UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA

CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA

CURSO DE MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA

ESTUDO DAS PROPRIEDADES REOLÓGICAS DE SUSPENSÕES DE ATAPULGITA EM POLIÉSTER

LENILDE MÉRGIA RIBEIRO LIMA

CAMPINA GRANDE - PARAÍBA

JUNHO - 1996

LENILDE MÉRGIA RIBEIRO LIMA

ESTUDO DAS PROPRIEDADES REOLÓGICAS DE SUSPENSÕES DE ATAPULGITA EM POLIÉSTER

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^ª Ph.D. Laura Hecker de Carvalho - DEMa/ CCT/ UFPB Co-Orientador: Prof. MSc. Rômulo Feitosa Navarro - DEMa/ CCT/ UFPB

> Campina Grande - Paraíba Junho - 1996



L732e Lima, Lenilde Mercia Ribeiro. Estudo das propriedades reologicas de suspensoes de atapulgita em poliester / Lenilde Mercia Ribeiro Lima. -Campina Grande, 1996. 91 f. : il. Dissertacao (Mestrado em Engenharia Quimica) -Universidade Federal da Paraiba, Centro de Ciencias e Tecnologia. 1. Propriedades Reologicas. 2. Reologia. 3. Atapulgita. 4. Viscosimetro BROOKFIELD - RVT 5. Dissertacao. I. Carvalho, Laura Hecker de, Profa. Ph.D. II. Navarro, Romulo Feitosa, Prof. MSc. III. Universidade Federal da Paraiba -Campina Grande (PB). IV. Título DISSERTAÇÃO APROVADA EM: 26 /06 / 1996

Kaurs Sected Marval's

Prof^a Ph.D. Laura Hecker de Carvalho (Orientadora)

Alucio

Prof. MSc. Rômulo Feitosa Navarro (Co-orientador) Prof^a DSc Odelsia Leonor S. de Alsina (Examinador) Maios Aryee Ode Mela

Prof. MSc. Tomás Jeferson A. de Melo (Examinador)

> Campina Grande - Paraíba Junho - 1996

DEDICATÓRIA

A Deus A meus pais, Diva Ribeiro de Lima e José Dário de Lima À minha irmã, Lígia Maria Ribeiro Lima

AGRADECIMENTOS

À Prof^a Ph.D. Laura Hecker de Carvalho, pela eficiente e paciente orientação.

Ao Prof. MSc. Rômulo Feitosa Navarro, pela colaboração como co-orientador.

Aos Professores MSc. Suédina Maria de L. S. Ramos e Tomás Jeferson A. Melo, pelo empréstimo de artigos científicos.

À Coordenação de Pós-Graduação em Engenharia Química, representada pelos Professores Ph.D. Kepler Borges França e DSc. Odelsia Leonor S. de Alsina e pelas secretárias Maria José B. Cavalcanti e Maricé P. da Silva.

À UBM - União Brasileira de Mineração, pelo fornecimento do argilomineral atapulgita.

À HOECHST DO NORDESTE, pelo fornecimento da resina de poliéster ALPOLIT LP-8121.

À minha irmã e grande amiga Lígia e à minha amiga Vera, sempre presentes nos momentos mais difíceis, compartilhando todas as preocupações e sucessos da minha vida.

Aos amigos Osvaldo, Lucianna e Itamar, por me ajudarem a desvendar os mistérios de um computador; às minhas tias Margareth, Socorro e Maria da Luz, pelo empréstimo do computador e da impressora.

Aos meus amigos de mestrado Diva e Wilton . Os companheiros que, como eu, conseguiram superar as dificuldades de uma Pós-Graduação.

A todos que torceram, com sinceridade, pelo meu sucesso.

RESUMO

As propriedades reológicas de suspensões formadas por atapulgita dispersa em resina de poliéster insaturada foram estudadas, utilizando-se um viscosímetro BROOKFIELD-RVT. Os experimentos foram realizados com concentrações de 0, 10, 20, 25, 26, 28 e 30g de atapulgita/100 ml de resina de poliéster, em temperatura de (23 ± 2 °C) e pressão atmosférica (≅ 0.94 atm). Foram determinadas, então, as principais propriedades reológicas das suspensões de atapulgita em poliéster, ou seja, tensão de cisalhamento, taxa de deformação, viscosidade aparente e índice da potência. Os resultados mostraram que, em todo o alcance de concentrações estudadas, as suspensões de atapulgita em poliéster comportaram-se como fluidos Newtonianos, caracterizadas por uma viscosidade praticamente constante em toda a faixa de taxa de deformação estudada (0,1762 s⁻¹ a 3,5400 s⁻¹) e por um valor do índice da potência próximo à unidade. Os modelos matemáticos desenvolvidos com base nas características Newtonianas das suspensões mostraram-se eficazes para descrever o comportamento reológico do sistema atapulgita-poliéster estudado.

In this work the rheological properties of suspensions of attapulgite dispersed in an unsaturated polyesther resin were investigated by means of a Brookfield viscometer. The experiments were conducted at room temperature ($23\pm 2^{\circ}$ C) and atmospheric pressure ($\cong 0.94$ atm) for suspension concentrations of 0, 10, 20, 25, 26, 28 and 30g attapulgite/100 ml polyesther resin respectivelly. The rheological properties of these suspensions namely, shear stress, strain rate, apparent viscosity and power law index were then determined. The results show that, for the concentration range employed, the suspensions of attapulgite in polyesther exhibited a Newtonian behaviour, that is their apparent viscosity remained practically constant for all strain rates employed and their power law index had values close to one. The mathemathical models developped by taking into account the Newtonian characteristics of these suspensions were efficient on describing the rheological behaviour of the attapulgite/polyesther system investigated.

SIMBOLOGIA

- $\alpha \rightarrow$ Constante referente ao coeficiente angular da Equação (5.1) , (Pa.s 100ml/g)
- $\stackrel{\bullet}{\gamma} \rightarrow \text{Taxa}$ de deformação , (s⁻¹)
- $\lambda \rightarrow$ Constante de tempo da Equação (2.10), (s)
- δ → Espessura da camada transitória entre matriz polimérica e carga, da Equação (2.12)
- $\eta \rightarrow Viscosidade$, (Pa.s)
- $\eta_m \rightarrow Viscosidade$ do meio de dispersão da Equação (5.1) , (Pa.s)
- $\eta_a \rightarrow Viscosidade aparente$, (Pa.s)
- $\eta_r \rightarrow V$ iscosidade relativa , (Pa.s)
- $\eta_{n0} \rightarrow V$ iscosidade relativa para taxa de deformação zero , (Pa.s)
- $\eta_s \rightarrow Viscosidade do meio de dispersão , (Pa.s)$
- $\eta_{\text{sp}} \rightarrow \text{Viscosidade específica}$, (Pa.s)
- $[\eta] \rightarrow Viscosidade intrínseca, (Pa.s)$
- $\eta(C) \rightarrow Viscosidade da suspensão da Equação (5.1), (Pa.s)$
- ♦ → Fração volumétrica da fase sólida
- $\phi_m \rightarrow$ Fração volumétrica máxima de partículas
- $\phi_{\infty} \rightarrow$ Concentração máxima de sólidos
- $\tau_i \rightarrow$ Tensão de cisalhamento na velocidade i , (Pa)
- $\tau_{xy} \rightarrow$ Tensão de cisalhamento , (Pa)
- $A \rightarrow Area das placas paralelas da Figura 2.1$
- $A_n \rightarrow Coeficientes$ da série de potência da Equação (2.11)
- C → Concentração
- $C_c \rightarrow$ Concentração crítica
- $d \rightarrow Diâmetro das partículas de carga da Equação (2.12)$

- $E \rightarrow Módulo de Young$
- $E_0 \rightarrow M$ ódulo de Young da resina pura
- $F \rightarrow$ Força aplicada à placa inferior da Figura 2.1
- $K \rightarrow Indice de consistência, (Pa.s)$
- $k_B \rightarrow Constante de Boltzmann , (1,3805 x 10^{-23} J/K)$
- $k_c \rightarrow Constante da Equação (4.2)$, (Pa)
- $k_t(n) \rightarrow Constante da Equação (4.5) , (s^{-1})$
- $L_i \rightarrow$ Leitura do viscosímetro na velocidade i
- $M \rightarrow Peso molecular$, (g/mol)
- $n \rightarrow Concentração de fibras da Equação (2.10) , <math display="inline">(m^{\text{-3}})$
- $n \rightarrow \hat{I}$ ndice da potência
- n_i → Índice da potência na velocidade i
- $p \rightarrow Razão de aspecto$
- $T \rightarrow Temperatura$
- $T_0 \rightarrow Temperatura absoluta constante , (K)$
- $V \rightarrow Velocidade da placa inferior da Figura 2.1$
- $V_i \rightarrow Velocidade$, (*rpm*)
- Y → Distância entre as placas paralelas da Figura 2.1

SUMÁRIO

CAPÍTULO I	1
1. INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO II	4
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA GERAL	4
2.1. Introdução	4
2.2. Cronologia dos Primeiros Estudos Reológicos	5
2.3. Fluidos	6
2.3.1. Fluidos Newtonianos	6
2.3.2. Fluidos Não-Newtonianos	8
2.4. Parâmetros que Caracterizam Reologicamente os Polímeros	9
2.4.1. Viscosidade	9
2.4.2. Viscosidade Aparente	10
2.5. Reologia de Suspensões	10
2.5.1. Introdução	10
2.5.2. Suspensões	11
2.5.3. Suspensões Diluídas	12
2.5.4. Suspensões Concentradas de	
Partículas Inertes	15
2.5.5. Suspensões com Carga Ativa	16
2.6. Poliéster	19
2.6.1. Poliésteres Termoplásticos	20
2.6.2. Poliésteres Termofixos	21
2.7. Características da Atapulgita	22

