons, New York, 1986.
- SUETSUGU, Y. & WHITE, J.L., The Influence of Particle Size and Surface Coating of  $\text{CaCO}_3$  on the Rheological Properties of Its Suspensions in Molten Polystyrene, *Journal of Applied Polymer Science*, v.28, p.1481-1501, 1983.
- TADMOR, Z. & GOGOS, C.G., *Principles of Polymer Processing*, John Wiley e Sons, New York, 1979.
- TAGER, A., *Physical Chemistry of Polymer*, Mir Publishers, Moscow, 1978.
- TAKAHASHI, H.; MATSUOKA, T.; KURAUCHI, T., Rheology of Polymer Melts in High Shear Rate, *Journal of Applied Polymer Science*, v.30, p.4669-4684, 1985.
- THEOCARIS, P., The Adhesion Quality and the Extent of the Mesophase in Particulates, *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, v.3, p.204-231, 1984.
- TROTIGNON, J. P., Recent Advances on Mineral Reinforced Polymers, *Anais do II Congresso Brasileiro de Polímeros*, São Paulo, p.1-8, 1993.

VAXMAN, A. & NARKIS, M., Short-Fiber-Reinforced Thermoplastics. Part I. Rheological Properties of Glass Fiber Reinforced Noryl. Polymer Composites, v.10, p.78-83, 1989a.

VAXMAN, A. & NARKIS, M., Short-Fiber-Reinforced Thermoplastics. Part III : Effect of Fiber Length on Rheological Properties and Fiber Orientation. Polymer Composites, v.10, p. 454-461, 1989b.

VINOGRADOV, G.V. & MALKIN, A.Ya., Rheology of Polymer, Mir Publishers, Moscow, 1980.

WHITE, J.L., Principles of Polymer Engineering Rheology. John Wiley e Sons, Inc., New York, 1990.

WILKINSON, W.L., Non - Newtonian Fluids, Pergamon Press Ltd, New York, 1960.

## 9. ANEXOS

ANEXO 1 - Correção de Rabinowitch-Mooney

ANEXO 2 - Tabelas 2-7 . Dados de força (F) e velocidade (V) obtidos no reômetro capilar.

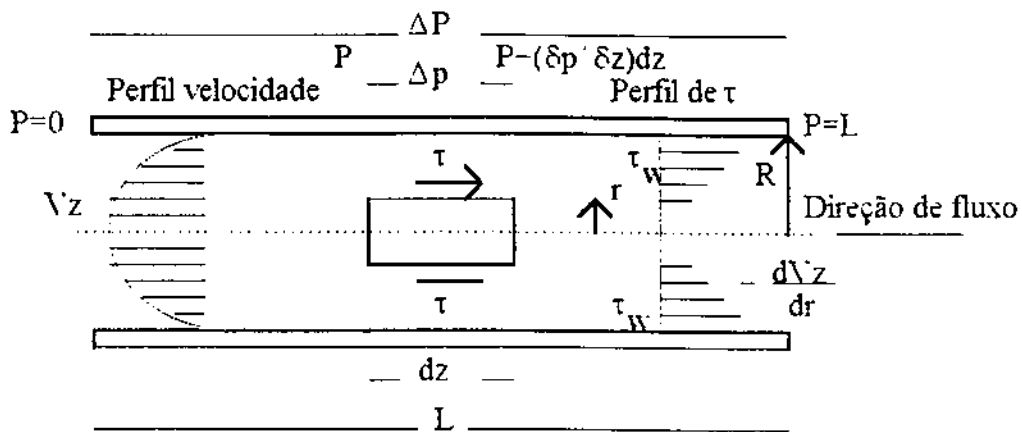
ANEXO 3 - Tabelas 9-14. Dados de tensão de cisalhamento ( $\tau$ ) e taxa de cisalhamento aparente ( $\dot{\gamma}_{a,w}$ ).

ANEXO 4 - Tabelas 27-32. Dados de viscosidade aparente ( $\eta_a$ ) e taxa de cisalhamento corrigida ( $\dot{\gamma}_w$ ).

## ANEXO 1

**Correção de Rabinowitsch-Mooney para escoamento de fluidos não-newtonianos em dutos de secção circular uniforme.**

Considere a figura abaixo, onde é mostrado um balanço de forças num elemento infinitesimal de fluido movendo-se ao longo de um tubo de secção circular uniforme:



Hipóteses :

- 1) não há deslizamento na parede do tubo;
- 2) o fluido é independente do tempo, ou seja,  $\gamma^c = f(\tau)$ ;
- 3) regime laminar e perfil de velocidade é constante ao longo do tubo de comprimento  $L$ ;
- 4) fluxo isotérmico e incompressível .