CAPÍTULO III	26
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA ESPECÍFICA	.26
3.1. Introdução	26
3.2. Efeito da Atividade da Partícula na	
Reologia de Suspensões	.27
3.3. Efeito da Concentração de Partículas	
na Reologia de Suspensões	.29
3.4. Efeito da Granulometria na Reologia	
de Suspensões	35
CAPÍTULO IV	.38
4. MATERIAIS E MÉTODOS	.38
4.1. Introdução	38
4.2. Materiais Utilizados	.38
4.2.1. Meio de Dispersão	38
4.2.2. Fase Dispersa	.40
4.3. Equipamentos	42
4.4. Método	.42
4.4.1. Obtenção das Suspensões	.42
4.4.2. Determinação das Propriedades Reológicas	.44
a) Dependência com o Tempo	.44
b) Tensão de Cisalhamento	45
c) Índice da Potência	.45
d) Taxa de Deformação	.46
e) Viscosidade Aparente	.46
CAPÍTULO V	.47
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	.47
5.1. Introdução	.47
5.2. Análise da Dependência com o Tempo	.47
5.3. Análise do Efeito da Concentração de	
Carga na Propriedades Reológicas	52

i I

5.3.1. Curvas de Fluxo ou Reogramas	52
5.3.2. Efeito da Carga sobre a Viscosidade das Suspensões	56
5.3.3. Índice da Potência	61
CAPÍTULO VI	62
6. CONCLUSÕES	62
CAPÍTULO VII	64
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS POSTERIORES	64
CAPÍTULO VIII	66
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	66
ANEXOS.	75
ANEXO 1- Propriedades Reológicas do Sistema Atapulgita-Poliéster	
Obtidas Experimentalmente	76
ANEXO 2- Tabela de Valores das Constantes k _c e k _t	85
ANEXO 3- Comparação dos Modelos Matemáticos Referentes às	
Relações Tensão de Cisalhamento-Taxa de Deformação	
e Viscosidade Aparente-Concentração com os Dados	
Experimentais Obtidos	87

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 -	Representação da experiência de Newton	.7
Figura 4.1 -	Diagrama esquemático do equipamento utilizado	13
Figura 5.1 -	Curvas de comparação entre leitura ascendente	
	e leitura descendente, em função da velocidade,	
	para a resina pura	18
Figura 5.2 -	Curvas de comparação entre leitura ascendente	
	e leitura descendente, em função da velocidade,	
	para C=10g/100ml	18
Figura 5.3 -	Curvas de comparação entre leitura ascendente	
	e leitura descendente, em função da velocidade,	
	para C=20g/100ml	1 9
Figura 5.4 -	Curvas de comparação entre leitura ascendente	
	e leitura descendente, em função da velocidade,	
	para C=25g/100ml	19
Figura 5.5 -	Curvas de comparação entre leitura ascendente	
	e leitura descendente, em função da velocidade,	
	para C=26g/100ml	50
Figura 5.6 -	Curvas de comparação entre leitura ascendente	
	e leitura descendente, em função da velocidade,	
	para C=28g/100ml	50
Figura 5.7 -	Curvas de comparação entre leitura ascendente	
	e leitura descendente, em função da velocidade,	
	para C=30g/100ml	51
Figura 5.8 -	Reogramas do sistema atapulgita-poliéster5	63
Figura 5.9 -	Reogramas do sistema atapulgita-poliéster	j3

Figura 5.10- Curvas de viscosidade aparente em função da	
taxa de deformação, para o sistema atapulgita-	
poliéster	.55
Figura 5.11- Curvas de viscosidade aparente em função da	
taxa de deformação, para o sistema atapulgita-	
poliéster	.55
Figura 5.12- Curvas de viscosidade aparente em função da	
tensão de cisalhamento, para o sistema	
atapulgita-poliéster	.56
Figura 5.13- Curvas de viscosidade aparente em função da	
tensão de cisalhamento, para o sistema	
atapulgita-poliéster	.57
Figura 5.14- Curvas de viscosidade aparente em função da	
concentração, para o sistema atapulgita-poliéster	.58
Figura 5.15- Curva de viscosidade aparente em função da	
concentração, para o sistema atapulgita-poliéster	.60
Figura 5.16- Curva de índice da potência em função da	
concentração, para o sistema atapulgita-poliéster	.61

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 - Propriedades mecânicas da resina de
poliéster ALPOLIT LP-812139
Tabela 4.2 - Propriedades térmicas da resina de
poliéster ALPOLIT LP-812139
Tabela 4.3 - Propriedades elétricas da resina de
poliéster ALPOLIT LP-812140
Tabela 4.4 - Análise química da atapulgita de Nova
Guadalupe - Pl41
Tabela 4.5 - Análise granulométrica da atapulgita
de Nova Guadalupe - Pl41
Tabela A.1 - Dados experimentais fornecidos pelo
viscosímetro BROOKFIELD, para a
resina ALPOLIT LP-8121 pura77
Tabela A.2 - Dados experimentais fornecidos pelo
viscosímetro BROOKFIELD, para a
suspensão formada por 10 g de
atapulgita/100 ml de resina de poliéster
Tabela A.3 - Dados experimentais fornecidos pelo
viscosímetro BROOKFIELD, para a
suspensão formada por 20 g de
atapulgita/100 ml de resina de poliéster
Tabela A.4 - Dados experimentais fornecidos pelo
viscosímetro BROOKFIELD, para a
suspensão formada por 25 g de
atapulgita/100 ml de resina de poliéster

Tabela A.5 - Dados experimentais fornecidos pelo
viscosímetro BROOKFIELD, para a
suspensão formada por 26 g de
atapulgita/100 ml de resina de poliéster
Tabela A.6 - Dados experimentais fornecidos pelo
viscosímetro BROOKFIELD, para a
suspensão formada por 28 g de
atapulgita/100 ml de resina de poliéster
Tabela A.7 - Dados experimentais fornecidos pelo
viscosímetro BROOKFIELD, para a
suspensão formada por 30 g de
atapulgita/100 ml de resina de poliéster
Tabela A.8 - Propriedades reológicas da resina de
poliéster ALPOLIT LP-8121 pura
Tabela A.9 - Propriedades reológicas da suspensão
formada por 10 g de atapulgita / 100 ml
de resina de poliéster81
Tabela A.10- Propriedades reológicas da suspensão
formada por 20 g de atapulgita / 100 ml
de resina de poliéster81
Tabela A.11- Propriedades reológicas da suspensão
formada por 25 g de atapulgita / 100 ml
de resina de poliéster82
Tabela A.12- Propriedades reológicas da suspensão
formada por 26 g de atapulgita / 100 ml
de resina de poliéster82
Tabela A.13- Propriedades reológicas da suspensão
formada por 28 g de atapulgita / 100 ml
de resina de poliéster83

Tabela A.14- Propriedades reológicas da suspensão
formada por 30 g de atapulgita / 100 ml
de resina de poliéster83
Tabela A.15- Valores encontrados para o índice da
potência, para as suspensões estudadas
Tabela A.16- Valores de referência das constantes
k _c e k _t em função do número do
Spindle utilizado e do índice da
potência, respectivamente86
Tabela A.17- Comparação dos dados experimentais
com o modelo matemático obtido para
a relação tensão de cisalhamento-taxa
de deformação, para a resina de
poliéster ALPOLIT LP-8121 pura
Tabela A.18- Comparação dos dados experimentais
com o modelo matemático obtido para
a relação tensão de cisalhamento-taxa
de deformação, para a suspensão
formada por 10 g de atapulgita/ 100 ml
de resina de poliéster88
Tabela A.19- Comparação dos dados experimentais
com o modelo matemático obtido para
a relação tensão de cisalhamento-taxa
de deformação, para a suspensão
formada por 20 g de atapulgita/ 100 ml
de resina de poliéster89

İ

.

Tabela A.20- Comparação dos dados experimentais
com o modelo matemático obtido para
a relação tensão de cisalhamento-taxa
de deformação, para a suspensão
formada por 25 g de atapulgita/ 100 ml
de resina de poliéster
Tabela A.21- Comparação dos dados experimentais
com o modelo matemático obtido para
a relação tensão de cisalhamento-taxa
de deformação, para a suspensão
formada por 26 g de atapulgita/ 100 ml
de resina de poliéster
Tabela A.22- Comparação dos dados experimentais
com o modelo matemático obtido para
a relação tensão de cisalhamento-taxa
de deformação, para a suspensão
formada por 28 g de atapulgita/ 100 ml
de resina de poliéster90
Tabela A.23- Comparação dos dados experimentais
com o modelo matemático obtido para
a relação tensão de cisalhamento-taxa
de deformação, para a suspensão
formada por 30 g de atapulgita/ 100 ml
de resina de poliéster91
Tabela A.24- Comparação dos dados experimentais
com o modelo matemático obtido para
a relação viscosidade aparente-concentração91

CAPÍTULO I

1

1. INTRODUÇÃO

O rápido desenvolvimento de novos materiais, especialmente os compósitos poliméricos compostos por plásticos modificados carregados, aumentou a necessidade do conhecimento das propriedades de transporte dos fundidos poliméricos (ILIC & PHAN-THIEN, 1994).

A importância dos compósitos advém do fato destes possuírem propriedades específicas, características de seus materiais componentes, que possibilitam sua utilização nas mais variadas aplicações, visto que podem ser obtidos produtos finais com as propriedades desejadas para cada fim.

A otimização e o controle das condições de processamento e a história durante a fabricação de polímeros carregados são de importância fundamental para que se obtenham produtos finais com propriedades satisfatórias. Um dos problemas mais freqüentes diz respeito às interações entre a resina polimérica, a carga e, eventualmente, os aditivos químicos na superfície da carga (CHOPLIN, 1993). Sendo assim, torna-se imprescindível o estudo do material em estado fluido, para que se possa prever como será seu comportamento quando submetido ao processamento. As informações referentes ao comportamento dos compósitos poliméricos sob fluxo são obtidas por meio da reologia de polímeros. As composições formadas por um polímero em estado fluido e uma carga sólida dispersa são chamadas de suspensões, que constituem um dos sistemas mais estudados na atualidade. Inúmeras pesquisas têm sido desenvolvidas utilizando suspensões de partículas e de fibras. O controle reológico de tais sistemas multicomponentes é de extrema importância quando se deseja fabricar compósitos. Por um lado, deve-se conseguir uma dispersão a mais perfeita possível da carga na resina, com a finalidade de evitar zonas débeis no material e, por outro lado, é desejável uma viscosidade a mais baixa possível, para poder incorporar tanta carga quanto possível e que, desta forma, o material resultante tenha um custo mais baixo, além de melhores propriedades de fluxo na transformação subseqüente (LINARES et al., 1982).

As propriedades reológicas de uma suspensão são influenciadas, de um modo geral, pela forma, tamanho, atividade e concentração das partículas dispersas. A rigidez e o grau de dispersão das partículas de carga também afetam o comportamento reológico das suspensões (NAVARRO, 1992). Portanto, vários pesquisadores têm desenvolvido modelos matemáticos diversos, para descrever o comportamento reológico dos mais variados sistemas de suspensões poliméricas, levando em consideração alguns destes fatores.

Neste trabalho, estudou-se o comportamento reológico de suspensões poliméricas formadas por argilomineral atapulgita disperso em resina de poliéster insaturada. A possibilidade de variações na composição e as boas propriedades físicas e elétricas das resinas de poliéster, somadas ao seu grande uso na indústria, nos levou a escolhê-las como meio de dispersão para as suspensões aqui estudadas. A atapulgita, por sua vez, foi escolhida como fase dispersa por ser abundante na região Nordeste e para dar prosseguimento aos diversos estudos que vêm sendo realizados acerca da sua eficiência como carga para reforço, na Universidade Federal da Paraíba, pelo grupo do Departamento de Engenharia de Materiais, no Campus II. O presente estudo teve como objetivo específico determinar a influência da adição do argilomineral atapulgita sobre as principais propriedades reológicas do sistema (tensão de cisalhamento, taxa de deformação, viscosidade aparente e índice da potência). O trabalho também objetiva propor modelos matemáticos que correlacionem as dependências tensão de cisalhamento-taxa de deformação e viscosidade aparente-concentração e descrevam, com boa precisão, o comportamento reológico das suspensões estudadas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA GERAL

2.1. introdução

As propriedades mecânicas dos sistemas fluidos são estudadas no campo da mecânica conhecido como REOLOGIA (do grego *rheos*, que significa fluxo ou escoamento, e *logos*, que significa ciência). As propriedades reológicas caracterizam o comportamento de sistemas poliméricos sob deformação, determinando as relações entre tensão, deformação e taxa de deformação (TAGER, 1978).

A partir da década de 30, a produção comercial de novos materiais poliméricos sintéticos teve seu início, resultando em uma evolução nos processos de polimerização (HAGE, 1989). Com isso, tornou-se necessário que as indústrias de polímeros aperfeiçoassem suas técnicas, a fim de obter condições de processamento ótimas para cada novo material. Portanto, a processabilidade dos materiais poliméricos tem sido de grande interesse para a indústria de produção de polímeros. Por isso, o desenvolvimento de métodos para avaliá-la e melhorar as condições de processamento existentes é um ponto fundamental para o aperfeiçoamento das propriedades do produto final. O conhecimento do comportamento do polímero durante a etapa de processamento está intimamente relacionado às suas propriedades reológicas, no estado fluido (HAN, 1976).

Há três conceitos fundamentais para a compreensão de estudos reológicos. São eles: determinação do fluido sob consideração, obtenção de modelos reológicos que possam descrever as propriedades reológicas do fluido estudado e o desenvolvimento de técnicas experimentais que podem ser usadas para determinar as propriedades reológicas (HAN, 1976).

2.2. Cronologia dos Primeiros Estudos Reológicos

Os princípios da mecânica datam da época de Newton, no século XVII. Newton desenvolveu a teoria sobre fluidos, onde a dinâmica das partículas isoladas e dos pontos de interação entre as partículas era considerada, e realizou os primeiros estudos da resistência de sólidos em um meio material. Somente com Bernoullis e com Leonhard Euler, no século dezoito, é que a mecânica foi aplicada aos corpos macroscópicos em meio contínuo (WHITE, 1990).

Euler ampliou o estudo de Newton sobre o movimento das partículas em meio fluido à mecânica dos corpos macroscópicos e desenvolveu um conjunto de equações, relacionando as forças aplicadas à taxa de mudança do momento linear e o torque aplicado à taxa de mudança de momento angular. Em 1827, Augustin-Louis Cauchy desenvolveu instrumentos modernos e formulações da mecânica da deformação do contínuo, determinando o tensor tensão, o tensor deformação e o balanço diferencial de força (Equação do Movimento), relacionando os componentes de tensão (WHITE, 1990).

O conceito e teoria do comportamento dos fluidos Newtonianos foram completamente estabelecidos por volta de 1850.

O século XX foi a era do grande desenvolvimento no estudo das propriedades dos sistemas coloidais. Bingham destacou que os primeiros

químicos coloidais consideravam que o viscosímetro foi para a química dos colóides o que o galvanômetro foi para a ciência elétrica (WHITE, 1990). Um dos primeiros estudos sobre a reologia de suspensões diluídas foi realizado por Einstein (1906; 1911) e, até nos dias atuais, serve de base para os trabalhos realizados por pesquisadores na área de propriedades reológicas de suspensões (VINOGRADOV & MALKIN, 1980).

Nas seções subseqüentes e no Capítulo III, serão abordados com mais detalhes os principais trabalhos desenvolvidos neste século, sobre o estudo da reologia de suspensões. Antes, porém, serão definidos alguns conceitos básicos da reologia de materiais, destacando os principais tipos de fluidos e os parâmetros que caracterizam reologicamente os materiais.

2.3. Fluidos

De acordo com FOX (1988), os fluidos são substâncias que se deformam continuamente sob a ação de um esforço tangencial, não importando quão diminuto seja este esforço. Baseados nas relações entre tensão e deformação, bem como no tipo de deformação ocorrida, os fluidos dividem-se em Newtonianos e não-Newtonianos.

2.3.1. Fluidos Newtonianos

Os fluidos Newtonianos são aqueles que seguem o comportamento previsto pela Lei de Newton para a viscosidade. A experiência de Newton consiste de um fluido contido entre duas grandes placas planas e paralelas, de área A, separadas entre si por uma distância muito pequena Y (Figura 2.1). Supõe-se que o sistema esteja inicialmente em repouso, mas em t=0, a placa inferior movimenta-se, com uma velocidade constante V, na direção do eixo x. À medida que o tempo passa, o fluido desenvolve o perfil de velocidade no regime estacionário, o que torna necessária a aplicação de uma

força constante *F* para conservar o movimento da lâmina inferior (BIRD, 1978). Com isso, tem-se:

$$F/A = \eta V/Y \tag{2.1}$$

onde η é o coeficiente de proporcionalidade conhecido como VISCOSIDADE.





O esforço cisalhante aplicado sobre a superfície do fluido, na direção x, é designado por τ_{xy} e o componente x do vetor velocidade do fluido, por v_x (BIRD, 1978). Logo:

$$\tau_{xy} = F/A = \eta V/Y = \eta \, dv_x/dy \tag{2.2}$$

Assim:

$$\tau_{xy} = \eta \, \mathrm{d} v_x / \mathrm{d} y \tag{2.3}$$

A equação (2.3) pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\tau = \eta \dot{\gamma}$$
(2.4)

onde $\hat{\gamma}$ é a taxa de deformação sofrida pelo fluido, decorrente da tensão τ que lhe é aplicada.

2.3.2. Fluidos Não-Newtonianos

Os fluidos não-Newtonianos são aqueles que não obedecem à Lei de Newton. Neste caso, a viscosidade (agora chamada de VISCOSIDADE APARENTE) depende, além da temperatura e da pressão, de outros fatores, tais como taxa de deformação, equipamento no qual o fluido está contido ou, ainda, da história prévia do fluido (WILKINSON,1960). De acordo com NAVARRO (1989), os fluidos não-Newtonianos dividem-se em três tipos:

- os fluidos para os quais a taxa de deformação é função apenas da tensão de cisalhamento, sendo chamados, portanto, de independentes do tempo;
- os fluidos para os quais a relação entre tensão de cisalhamento e taxa de deformação depende do tempo a que o fluido foi submetido ao cisalhamento ou de sua história prévia, sendo chamados de dependentes do tempo;
- os fluidos que possuem características de materiais sólidos e de materiais fluidos, e exibem recuperação elástica parcial após a deformação, sendo chamados de viscoelásticos.

2.4. Parâmetros que Caracterizam Reologicamente os Polímeros

2.4.1. Viscosidade

A viscosidade é uma medida da energia que é dissipada por um fluido em movimento, quando o mesmo reage a uma força cisalhante que lhe é aplicada (RODRIGUEZ, 1984).

A relação entre tensão de cisalhamento e taxa de deformação, para fluidos Newtonianos, é expressa pela Lei de Newton:

$$\tau = \eta \dot{\gamma}$$

onde η é o fator de proporcionalidade conhecido como VISCOSIDADE. A dimensão da viscosidade é pascal x segundos (Pa.s). A viscosidade caracteriza a resistência de um sistema ao cisalhamento ou fricção interna (TAGER, 1978).

Dependendo da natureza das substâncias e da temperatura, sua viscosidade, em estado fluido, pode variar de milhares (para polímeros que possuem peso molecular relativamente baixo) a 10¹³ poises (na temperatura de transição vítrea).

À temperatura e pressão constantes, a viscosidade pode não depender das condições de deformação. O meio no qual isto aplica-se é conhecido como meio NEWTONIANO, que inclui muitos líquidos de baixo peso molecular (TAGER, 1978).

2.4.2. Viscosidade Aparente

A viscosidade aparente caracteriza os fluidos não-Newtonianos, que possuem uma relação não-linear entre tensão de cisalhamento e taxa de deformação (TAGER, 1978).

A viscosidade aparente depende da taxa de deformação e/ou da tensão de cisalhamento. De acordo com BARTENEV (1964), que ampliou as noções introduzidas por Newton, adicionando à sua equação um termo que expressa o efeito da temperatura, tem-se:

$$\log \eta_{a} = \log f_{1}(T) + \log f_{2}(M) + \log f_{3}(\tau)$$
(2.5)

Esta equação é válida unicamente para polímeros submetidos a baixas tensões de cisalhamento. À medida em que a tensão aumenta e a deformação torna-se muito intensa, o efeito da temperatura na viscosidade decresce (TAGER, 1978) e a equação não descreve adequadamente o comportamento do sistema.

2.5. Reologia de Suspensões

2.5.1. Introdução

O estudo reológico de materiais poliméricos tem sido realizado não apenas nos sistemas puros, mas também — e com grande ênfase nos últimos anos — naqueles que possuem mais de um componente, como é o caso dos polímeros carregados.