Para o escoamento de polímeros fundidos geralmente estas hipóteses não são verdadeiras, necessitando de correções posteriores nas variáveis de fluxo cisalhante.

A determinação da tensão de cisalhamento ( $\tau$ ) é feita considerando o equilíbrio de forças em um elemento infinitesimal cilíndrico de fluido de comprimento  $dz$  e raio  $r$  e com queda de pressão entre as extremidades logo, no equilíbrio tem-se:

$$2\pi r dz \tau = \pi r^2 \left(\frac{\partial p}{\partial z}\right) dz , \text{ rearranjando :}$$

$$\tau = (r/2)\left(\frac{\partial p}{\partial z}\right) \tag{45}$$

Considerando que o gradiente de pressão constante ou independente de  $z$  e aplicando a EQ. 45 a toda extensão do capilar, tem-se:

$$\tau = r \Delta P / 2L \quad (46)$$

Quando  $r = R$ , implica que  $\tau = \tau_w$ , portanto a tensão de cisalhamento na parede do capilar é :

$$\tau_w = \Delta P R / 2L \quad (47)$$

Dividindo (46)/(47) temos :

$$\tau = (r/R) \tau_w \quad (48)$$

A determinação da taxa de cisalhamento na parede é obtida para fluidos não-newtonianos e independentes do tempo, conforme definição da taxa de cisalhamento em cada ponto :

$$\gamma^\circ = f(\tau) = - dv_z / dr \Big|_{\text{na parede}}$$

onde:  $v_z$  é a velocidade linear do fluido a uma distância radial  $r$  do centro.

A taxa de cisalhamento varia de zero no eixo do capilar à um valor máximo na parede. Para o cálculo de vazão ( $Q$ ) através do capilar, o fluido é considerado uma superposição telescópica abstrata de conchas anulares, tal que:

$$Q = \int_0^R 2\pi r v_z dr = 2\pi \int_0^R r v_z dr$$

como  $v_z$  também depende de  $r$ , torna-se necessário a integração por partes  $\int v \cdot du = u \cdot v - \int u \cdot dv$ , fazendo  $du = r dr$  e  $u = r^2$ , então :

$$Q = 2\pi \int_0^R v_z r dr = 2\pi \left\{ \left[ \frac{r^2}{2} v_z \right]_0^R - \int_0^R \left( \frac{r^2}{2} \right) dv_z \right\}$$

O primeiro termo é nulo quando  $r = 0$  e também quando  $r = R$ , pois  $v_z = 0$ , logo pode-se escrever :

$$Q = -\pi \int_0^R r^2 dv_z$$

ou, usando a definição de taxa de cisalhamento :

$$\gamma^o = -dv_z / dr, \quad Q = -\pi \int_0^R r^2 \cdot \gamma^o \cdot dr$$

usando o valor de  $r$  da EQ. 48 e integrando com a tensão de cisalhamento como variável :

$$Q = -\pi \left\{ \int_0^{\tau_w} (R^2 \tau^2 / \tau_w) \cdot \gamma^o \cdot d(R\tau - \tau_w) \right\}$$

$$Q = -\pi (R^3 / \tau_w) \int_0^{\tau_w} \tau^2 \cdot \gamma^o \cdot d\tau$$

$$(Q \tau_w^3 / \pi R^3) = - \int_0^{\tau_w} \tau^2 \cdot \gamma^o \cdot d\tau$$

Diferenciando ambos os lados em relação a tensão de cisalhamento e usando a regra de Liebnitz para integrais definidas :

$$(1 / \pi R^3) [ \tau_w^3 (dQ / d\tau_w) ] = -\tau_w^2 \cdot \gamma^o$$

Substituindo  $\tau_w$  obtido da EQ. 47 e rearranjando temos:

$$\dot{\gamma}_w^c = (1/\pi R^3) [3Q + \Delta P (dQ/d\Delta P)] \quad (49)$$

Essa equação é conhecida como a equação de Rabinowitsch-Monney e permite o cálculo da taxa de cisalhamento na parede de tubos capilares utilizando dados experimentais mensuráveis R, Q, e P. Rearranjando matematicamente esta equação podemos escrever :

$$\dot{\gamma}_w^c = 4Q/\pi R^3 [(3n-1)/4n] = \dot{\gamma}_{a,w}^c [(3n-1)/4n] \quad (50)$$

onde: o termo  $n = d \text{Log} (R\Delta P / 2L) / d \text{Log} (4R/\pi R^3)$  é o fator de correção de Rabinowitsch que leva em conta o fato de que a taxa de cisalhamento na parede é maior para fluidos pseudoplásticos do que para fluidos newtonianos à uma dada vazão Q.