Polímeros carregados são sistemas multicomponentes e multifásicos. A categoria dos polímeros carregados pode incluir,

convencionalmente, vários sistemas multicomponentes que contêm um polímero; tais sistemas são espumas poliméricas (um polímero com uma carga gasosa), um autêntico polímero carregado (com uma carga sólida de várias formas geométricas, de esférica à fibrosa), as suspensões poliméricas (formadas por uma fase sólida dispersa em um fluido contínuo) e as blendas poliméricas (definidas como materiais originários da mistura física de dois ou mais polímeros). Para todas as composições indicadas existe o problema geral do efeito da composição na viscosidade, elasticidade e relaxamento do material. Os sistemas carregados exibem um conjunto de propriedades bastante complexo, devido às particularidades de sua estrutura, o que torna difícil a obtenção de conclusões gerais sobre seu comportamento (VINOGRADOV & MALKIN, 1980). Dentre os sistemas mais importantes para o estudo do comportamento reológico de polímeros carregados estão as suspensões, que serão descritas a seguir.

2.5.2. Suspensões

A mecânica das suspensões é um capítulo específico do estudo físico-químico das dispersões. Uma suspensão é uma mistura de duas fases distintas, das quais uma das fases é semelhante a um fluido contínuo, chamado fase dispersante ou meio de dispersão e a outra fase é descontínua e apresenta-se sob a forma de partículas sólidas dispersas no fluido, chamada de fase dispersa (FORTIER, 1967).

Apesar da complexidade da influência do teor de carga nas propriedades de uma dada mistura, existem modelos simples de situações para os quais o efeito da concentração da carga nas propriedades do composto pode ser determinado (VINOGRADOV & MALKIN, 1980). Existem várias maneiras diferentes para classificar os sistemas de duas fases dispersas, dependendo se a suspensão é diluída ou concentrada, se o meio suspenso consiste de partículas rígidas ou gotas deformáveis e se o meio de

suspensão e/ou gotas suspensas são fluidos Newtonianos ou não-Newtonianos (HAN, 1976).

O modelo mais simples de um composto carregado é uma suspensão diluída de partículas esféricas rígidas. À medida que a concentração de partículas aumenta, torna-se necessário levar em conta os efeitos hidrodinâmicos da interação das partículas dispersas. Portanto, deve-se considerar o papel que exerce a forma esférica das partículas, as quais se deformam quando são esticadas e podem exibir flexibilidade e mudar sua forma sob fluxo; isto exerce influência no comportamento da suspensão. Deve-se, também, levar em conta a interação entre as partículas de carga, que pode resultar em uma rede contínua tridimensional, que é parcialmente destruída sob deformação, e também a interação carga-meio de dispersão (VINOGRADOV & MALKIN, 1980).

2.5.3. Suspensões Diluídas

Este sistemas representam o modelo mais simples que possibilita revelar o efeito da introdução de uma carga sólida em uma matriz polimérica. O comportamento reológico de uma suspensão depende do tipo e da quantidade de partículas dispersas (KOSINSKI & CARUTHERS, 1986).

Einstein (1906;1911) foi o primeiro a realizar um estudo teórico da previsão da viscosidade de uma suspensão diluída de esferas rígidas e obteve, para a viscosidade η da suspensão (HAN, 1976):

$$\eta/\eta_s = 1 + 2.5 \phi$$
 (2.6)

ou, ainda,

$$\eta_{\rm sp} = 2,5 \,\phi \tag{2.7}$$

onde η_{sp} é a viscosidade específica do sistema e é dada por $(\eta - \eta_s) / \eta_s$; η é a viscosidade da suspensão; η_s é a viscosidade do meio de dispersão e ϕ é a fração volumétrica da fase sólida.

A equação (2.7) foi desenvolvida para cargas rígidas e esféricas e não pode ser aplicada a suspensões de partículas não-esféricas. Além disso, na sua derivação, assume-se que: não há qualquer interação hidrodinâmica entre as partículas de carga e o meio de dispersão; as partículas não sofrem deformação durante o fluxo; e, finalmente, o fluxo permanece laminar. Esta equação não leva em consideração o tamanho da partícula, podendo ser aplicada a quaisquer suspensões diluídas de partículas esféricas mono ou polidispersas de qualquer tamanho (VINOGRADOV & MALKIN, 1980).

O exemplo mais simples de partículas não-esféricas é o elipsóide. Uma análise teórica do comportamento de uma suspensão de partículas elipsoidais foi feita primeiramente por JEFFERY (1922). O principal fator que exerce influência sobre o modelo de uma suspensão de partículas elipsoidais é a possibilidade da orientação preferencial dos eixos durante o fluxo. Como resultado disso, surgem novos fenômenos mecânicos: a dependência da viscosidade aparente com a taxa de deformação; o desenvolvimento de tensões normais no fluxo sob cisalhamento; e a dependência da viscosidade com a geometria de fluxo, isto é, se o fluxo ocorre, deve-se saber se foi sob cisalhamento ou extensão. O mecanismo geral de todos estes fenômenos consiste na rotação de partículas durante o fluxo, que é determinada pela superposição de dois fatores: a orientação sob a ação de forças mecânicas e a desorientação causada pelo movimento Browniano (VINOGRADOV & MALKIN, 1980).

De acordo com MILLS (1971), citado por NAVARRO(1989), o modelo aplicado a suspensões diluídas de cargas dos tipos elipsóide e cilíndrica para a determinação da viscosidade é da forma:

$$\eta_r = \eta_{sp} + 1 = \exp\left[\left(2,5\phi + 0,399\phi (p-1)^{1,48}\right) / (1-K\phi)\right]$$
(2.8)

para $\phi < 0,01$

onde φ é a fração volumétrica da fase sólida; K é o índice de consistência e p é uma constante da equação que representa a razão de aspecto da fase sólida.

As fibras também podem ser usadas como cargas, adicionadas aos polímeros. Em tais sistemas, pode ser formada uma estrutura característica, devido ao emaranhamento e à adesão mecânica das fibras individuais. Visto que as fibras são relativamente longas (sua razão comprimento-diâmetro é alta) e são flexíveis, as partículas fibrosas ficam em contato com outras, mesmo a baixas concentrações (VINOGRADOV & MALKIN, 1980). O interesse pelo uso de suspensões de fibras tem crescido gradativamente nos últimos anos. Alguns pesquisadores têm desenvolvido inúmeros trabalhos utilizando estes sistemas. Dentre eles, destacam-se os trabalhos de ERCOLI & BIBBÓ (1992, 1993) e de BARBOSA & BIBBÓ (1991, 1992). Os primeiros trabalhos mostraram que, para o caso de fluidos com características pseudoplásticas, uma maior influência no comportamento reológico da suspensão é exercida pelo meio de dispersão; enquanto que, para fluidos Newtonianos, a reologia das suspensões é influenciada pelas fibras. As propriedades mecânicas e reológicas do produto final estão fortemente associadas à distribuição de orientação das fibras. Fibras orientadas fornecem resistência tênsil superior à fornecida pela introdução de fibras ao acaso, especialmente na direção paralela à tensão de cisalhamento aplicada (BARBOSA & BIBBÓ, 1991; 1992).

Segundo NAVARRO (1989), o modelo que melhor se aplica ao comportamento reológico de suspensões diluídas de fibras assimétricas é o obtido por NICODEMO & NICOLAIS (1974):

$$\eta_{r0} = \exp((8,52 \phi))$$
 (2.9)

onde η_{n0} é a viscosidade relativa para taxa de deformação zero.

GHOSH et al. (1995) desenvolveram um modelo matemático para descrever o comportamento de suspensões de polímeros termoplásticos carregados com fibras curtas, levando em consideração os efeitos da orientação das fibras; neste caso:

$$\eta_0 = \lambda n k_{\rm B} T_0 \tag{2.10}$$

onde λ é a constante de tempo que inclui o parâmetro de orientação; n é a concentração de fibras; k_B é a constante de Boltzmann e T₀ é a temperatura absoluta constante.

2.5.4. Suspensões Concentradas de Partículas Inertes

À medida que o teor de carga aumenta, tornam-se possíveis, e até mesmo inevitáveis, os contatos entre as partículas de carga e, quando uma determinada concentração é atingida, a carga também pode formar uma fase contínua. Quando o teor de partículas suspensas em um composto é aumentado, surgem novos efeitos hidrodinâmicos, mesmo se não houver interação físico-química entre a carga e o meio de dispersão. Estes efeitos são causados pelo fato de que o movimento individual das partículas passa a ser dependente da presença de outras partículas vizinhas. Isto significa que, em suspensões concentradas, as partículas estão envolvidas em interações hidrodinâmicas que afetam suas propriedades reológicas (VINOGRADOV & MALKIN, 1980). Na maioria dos casos, a dependência $\eta(\phi)$ pode ser representada por uma série de potência:

$$\eta_{sp} = \sum_{n=1}^{\infty} A_n \phi^n$$
(2.11)

onde $A_1 = 2,5$, e os valores dos coeficientes A_n (para n>1) são dados por uma teoria hidrodinâmica correspondente.

A equação (2.11) estabelece que η_{sp} deve ser uma função única do teor de carga ϕ , independente da média e da distribuição de tamanhos das partículas. De um modo geral, os valores dos coeficientes A_n são escolhidos empiricamente e dependem do número de termos mantidos na soma. Pode-se escolher um número de termos que seja suficiente para descrever a dependência experimental $\eta(\phi)$ com qualquer grau desejado de precisão (VINOGRADOV & MALKIN, 1980).

2.5.5. Suspensões com Carga Ativa

De acordo com VINOGRADOV & MALKIN (1980), o termo "atividade" de carga reflete qualitativamente a possibilidade de fortes interações específicas que ocorrem em polímeros carregados. Tais interações podem ocorrer entre as partículas de carga e entre o meio de dispersão e as partículas de carga.

O comportamento de composições poliméricas altamente carregadas é dominado pelas interações entre as partículas. A resistência e o grau destas interações dependem da concentração de carga, tamanho das partículas e características interfaciais entre o polímero e a carga (BIGG, 1983).

Se a carga é capaz de interagir com o polímero, os efeitos hidrodinâmicos são acrescentados ao fenômeno específico, que pode ser representado pela formação de uma camada transitória entre a matriz e a carga. Se o polímero interage quimicamente com a carga, esta camada transitória irá localizar-se na superfície das partículas rígidas de carga. Se a interação é mais fraca, apenas algumas camadas de polímero serão adsorvidas pela superfície da carga. Em gualquer caso, a interação do meio de dispersão com a carga pode ser explicada pelo surgimento de uma camada com uma certa espessura efetiva, δ , na superfície das partículas de carga; camada esta que está ligada à superfície e que aumenta o volume aparente da fase dispersa. Quando são estudadas suspensões diluídas, este efeito pode ser interpretado em termos do tratamento de Einstein da viscosidade de suspensões (VINOGRADOV & MALKIN, 1980). Supõe-se que a equação (2.11) seja cumprida, ou seja, η_{sp} é igual a 2,5 ϕ_{ef} , onde ϕ_{ef} significa o volume efetivo das partículas, ou seja, o volume aumentado pela espessura δ da camada adsorvida. Se $\delta \ll d$ (onde d é o diâmetro das partículas de carga), então:

$$\eta_{sp} = 2,5 (1+6\delta / d) \phi = k \phi$$
 (2.12)

onde k é um coeficiente relacionado à dependência de η_{sp} com ϕ .

Os efeitos reológicos causados pela interação das partículas de carga com o meio de dispersão polimérico alteram a influência da concentração das suspensões na viscosidade, bem como a variação do coeficiente k da fórmula, visto que este parâmetro é diretamente afetado pelas características das partículas. Normalmente, espera-se que a inclusão de cargas rígidas, mesmo em baixos teores, eleve a viscosidade do sistema, devido à diminuição do livre movimento das moléculas do meio de dispersão (VINOGRADOV & MALKIN, 1980). No entanto, PROKOPENKO (1977) verificou uma diminuição da viscosidade da suspensão com a adição de
pequenas quantidades de carga, atribuída à formação de um volume livre adicional na interface polímero-carga, o que causa uma menor resistência hidrodinâmica e, conseqüentemente, uma menor viscosidade da suspensão.

As interações específicas polímero-carga exercem, geralmente, o papel decisivo na manifestação das propriedades de fluxo de um composto. De interesse especial são os resultados de medidas da viscosidade de um composto no qual adiciona-se um modificador capaz de formar ligações químicas entre a carga inorgânica e a matriz polimérica. Estas moléculas que servem de ponte de união entre duas outras dissimilares são chamadas de AGENTES DE ACOPLAMENTO. Tem-se encontrado que a introdução destes agentes de acoplamento causa um decréscimo na viscosidade da composição carregada. Isto está possivelmente associado à mudança da situação hidrodinâmica, desenvolvida ao redor das partículas de carga, visto que sua ligação com a matriz altera as condições de fluxo das partículas rígidas, que passam a depender da vizinhança para que ocorram os movimentos na direção do escoamento (VINOGRADOV & MALKIN, 1980).

À medida que a concentração de partículas de carga aumenta, torna-se possível a ocorrência de interações entre as partículas de carga, o que pode levar à formação de agregados ou aglomerados que podem, eventualmente, produzir estruturas tridimensionais contínuas na suspensão (LIN, 1975; NAVARRO, 1989). Esta possibilidade é levada em consideração pelo modelo semi-empírico de MOONEY (1951), que prevê a dependência da viscosidade de suspensões concentradas em função da concentração de carga:

$$\eta_{r} = \eta_{sp} + 1 = \exp[2,5\phi / (1 - k\phi)]$$
(2.13)

A partir da década de 80, houve um aumento significativo no interesse de alguns pesquisadores para com o estudo das suspensões poliméricas e de seu comportamento reológico. Dentre os polímeros mais utilizados para o estudo de suspensões estão as resinas de poliéster que, segundo VILAS et al. (1992), são as resinas mais amplamente empregadas na fabricação de materiais compósitos na atualidade.

2.6. Poliéster

As resinas poliésteres constituem uma família de polímeros de alto peso molecular, resultantes da condensação de ácidos carboxílicos com glicóis, ou seja, possuem em suas cadeias o grupo —COO— como estrutura característica. Dependendo especificamente dos tipos de ácidos utilizados, classificam-se como resinas saturadas ou insaturadas (MANUAL BÁSICO DO POLIÉSTER INSATURADO, 1988).

O primeiro registro encontrado sobre a resina de poliéster data de 1847, quando o pesquisador sueco J. J. BERZELIUS obteve um sólido branco amorfo de natureza resinosa, a partir do aquecimento do glicerol com ácido tartárico (MILES & BRISTON, 1979). As resinas alquídicas (formadas a partir da reação entre um álcool e um ácido) foram desenvolvidas neste século,nas décadas de 20 e 30. Na década de 40, o monômero de estireno passou a ser utilizado para diluir poliésteres insaturados.

Normalmente, tanto os poliésteres termoplásticos como os termofixos são preparados usando-se o mesmo tipo básico de reação de condensação, em reator de destilação e vácuo. A reação de esterificação é conduzida em atmosfera de gás inerte, que pode ser N₂ ou CO₂, para evitar explosões, devido à violenta reação que ocorre quando o monômero reativo é adicionado à resina (MILES & BRISTON, 1979). Dependendo das condições de trabalho e do tipo e proporções das matérias-primas empregadas, podem-se obter resinas poliésteres com as mais diversas características, no que se refere ao seu grau de reatividade, dureza final, viscosidade, resistência ao calor e resistência química (ALBA S.A. INDÚSTRIAS QUÍMICAS, 1986).

2.6.1. Poliésteres Termoplásticos

Além dos policarbonatos, enquadram-se nessa categoria os polímeros lineares simples, que resultam da condensação do etilenoglicol e do ácido tereftálico:



POLI (TEREFTALATO DE ETILENOGLICOL) PET

O politereftalato de etilenoglicol (PET) pode ser usado sob a forma de fibras ou filmes. As fibras mais usadas comercialmente são o DACRON (DU PONT) e o TERYLENE (ICI), enquanto que o MYLAR é o filme que possui as melhores propriedades mecânicas, embora seja de alto custo (BILLMEYER, 1978). As películas e fibras de politereftalato de etilenoglicol foram desenvolvidas na Inglaterra, na década de 40 (RODRIGUEZ, 1984).

As principais propriedades da fibra de PET são a elevada resistência ao amassamento e a recuperação das deformações causadas pelo seu uso, bem como a baixa absorção de umidade, a capacidade de serem lavadas repetidamente e a rápida secagem. As fibras de poliéster raramente são utilizadas isoladamente, sendo misturadas ao algodão e à lã para a produção de produtos de vestuários; podem ser utilizadas, também, em cordões para pneumáticos, substituindo o RAYON (BILLMEYER, 1978).

Sob a forma de filme, o PET possui elevada resistência à tração, excelente resistência à ruptura por flexão e resistência ao impacto (BILLMEYER, 1978). Os filmes de poliéster reforçado são usados no isolamento elétrico, em embalagens para alimentos quentes e capacitores eletrônicos (MILES & BRISTON, 1979).

2.6.2. Poliésteres Termofixos

Polímeros termofixos estão sendo usados cada vez mais como matrizes em plásticos reforçados e compósitos. Particularmente intensivo é o uso de poliésteres insaturados em compostos complexos, de consistência borrachosa, contendo predominantemente cargas minerais e fibras de vidro, que são, então, transformados em artigos finais através da cura da resina (DANUSSO et al., 1987).

As resinas de poliéster termofixas podem ser obtidas a partir de ácidos ou de álcoois insaturados, ou seja, aqueles que possuem estruturas com duplas ligações carbono-carbono. Os poliésteres de ácidos insaturados são formados a partir do ácido cismaleico ou do fumárico, enquanto que os poliésteres de álcoois insaturados são obtidos principalmente a partir do álcool alílico (BILLMEYER, 1978). A partir das resinas insaturadas, oriundas das reações de policondensação, pode-se obter o material termofixo através da adição de um catalisador que promoverá reações em cadeia com monômeros vinílicos, tais como estireno (o mais empregado), metacrilato de metila e acetato de vinila, entre outros (TROTIGNON, 1982).

As principais propriedades dos poliésteres termofixos são a facilidade de manuseio, a rápida cura sem eliminação de voláteis, a estabilidade dimensional e, além disso, boas propriedades físicas e elétricas. As resinas de poliéster reforçadas com fibra de vidro são utilizadas na fabricação de cascos de barcos, peças e carrocerias para automóveis, tubos de conexão e aplicações elétricas.

Grande parte da versatilidade dos sistemas de poliéster reforçado reside na ampla variação possível na composição da resina e nos métodos de

fabricação, que permitem que as propriedades do produto tenham a medida exata dos requisitos de sua aplicação. Esta versatilidade se manifesta no grande número de componentes empregados nas formulações, que incluem diferentes tipos de carga que podem ser adicionadas às resinas (BILLMEYER, 1978).

2.7. Características da Atapulgita

Levando-se em conta que as fontes originais de matéria-prima vêm se esgotando ou ficando com um custo cada vez mais elevado e, dada a necessidade crescente de se produzir plásticos com propriedades específicas, existe uma tendência cada vez maior de incorporar cargas funcionais diversas aos polímeros, com a finalidade de diminuir custos e superar as desvantagens que os próprios materiais poliméricos possuem (LINARES et al., 1982).

Segundo RICHARDSON (1977), citado por RABELLO (1989), as cargas, fibras ou partículas possuem as mais variadas funções, que dependem da sua forma, razão de aspecto, propriedades intrínsecas e grau de afinidade com a matriz. As cargas são incorporadas ao polímero para que se obtenha melhoria nas propriedades desejadas, ou simplesmente para que se tenha um abaixamento de custo do produto.

Dentre as cargas mais utilizadas industrialmente, as minerais vêm se destacando na produção de compósitos poliméricos. Segundo RAMOS (1994), as principais cargas minerais utilizadas nos materiais poliméricos são os silicatos, os carbonatos e os óxidos. Os silicatos mais empregados são a caulinita e o talco. Dentre as cargas minerais mais utilizadas industrialmente na formulação de compósitos está o carbonato de cálcio (CaCO₃). Outras cargas bastante utilizadas são a mica e a sepiolita.

Uma carga que vem sendo estudada, na UFPB, para uso em compósitos poliméricos é a atapulgita. Isto por ser abundante na região Nordeste, ter baixo custo e conferir boas propriedades térmicas e físico-mecânicas ao produto final (RAMOS, 1994).