## ANEXO 2

Os dados apresentados nas TAB. 2-7 representam os resultados de velocidade (V) de descida do pistão e força (F) registrada pela célula de carga, obtidos no reômetro capilar.

**TABELA 2** - Dados de velocidade (V) e força (F) para o polipropileno puro a 180, 200 e 220°C.

V (cm min)	F (Kgf) a 180 °C	F(Kgf) a 200 °C	F(Kgf) a 220 °C
0.2	19.20	14.08	7.84
0.6	33.60	23.20	12.80
2.0	57.20	41.60	26.40
6.0	84.00	64.80	44.80
10.0	99.20	70.40	48.80
20.0	131.20	97.60	67.20
40.0	158.40	115.20	84.80

**TABELA 3** - Dados de velocidade (V) e força (F) para o polipropileno com 5% de atapulgita a 180, 200 e 220 °C.

V (cm min)	F (Kgf) a 180 °C	F (Kgf) a 200 °C	F(Kgf) a 220 °C
0.2	30,8	25,20	19,20
0.6	48,00	41,20	33,20
2.0	76,00	65,20	54,40
6.0	109,60	95,20	80,40
10.0	128,00	113,60	92,80
20.0	158,40	139,20	116,80
40.0	189,60	168,00	148,80

**TABELA 4** - Dados de velocidade (V) e força (F) para o polipropileno com 10% de atapulgita a 180, 200 e 220 °C.

V (cm min)	F (Kgf) a 180 °C	F (Kgf) a 200 °C	F (Kgf) a 220 °C
0,2	39,40	30,40	22,20
0.6	58,40	46,00	39,20
2.0	85,00	70,80	62,40
6.0	119,20	102,00	90,00
10.0	139,20	120,00	104,00
20.0	171,20	146,60	129,60
40.0	209,60	178,40	158,40

**TABELA 5** - Dados de velocidade (V) e força (F) para o polipropileno com 15% de atapulgita a 180, 200 e 220 °C.

V (cm min)	F (Kgf) a 180 °C	F (Kgf) a 200 °C	F (Kgf) a 220 °C
0.2	46.40	34.20	34.40
0.6	65.60	53.00	46.20
2.0	93.60	77.80	68,80
6.0	131.20	109.60	94.80
10.0	156.60	126.40	110.40
20.0	190.40	153.60	136.80
40.0	233.60	185.60	169.60

**TABELA 6** - Dados de velocidade (V) e força (F) para o polipropileno com 20% de atapulgita a 180, 200 e 220 °C.

V (cm min)	F (Kgf) a 180 °C	F (Kgf) a 200 °C	F (Kgf) a 220 °C
0.2	47.60	40.80	34.20
0.6	66.80	61.60	49.60
2.0	94.40	87.20	73.60
6.0	132.80	116.80	100.00
10.0	155.20	134.40	115.20
20.0	192.00	162.40	139,20
40.0	241.60	193.60	169.60

**TABELA 7** - Dados de velocidade (V) e força (F) para o polipropileno com 25% de atapulgita a 180, 200 e 220 °C.

V (cm min)	F (Kgf) a 180 °C	F (Kgf) a 200 °C	F (Kgf) a 220 °C
0.2	60.00	42.00	35.20
0.6	82.80	63.80	53.60
2.0	103,60	89.60	80,00
6.0	140.80	120.00	107,20
10.0	163.20	137.60	121.60
20.0	203,20	166.40	147,20
40.0	266.40	212.80	176.00

### ANEXO 3

As TAB. 9-14 representam os dados da tensão de cisalhamento ( $\tau_w$ ) e da taxa de cisalhamento aparente ( $\dot{\gamma}_{a,w}^c$ ) na parede do capilar obtidos através das EQ. 40 e 41 para o polipropileno puro e para os compósitos com 5,10,15, 20 e 25% de atapulgita.

**TABELA 9** - Dados de  $\tau_w$  e  $\dot{\gamma}_{a,w}^c$  para o polipropileno puro a 180, 200 e 220 °C.

$\dot{\gamma}_{a,w}^c$ (1/s)	$\tau_w$ (Pa) a 180 °C	$\tau_w$ (Pa) a 200 °C	$\tau_w$ (Pa) a 220 °C
11,64	16573,44	12153,86	6767,49
34,91	29003,52	20026,24	11048,96
116,36	49375,04	35909,12	22788,48
349,07	72508,80	55935,36	38671,36
581,78	85629,44	60769,28	42124,16
1163,56	113251,84	84248,32	58007,04
2327,12	136730,88	94440,64	73199,36

**TABELA 10** - Dados de  $\tau_w$  e  $\dot{\gamma}_{a,w}^c$  para o polipropileno com 5% de atapulgita a 180, 200 e 220 °C.