De acordo com ZANDONADI & SKITNEVSKI (1986), as atapulgitas, também chamadas de paligorsquitas, são argilominerais de estrutura em cadeia e de textura fibrosa. A atapulgita é um silicato hidratado de magnésio, tendo como fórmula química:

$$R_5 Si_8 O_{20} (OH)_2 (OH_2)_4 . 4 H_2 O$$

Nesta fórmula, *R* é o cátion Mg²⁺, o qual pode ser substituído parcialmente por Al³⁺; Fe³⁺; Fe²⁺, na folha octaédrica da camada 2:1. A deficiência de carga elétrica, então, é balanceada parcialmente pela substituição isomórfica de Si⁴⁺ por Al³⁺ na folha tetraédrica da mesma camada 2:1. A capacidade de troca de cátions (CTC) da atapulgita está na faixa de 20 a 30 miliequivalentes/100 g de argila (SANTOS & SANTOS, 1984).

A atapulgita é o representante típico dos argilominerais fibrosos, possuindo diâmetro que varia entre 50 Å e 100 Å e comprimento de 1μm a 10μm. Contém cerca de 20% de água em massa (SANTOS, 1984). Os primeiros estudos com o uso da atapulgita como carga para compósitos poliméricos foram realizados por RABELLO (1989), utilizando o polipropileno como matriz. RABELLO estudou o efeito da introdução do argilomineral ao polímero nas propriedades mecânicas do compósito e concluiu que a carga confere um aumento discreto na resistência mecânica do polipropileno até a concentração de 15%. Concentrações superiores provocaram a queda na resistência tênsil do compósito. A resistência térmica e estabilidade dimensional dos compósitos PP/atapulgita aumentaram significativamente com o teor de carga.

A partir do trabalho de RABELLO, outros pesquisadores desenvolveram estudos utilizando a atapulgita como carga reforçante. LARANJEIRA (1992) analisou a influência de tratamento superficial à base de titanato nas propriedades mecânicas de compósitos de polipropileno-atapulgita. Os resultados mostraram que a adição de até 3% do agente modificador não alterou a resistência à tração dos compósitos com concentrações de até 20% de carga. Com o aumento do teor de atapulgita, verificou-se um decréscimo na resistência à tração dos compósitos de carga tratada com titanato.

SILVA (1992) estudou o efeito do tratamento ácido da carga em compósitos de polietileno de baixa densidade-atapulgita. Os resultados mostraram que a introdução de ácido nítrico à carga proporcionou melhor adesão polímero-carga, resultando no aumento da resistência à tração do compósito. O módulo de elasticidade sob flexão não sofreu qualquer modificação com a adição de carga tratada até a concentração de 30%; a partir desta concentração, os resultados mostraram um aumento relativo desta propriedade, com a adição da atapulgita tratada com ácido nítrico.

O estudo da influência de atapulgita no envelhecimento de compósitos com matriz de polipropileno, moldados por injeção, foi realizado por RAMOS (1994). Concluiu-se que a atapulgita pode ser utilizada como agente reforçante a compósitos de PP moldados por injeção, embora os sistemas trabalhados em extrusora dupla-rosca tenham exibido melhores propriedades mecânicas. A concentração de 5% foi considerada como ótima com relação às propriedades mecânicas, térmicas, físicas e termo-mecânicas. A atapulgita acelera o processo de envelhecimento dos compósitos, devido à presença de ferro na sua estrutura, que contribui para a foto-oxidação do polipropileno. SANTOS (1995) realizou estudos sobre a influência de estabilizantes no envelhecimento de compósitos de PP-atapulgita, dando continuidade às pesquisas realizadas por RAMOS. Os resultados mostraram que a adição do estabilizante TINUVIN 327 não proporciona uma melhoria na

estabilização termo-oxidativa dos compósitos, enquanto que o TINUVIN 791-FF, que possui características antioxidantes, favoreceu a estabilização dos sistemas PP-atapulgita. A combinação destes dois estabilizantes forneceu uma melhor estabilização dos compósitos, atribuída à maior capacidade de estabilização térmica e aumento da estabilização foto-oxidativa com a adição do TINUVIN 791-FF.

SILVA (1995) estudou o efeito de agentes silanos nas propriedades mecânicas de compósitos polipropileno-atapulgita. Os resultados mostraram que teores de carga de 5 a 15% fornecem um aumento considerável nas propriedades dos compósitos. O tratamento com agente silano não provocou melhoria nas propriedades mecânicas do sistema, embora possa ser observado um ligeiro aumento na resistência ao impacto dos compósitos, o que caracteriza o agente silano como um lubrificante para os compósitos polipropileno-atapulgita.

Em estudo recente, MÉLO (1995) investigou o efeito da adição de carga nas propriedades reológicas do sistema polipropileno-atapulgita. Os resultados indicam que o comportamento pseudoplástico predomina em toda a faixa de concentração estudada (5 a 25%, em peso) para o sistema citado, visto que a viscosidade aparente diminui à medida que a taxa de deformação é aumentada. Observou-se ainda que um aumento na temperatura do sistema provocou um decréscimo no valor da viscosidade aparente que, a altas taxas de deformação, alcançou valores inferiores à do polipropileno puro a 180 °C.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA ESPECÍFICA

3.1. Introdução

A introdução de cargas funcionais aos plásticos tornou-se uma tendência muito forte nas últimas décadas, tanto nas indústrias quanto nos centros de pesquisa em polímeros. Isto tem sido feito com a finalidade de diminuir custos e de obter produtos finais com propriedades específicas, que podem ser fornecidas pela combinação dos polímeros com cargas apropriadas. O controle reológico destes sistemas multicomponentes é de extrema importância, já que a etapa de processamento do material pode definir e influenciar as suas propriedades finais. Baseados nisto, muitos trabalhos vêm sendo desenvolvidos na tentativa de se compreender melhor a influência que diferentes tipos de carga podem exercer sobre a reologia de compósitos poliméricos.

Este capítulo tem por objetivo fornecer um pequeno resumo dos principais trabalhos realizados no campo da reologia de suspensões, nas últimas décadas. As propriedades reológicas de suspensões poliméricas dependem, entre outros fatores, das interações entre as partículas de carga e entre estas e o meio de dispersão (ou seja, da atividade da carga), da concentração e da granulometria das partículas dispersas (NAVARRO, 1989). Sendo assim, este capítulo foi dividido em subítens, de acordo com o parâmetro que exerce influência no comportamento reológico das suspensões, ou seja: efeito da atividade da partícula, efeito da concentração de partículas e

efeito da granulometria na reologia de suspensões. Vale ressaltar que, embora inúmeros outros trabalhos tenham sido realizados no âmbito do estudo das propriedades reológicas de suspensões, citamos neste capítulo apenas aqueles que possuem uma afinidade direta com o tema desenvolvido neste trabalho de dissertação.

3.2. Efeito da Atividade da Partícula na Reologia de Suspensões

O efeito da interface carga-polímero no comportamento reológico de sistemas poliméricos depende das interações específicas entre o polímero, a carga e os aditivos químicos na superfície da partícula. Tais aditivos podem agir como agentes de acoplamento, agentes de molhamento ou lubrificantes internos. Agentes de acoplamento funcionam como uma ligação entre carga e matriz polimérica, levando ao aperfeiçoamento das propriedades finais do compósito sólido. Agentes de molhamento são essencialmente dispersantes, enquanto que os lubrificantes internos são, principalmente, agentes de processamento. Entretanto, um aditivo específico pode exercer as três funções simultaneamente (CHOPLIN, 1993). As interações partícula-partícula e partícula-polímero afetam o comportamento reológico das suspensões e isto tem levado inúmeros pesquisadores a estudar o efeito destas interações sobre a reologia dos sistemas de suspensões. Alguns destes trabalhos serão descritos a seguir.

BIGG (1983) estudou o efeito das interações entre as partículas no comportamento reológico de suspensões concentradas de óxido de alumínio em polietileno. Observou-se que à medida que a concentração de carga aumentou, o grau de interação entre as partículas aumentou, a princípio fracamente, e então, a altas concentrações, aumentou fortemente. Partículas menores que 1µm de diâmetro exibem forte tendência à aglomeração e à formação de uma rede tridimensional, o que causa um aumento na viscosidade do sistema. A situação da interface partícula-polímero também afeta o

comportamento reológico do sistema: quanto maior for a adesão entre o polímero e a carga, menor será a tendência das partículas a se aglomerarem e melhor será a dispersão. Os agentes de acoplamento estudados (sais de ácidos graxos insaturados, monoamida insaturada de ácido erúcico e ácidos orgânicos e glicerídios) foram eficazes na redução do grau de aglomeração, causando a diminuição da viscosidade da suspensão e facilitando a etapa de processamento.

NAVARRO (1992) faz uma análise qualitativa do efeito da carga nas propriedades reológicas de suspensões, levando em consideração a forma, concentração e tamanho das partículas, bem como as interações partícula-partícula e partícula-meio de dispersão existentes. De acordo com o autor, as interações entre as partículas de carga provocam a formação de agregados de partículas, que causam o aumento na viscosidade do sistema. As interações partícula-meio de dispersão resultam na formação de uma camada transitória na superfície das partículas de carga, constituída de camadas de polímero adsorvidas, contribuindo para o aumento do diâmetro das partículas. Esta camada transitória impede a livre movimentação das moléculas do líquido, provocando, portanto, um aumento na viscosidade da suspensão.

CHOPLIN (1993) estudou as propriedades reológicas de termoplásticos carregados, avaliando a influência de aditivos químicos. De acordo com o autor, a introdução de um agente de acoplamento ao sistema causa o decréscimo na viscosidade das suspensões. O efeito global destes aditivos depende, entretanto, das interações específicas, e o mesmo sistema aditivo-polímero, com duas cargas distintas, pode resultar em suspensões com importantes diferenças em seu comportamento reológico.

SUEYOSHI & SANTANA (1994) estudaram os efeitos do pH nas propriedades coloidais e reológicas de suspensões de bentonita aditivada com eletrólitos e poliacrilamida. Os resultados mostraram que, de um modo geral, a redução do pH da suspensão provoca um decréscimo na sua viscosidade aparente, explicado pela ocorrência de floculação do sistema. A adição de eletrólitos como o NaCl provoca inicialmente um aumento na viscosidade aparente do sistema, até que se atinge um máximo a 40g/l de NaCl e, a partir daí, o seu valor decai. O aumento inicial da viscosidade é atribuído à ocorrência de forças de atração de van der Waals, que surgem sob a forma de associações aresta-aresta, aumentando a viscosidade. Com o aumento do teor de cloreto de sódio, surgem associações face-face entre as partículas de carga, que reduzem a viscosidade aparente do sistema.

3.3. Efeito da Concentração de Partículas na Reologia de Suspensões

CHONG et al. (1971) utilizaram um viscosímetro de orifício para estudar o efeito da concentração e da distribuição do tamanho de partícula na viscosidade de suspensões concentradas de esferas de vidro em poliisobutileno (PIB). A partir dos dados obtidos, foi proposta a equação empírica

$$\eta_{\rm r} = E / E_0 = \{ 1 + 0.75 \left[\left(\phi / \phi_{\infty} \right) / \left(1 - \left(\phi / \phi_{\infty} \right) \right) \right] \}^2$$
(3.1)

onde η_r é a viscosidade relativa; *E* é o módulo de Young e o índice zero indica o polímero puro (não carregado); ϕ é a fração volumétrica de carga e ϕ_{∞} é a concentração máxima de sólidos. Esta equação correlaciona a viscosidade relativa da suspensão como função da concentração e tamanho de partícula de carga. Os dados obtidos indicaram que a viscosidade relativa de suspensões de partículas esféricas é independente da distribuição granulométrica das partículas e é função apenas da sua concentração volumétrica. A correlação dos dados obtidos para viscosidade relativa em função da concentração de carga, ajustados pela equação proposta, é excelente. Para o caso de sistemas diluídos e com partículas esféricas de

tamanho uniforme, a equação proposta reduz-se à equação de viscosidade de Einstein.

Os trabalhos realizados por LINARES et al. (1982a, 1982b) analisam a influência de cargas minerais (caulim, alumina e sepiolita) sobre as propriedades reológicas de compósitos de poliésteres termofixos. Observou-se que um aumento na temperatura do sistema provoca uma diminuição no valor de sua viscosidade, para qualquer uma das cargas estudadas. O estudo deteve-se apenas a fazer medições da viscosidade dos sistemas, a uma taxa de deformação constante de 20 rpm, variando apenas a concentração de carga. Os resultados mostraram que à medida que se aumentou o teor de carga, ocorreu um aumento na viscosidade do sistema.

HAN & LEM (1983a, 1983b) também estudaram o comportamento reológico de poliésteres insaturados. No primeiro trabalho (1983a), foi observada a influência da adição de um agente espessante no comportamento reológico da resina. Os resultados mostraram que, apesar da introdução do agente espessante ter provocado um pequeno aumento nos valores dos pesos moleculares médios numérico e ponderal, sua influência na viscosidade da resina foi bem mais significativa. Este aumento excessivo foi explicado pelas associações iônicas entre os íons do agente espessante e os ânions carboxílicos das resinas. No segundo trabalho (1983b), foi avaliada a influência da adição de cargas particuladas (carbonato de cálcio e silicato hidratado de alumínio) e fibra de vidro moída, bem como alguns aditivos para diminuir a retração do moldado, na mesma resina poliéster. Os aditivos soluções de poliacetato de vinila (PVA) e utilizados foram de polimetilmetacrilato (PMMA). Os resultados mostraram que os sistemas estudados exibiram comportamento Newtoniano, a exemplo da resina pura estudada no trabalho anterior, com a viscosidade aumentando à medida que as cargas foram introduzidas. Com relação aos aditivos, verificou-se que as viscosidades das misturas de resina de poliéster e solução de PVA situam-se entre as dos componentes individuais, enquanto que as viscosidades de

Um estudo das propriedades reológicas de suspensões de alumina em polidimetilsiloxano foi realizado por NAVARRO (1989). As suspensões apresentaram comportamento diferenciado acima e abaixo da concentração crítica observada. Em concentrações inferiores à crítica, as suspensões comportaram-se como fluidos Newtonianos. Acima da concentração crítica, em taxas de deformação variando entre 0 e 8 s⁻¹, as suspensões tornaram-se anti-tixotrópicas até assumirem o comportamento pseudoplástico, após a estabilização. Acima destes limites de taxa de deformação, as supensões retornaram ao comportamento Newtoniano. O comportamento pseudoplástico foi atribuído à destruição dos aglomerados de partículas formados, causada pela orientação devido à taxa de deformação aplicada ao sistema. À medida que esta taxa aumenta significativamente, os aglomerados são destruídos totalmente, devido à completa orientação das partículas e, portanto, a viscosidade da suspensão torna-se constante, caracterizando o comportamento Newtoniano a altas taxas de deformação.

NAVARRO & ALSINA (1991a, 1991b, 1992) desenvolveram estudos utilizando suspensões de alumina dispersa em polidimetilsiloxano, avaliando a influência da carga no comportamento reológico do polímero. No primeiro trabalho (1991a), o efeito da concentração de carga na pseudoplasticidade do sistema foi investigado. Os resultados mostraram que a adição de alumina provoca um aumento na viscosidade aparente das suspensões, que alcançaram uma concentração crítica, acima da qual o comportamento passou de Newtoniano a pseudoplástico. A influência da concentração de carga na relação torque-tempo e o efeito da taxa de deformação no tempo de estabilização foram estudados no segundo trabalho (1991b). Novamente, confirmou-se o surgimento de comportamento não-Newtoniano acima de uma concentração crítica, cujo valor depende da viscosidade do meio de dispersão, ou seja, quanto maior for esta viscosidade menor será o valor da concentração crítica. Neste caso, à medida que se aumentou a concentração de alumina, acima da concentração crítica, o sistema apresentou comportamento anti-tixotrópico. O trabalho desenvolvido

em (1992) mostra o comportamento pseudoplástico em tais sistemas, e isto é explicado pela tendência à formação de aglomerados, à medida que a viscosidade do sistema aumenta.

PAL et al. (1992) estudaram suspensões de argila em óleo, em concentrações que variaram de 0 a 31,2% de argila em volume. A este sistema foram adicionadas pequenas gotas de água, em concentrações variando de 0 a 0,6%. O estudo foi realizado considerando o sistema ternário argila-óleo-água como composto por dois sistemas binários: a emulsão água em óleo, cujos componentes não se misturam, e a suspensão argila em óleo. Para a emulsão, observou-se que, a baixos valores de concentrações de água, a semulsões comportaram-se como fluidos pseudoplásticos. Para o sistema argila em óleo, o comportamento foi semelhante: a baixas concentrações de água, as suspensões apresentaram comportamento Newtoniano; a partir de aproximadamente 23,2%, as suspensões apresentaram-se como fluidos pseudoplásticos. A análise do sistema ternário argila-óleo-água mostrou que a introdução da água provocou um aumento na viscosidade aparente do sistema, para um valor fixo de concentração de argila.

NAVARRO et al. (1992) utilizaram o argilomineral atapulgita adicionado à resina de poliéster e analisaram a sua influência na tixotropia deste sistema. O estudo mostrou que a carga utilizada age como um agente tixotrópico e sua introdução à resina causou um aumento na sua viscosidade que, na maioria dos casos, não foi muito significativo.

LIMA (1993) realizou um trabalho sobre a influência da concentração de alumina na reologia de suspensões que utilizavam como meio de dispersão um fluido Newtoniano de alta viscosidade. Os resultados obtidos confirmam os fenômenos observados por NAVARRO & ALSINA (1991a, 1991b, 1992), com relação à viscosidade aparente, concentração crítica e

pseudoplasticidade. Foram propostos os seguintes modelos para descrever o comportamento das suspensões:

 para o índice da potência, n 		
n = 1 ,	para $C \le C_c$	(3.2)
n = 1,1635 exp(-2,26x10 ⁻² C),	para $C_{\rm c}~$ < $C \leq 40~g/100ml$	(3.3)
n = 1,0868 + 1,47x10 ⁻² C ,	para $C_c~$ < $C \leq 25~g/100ml$	(3.4)
- para o índice de consistência, K		

 $K = 0.452 \exp(3.21 \times 10^{-2} C)$, para $5 < C \le 40 \text{ g/100ml}$

Outro trabalho de relevância é o de ILIC & PHAN-THIEN (1994), utilizando suspensões concentradas de partículas esféricas de poliestireno em polidimetilsiloxano. Para a obtenção dos dados reológicos foi utilizado um viscosímetro de esfera cadente, observado radiograficamente. No alcance de concentrações estudado (0-39,8%), todas as suspensões exibiram comportamento Newtoniano, tendo o modelo de VAN DEN BRULE & JONGSCHAAP (1991) mostrado a melhor correlação com os dados obtidos. Aumentando a concentração de sólidos, houve uma tendência à aglomeração das partículas de carga, resultando um aumento na viscosidade das suspensões, independente da taxa de deformação aplicada.

PORTO (1995) estudou a reologia de suspensões com alto teor de sólidos em um meio Newtoniano estável. O sistema utilizado foi a alumina dispersa em resina de poliéster. Os resultados indicaram um comportamento Newtoniano, tanto para a resina pura como para as suspensões de alumina em poliéster. Neste trabalho, não se alcançou a concentração crítica, visto que não foi observada uma variação brusca no comportamento da viscosidade aparente com relação à concentração de carga, em toda a faixa de taxa de deformação estudada (0,176 s⁻¹ a 1,755 s⁻¹). Foram propostos modelos para descrever o comportamento dos sistemas estudados:

(3.5)

- para a viscosidade aparente

$$\eta_a = 0,814 + 0,0274 \text{ C} \tag{3.6}$$

- para o índice de consistência

$$K = 0.81 + 0.028 C$$
 (3.7)

- para a tensão de cisalhamento

$$\tau = (0,814 + 0,0274 \text{ C}) \dot{\gamma}$$
(3.8)

3.4. Efeito da Granulometria na Reologia de Suspensões

Um dos primeiros trabalhos desenvolvidos no campo da reologia de suspensões foi a pesquisa realizada por MOONEY (1951). Tal pesquisa utilizava uma suspensão concentrada, tendo como sólidos dispersos partículas esféricas rígidas. O estudo foi realizado para observar o efeito das partículas na viscosidade da suspensão, sendo utilizada para tanto a equação de viscosidade de Einstein. A conclusão a que se chegou foi de que a distribuição granulométrica das partículas exerce um papel significativo no comportamento viscoso das suspensões, visto que foram obtidos modelos diferentes para sistemas monodispersos e polidispersos. Tal trabalho serviu de base para outros na mesma linha de pesquisa, como o de NAGASHIRO & TSUNODA (1980), que utilizou uma suspensão de partículas de óxido de ferro dispersas em resinas epóxi, em resinas fenólicas e em soluções de polivinil butiral. Das três suspensões estudadas, o valor mais baixo para a viscosidade intrínseca foi obtido pelo sistema óxido de ferro-resina fenólica, que demonstra ser superior às demais para aplicações práticas. O alto valor da viscosidade intrínseca das outras duas suspensões indica que existem agrupamentos de partículas contendo líquido imobilizado. O decréscimo da viscosidade, com o aumento da taxa de deformação, resulta de um decréscimo no tamanho médio

dos aglomerados de partículas. A dependência da viscosidade com a concentração é representada pela equação de Mooney;

2,303 log
$$(\eta/\eta_s) = [\eta] \phi / (1 - \phi/\phi_m)$$
 (3.9)

onde η_s é a viscosidade do meio de dispersão; [η] é a viscosidade intrínseca; ϕ é a fração volumétrica e ϕ_m é a fração volumétrica máxima de partículas.