$\dot{\gamma}_{a,w}^c$ (1/s)	$\tau_w$ (Pa) a 180 °C	$\tau_w$ (Pa) a 200 °C	$\tau_w$ (Pa) a 220 °C
11,64	26586,56	21752,64	16573,44
34,91	41433,60	35563,84	28658,24
116,36	65603,20	56280,64	46958,08
349,07	94606,72	82176,64	69401,28
581,78	110489,60	98059,52	80104,96
1163,56	136730,88	120157,44	100821,76
2327,12	163662,72	145017,60	128444,16

**TABELA 11** - Dados de  $\tau_w$  e  $\dot{\gamma}_{a,w}^c$  para o polipropileno com 10% de atapulgita a 180, 200 e 220 °C.

$\dot{\gamma}_{a,w}^c$ (1/s)	$\tau_w$ (Pa) a 180 °C	$\tau_w$ (Pa) a 200 °C	$\tau_w$ (Pa) a 220 °C
11,64	34010,08	26241,28	19163,04
34,91	50410,88	39707,20	33837,44
116,36	73372,00	61114,56	53863,68
349,07	102893,44	88046,40	77688,00
581,78	120157,44	103584,00	89772,80
1163,56	147779,84	125681,92	111870,72
2327,12	180926,73	153994,88	136730,88

**TABELA 12** - Dados de  $\tau_w$  e  $\gamma_{a,w}^{\circ}$  para o polipropileno com 15% de atapulgita a 180, 200 e 220 °C.

$\gamma_{a,w}^{\circ}$ (1/s)	$\tau_w$ (Pa) a 180 °C	$\tau_w$ (Pa) a 200 °C	$\tau_w$ (Pa) a 220 °C
11.64	40052.48	29251.44	29694.08
34.91	56625.92	45749.60	39879.84
116.36	80795.52	67156.96	59388.16
349.07	113251.84	94606.72	81831.36
581.78	132587.52	109108.48	95297.28
1163.56	164353.29	132587.52	118085.76
2327.12	201643.53	160209.92	146398.73

**TABELA 13** - Dados de  $\tau_w$  e  $\gamma_{a,w}^{\circ}$  para o polipropileno com 20% de atapulgita a 180, 200 e 220 °C.

$\gamma_{a,w}^{\circ}$ (1/s)	$\tau_w$ (Pa) a 180 °C	$\tau_w$ (Pa) a 200 °C	$\tau_w$ (Pa) a 220 °C
11.64	41088.32	35218.56	29521.44
34.91	57661.76	53173.12	42814.72
116.36	81486.08	75271.04	63531.52
349.07	114632.96	100821.76	86320.00
581.78	133968.64	116014.08	99440.64
1163.56	165734.40	140183.68	120157.44
2327.12	208549.13	167115.52	146398.73

**TABELA 14** - Dados de  $\tau_w$  e  $\gamma_{a,w}^{\circ}$  para o polipropileno com 25% de atapulgita a 180, 200 e 220 °C.

$\gamma_{a,w}^{\circ}$ (1/s)	$\tau_w$ (Pa) a 180 °C	$\tau_w$ (Pa) a 200 °C	$\tau_w$ (Pa) a 220 °C
11.64	51792.00	36254.40	30584.64
34.91	71472.96	55072.16	46267.52
116.36	89427.52	77342.72	69056.00
349.07	121538.56	103584.00	92535.04
581.78	140874.24	118776.32	104964.12
1163.56	175402.25	143636.48	127063.04
2327.12	229956.49	183688.97	151923.20

## ANEXO 4

As TAB. 27-32 apresentam os dados da taxa de cisalhamento corrigida ( $\dot{\gamma}_w$ , em  $s^{-1}$ ) na parede do capilar e da viscosidade aparente ( $\eta_a$ , em Pa.s) obtidos através das EQ. 42 e 44 respectivamente para o polipropileno puro e para os compósitos com 5, 10, 15, 20 e 25% de atapulgita.

**TABELA 27** - Dados de  $\dot{\gamma}_w$  e  $\eta_a$  para o polipropileno puro a 180, 200 e 220°C.

180°C		200°C		220°C	
$\dot{\gamma}_w$	$\eta_a$	$\dot{\gamma}_w$	$\eta_a$	$\dot{\gamma}_w$	$\eta_a$
16,08	1030,54	15,91	763,92	15,08	448,66
48,23	601,32	47,71	419,70	45,24	244,24
160,77	307,12	159,04	225,78	150,78	151,13
482,29	150,34	477,12	117,23	452,34	85,49
803,80	106,53	795,19	76,42	753,90	55,87
1607,61	70,44	1590,38	52,97	1507,80	38,47
3215,22	42,53	3180,77	29,69	3015,60	24,27

**TABELA 28** - Dados de  $\dot{\gamma}_w$  e  $\eta_a$  para o polipropileno com 5% de atapulgita a 180, 200 e 220°C.

180°C		200°C		220°C	
$\dot{\gamma}_w$	$\eta_a$	$\dot{\gamma}_w$	$\eta_a$	$\dot{\gamma}_w$	$\eta_a$
17,18	1547,13	16,87	1289,61	16,41	1009,95
51,54	803,94	50,59	703,00	49,22	582,29
171,78	381,89	168,62	333,77	164,04	286,25
515,34	183,58	505,84	162,46	492,12	141,02
858,89	128,64	843,06	116,31	820,20	97,66
1717,78	79,60	1686,12	71,26	1640,39	61,46
3435,58	47,64	3372,24	43,00	3280,78	39,15

**TABELA 29** - Dados de  $\dot{\gamma}_w$  e  $\eta_a$  para o polipropileno com 10% de atapulgita a 180, 200 e 220°C.

180°C		200°C		220°C	
$\dot{\gamma}_w$	$\eta_a$	$\dot{\gamma}_w$	$\eta_a$	$\dot{\gamma}_w$	$\eta_a$
18,01	1888,16	17,43	1505,34	16,74	1144,75
54,02	933,16	52,28	759,49	50,20	673,98
180,06	407,48	174,26	350,70	167,34	321,88
540,17	190,48	522,77	168,42	502,01	154,75
900,27	133,47	871,28	118,89	836,68	107,30
1800,55	82,07	1742,57	72,12	1673,36	66,85
3601,10	50,24	3485,11	44,19	3346,72	40,85

TABELA 30 - Dados de  $\gamma_w^c$  e  $\eta_a$  para o polipropileno com 15% de atapulgita a 180, 200 e 220°C.

180°C		200°C		220°C	
$\gamma_w^c$	$\eta_a$	$\gamma_w^c$	$\eta_a$	$\gamma_w^c$	$\eta_a$
18.27	2191.76	17.94	1645.67	18.34	1619.34
54.80	1033.19	53.80	850.34	54.99	725.14
182.68	442.28	179.32	374.49	183.30	323.98
548.01	206.66	537.96	175.86	549.90	148.81
913.36	145.16	896.60	121.69	916.51	103.98
1826.72	89.97	1793.20	73.94	1833.01	64.42
3653.44	55.19	3586.41	44.67	3666.04	39.93

TABELA 31 - Dados de  $\gamma_w^c$  e  $\eta_a$  para o polipropileno com 20% de atapulgita a 180, 200 e 220°C.

180°C		200°C		220°C	
$\gamma_w^c$	$\eta_a$	$\gamma_w^c$	$\eta_a$	$\gamma_w^c$	$\eta_a$
18.28	2247.28	18.80	1873.41	18.43	1602.09
54.83	1051.55	56.38	943.09	55.26	774.73
182.77	445.83	187.93	400.53	184.20	344.90
548.30	209.06	563.77	178.84	552.60	156.21
913.83	146.60	939.60	123.47	920.99	107.99
1827.66	90.68	1879.20	74.60	1841.98	65.23
3655.32	57.05	3758.42	44.46	3683.96	39.74

TABELA 32 - Dados de  $\gamma_w^c$  e  $\eta_a$  para o polipropileno com 25% de atapulgita a 180, 200 e 220°C.

180°C		200°C		220°C	
$\gamma_w^c$	$\eta_a$	$\gamma_w^c$	$\eta_a$	$\gamma_w^c$	$\eta_a$
19.47	2659.82	18.59	1949.75	18.45	1646.62
58.40	1223.87	55.77	987.53	55.34	836.02
194.65	459.42	185.88	416.09	184.46	374.36
583.94	208.13	557.62	185.76	553.37	167.22
973.23	144.74	929.37	127.80	922.28	113.81
1946.46	90.11	1858.74	77.28	1844.57	68.88
3892.92	59.07	3717.47	49.41	3689.14	41.18