WHITMORE (1979) estudou o efeito do tamanho e rigidez de partícula na viscosidade de uma suspensão composta por células de plasma sangüíneo (previamente separadas do plasma por centrifugação), dispersas em uma solução de dextran 40/sal isotônico/fosfato, diluída em água destilada. Os resultados mostraram que a forma das partículas exerce somente um efeito secundário no comportamento reológico, especialmente a altas taxas de deformação. Mesmo em valores mais baixos para a taxa de deformação, o efeito da forma da partícula na viscosidade aparente da suspensão não pode ser considerado como significativo, visto que na faixa estudada $(0,78 \text{ s}^{-1} < 2)$ < 230 s⁻¹) a viscosidade aparente relativa permaneceu praticamente constante. Quanto à rigidez da partícula, observou-se que partículas mais rígidas provocam um aumento na viscosidade das suspensões de partículas flexíveis. O comportamento observado nas suspensões de particulas rígidas foi o Newtoniano, com a concentração fixa de 34% das células de plasma; no caso das suspensões de partículas flexíveis, a viscosidade aparente relativa diminuiu à medida que a taxa de deformação aumentou, caracterizando um comportamento pseudoplástico.

O efeito do tamanho da partícula foi também objeto de estudo para CHIU & DON (1989), em seu trabalho sobre a viscosidade de suspensões de cloreto de sódio (NaCI) em polibutadieno com hidroxilas como grupos terminais (HTPB). Neste trabalho, concluiu-se que à medida que o tamanho da partícula diminui, o aumento na viscosidade torna-se mais pronunciado,

especialmente em baixas taxas de deformação. O fenômeno foi relacionado ao aumento da área superficial das partículas por unidade de volume, proporcionando maior interação entre as partículas e tendendo a formar aglomerados que, por sua vez, aumentam a resistência ao escoamento do sistema e, portanto, sua viscosidade.

DAENE & MEWIS (1994) investigaram o efeito da distribuição do tamanho de partículas nas propriedades reológicas de suspensões concentradas de polimetilmetacrilato (PMMA) em ácido poli(12)hidroxiesteárico. Observou-se que, substituindo uma quantidade pequena de partículas grandes por outras menores, em uma suspensão concentrada, mantendo a fração de volume efetivo total constante, diminui-se a viscosidade drasticamente. Por outro lado, substituindo uma pequena quantidade de partículas menores por outras grandes, dificilmente a viscosidade é afetada. Este comportamento pode ser atribuído à deformabilidade da camada polimérica do ácido. A mistura de vários tamanhos de partícula permite que a viscosidade seja reduzida, enguanto é mantida a mesma fração volumétrica total de partículas.

CAPÍTULO IV

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Introdução

Nesta seção, os materiais e os métodos utilizados no decorrer deste trabalho serão explicitados. Todo o procedimento experimental foi realizado no laboratório do Departamento de Engenharia de Materiais - DEMa, no Campus II, da Universidade Federal da Paraíba - UFPB.

4.2. Materiais Utilizados

4.2.1. Meio de Dispersão

Utilizou-se como meio de dispersão a resina polimérica de poliéster, denominada ALPOLIT LP-8121, fornecida pela Hoechst do Nordeste - Pernambuco.

A ALPOLIT LP-8121 é uma resina de poliéster insaturada, ortoftálica, dissolvida em estireno. Pertence aos tipos semi-reativos rígidoelásticos para a fabricação de peças reforçadas com fibra de vidro, pelo processo de injeção (BOLETIM INFORMATIVO DA HOECHST). As especificações mecânicas, térmicas e elétricas da resina ALPOLIT LP-8121 curada, sem reforço, de acordo com o Boletim Informativo da Hoechst, estão relacionadas nas Tabelas 4.1 a 4.3.

Tabela 4.1 - Propriedades mecânicas da resina de poliéster ALPOLIT LP-8121.Fonte : Boletim da Hoechst.

	MÉTODO DE ENSAIO	VALOR
Resistência ao Impacto (KJ/m²)	DIN 53453	5,0
Alongamento na Ruptura (%)	DIN 53455	2,5
Resistência à Tração (N/mm ²)	DIN 53455	50,0
Módulo de Elasticidade na Flexão (N/mm ²)	DIN 53457	3600,0
Resistência à Flexão (N/mm ²)	DIN 53452	85,0

Tabela 4.2 - Propriedades térmicas da resina de poliéster ALPOLIT LP-8121. Fonte: Boletim da Hoechst.

	MÉTODO DE ENSAIO	VALOR
Contração na Cura (%)	DIN 16946	Ca.7
Coeficiente de Dilatação Linear	VDE 0304	110 x 10 ⁻⁶
0-70 °C (K ⁻¹)		
Condutividade Térmica (W/mK)	DIN 52612	0,17
Temperatura de Transição Vítrea (Tg) (ºC)	DIN 53445	90,0
Distorção Térmica, segundo ISO/R75 (ºC)	DIN 53461	70,0

Tabela 4.3	-	Propriedades	elétricas	da	resina	de	poliéster	ALPOLIT	
		LP-8121. Fonte	e: Boletim	da	Hoechs	t			

	MÉTODO DE ENSAIO	VALOR
Resistência Específica (Ohm.cm)	DIN 53482	10 ¹⁵
Resistência Superficial (Ohm)	DIN 53482	10 ¹³
Fator de Perda Dielétrica a 10 ⁶ Hz	DIN 53483	0,045
Constante Dielétrica Relativa a 10 ⁶ Hz	DIN 53483	3,15

4.2.2. Fase Dispersa

Utilizou-se como fase dispersa o argilomineral atapulgita, originário do município de Nova Guadalupe - Piauí. A atapulgita foi fornecida pela União Brasileira de Mineração - UBM.

A atapulgita é o representante típico dos argilominerais fibrosos. Segundo Bradley, a estrutura cristalina desse argilomineral é constituída por camadas em forma de fita (*ribbon*), de duas unidades tetraédricas de silicato, ligadas por uma unidade octaédrica central por meio de oxigênios comuns (SANTOS, 1975).

De acordo com RAMOS (1994), a análise química da atapulgita de Nova Guadalupe forneceu a composição descrita na Tabela 4.4.

COMPONENTE	TEOR (%)		
SiO ₂ (Óxido de silício)	59,72		
Fe ₂ O ₃ (Óxido de ferro)	3,86		
Al ₂ O ₃ (Óxido de alumínio)	12,49		
CaO (Óxido de cálcio)	Traços		
MgO (Óxido de magnésio)	5,45		
Na ₂ O (Óxido de sódio)	0,03		
K ₂ O (Óxido de potássio)	0,12		
PR (Perda ao rubro)	18,30		
RI (Resíduo insolúvel)	0,38		

Tabela 4.4 - Análise química da atapulgita de Nova Guadalupe - PI. Fonte: RAMOS (1994).

MÉLO (1995) realizou a análise granulométrica da atapulgita de Nova Guadalupe, por peneiramento. Estes resultados estão reportados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 - Análise granulométrica da atapulgita de Nova Guadalupe - PI. Fonte: MÉLO (1995).

PENEIRA	ABERTURA (µm)	% RETIDO	% DE PARTÍCULAS PASSANTES
100	147	0,4	99,6
150	106	0,4	99,2
200	75	0,2	99,0
325	44	0,6	98,4

4.3. Equipamentos

Para a realização do trabalho, foram utilizados os seguintes equipamentos:

- Agitador mecânico de bastão, com velocidade controlada, modelo FISATON
 711
- 2. Balança de precisão, modelo SARTORIUS 2462, fabricado por Sartorius GMBH, Alemanha
- 3. Viscosímetro BROOKFIELD RVT, utilizando o spindle nº 1, fabricado por Brookfield Engineering Laboratories, Inc., EUA.

A Figura 4.1 mostra esquematicamente o viscosímetro BROOKFIELD e a geometria do rotor utilizado.

4.4. Método

O procedimento utilizado seguiu a metodologia descrita por NAVARRO (1989). Para tanto, o método foi dividido em duas etapas: obtenção das suspensões e determinação das propriedades reológicas.

4.4.1. Obtenção das Suspensões

Nesta etapa inicial, obtêm-se as suspensões a partir de um volume de 400 ml de resina de poliéster. Este volume de resina foi colocado em um becker de 600 ml e a ele adicionou-se a atapulgita, nas composições desejadas, em gramas, obtendo-se uma relação em gramas de atapulgita por 100 ml de resina. Iniciou-se com a concentração mais baixa (10g de

LEGENDA

1-	Motor síncrono
2-	Garra
3-	Ponteiro
4-	Eixo do pivô
5-	Pivô de articulação
6-	Rotor
7-	Recipiente para amostra
8-	Invólucro
9-	Conjunto de engrenagens
10-	Mostrador
11-	Mola espiral de calibração
12-	Mancal de rubi





Figura 4.1 - Diagrama esquemático do equipamento utilizado: (a) viscosímetro BROOKFIELD; (b) rotor utilizado (Spindle nº 1).

atapulgita/100ml de resina) e as composições subseqüentes (20, 25, 26, 28 e 30g de atapulgita/100ml de resina) foram obtidas a partir da suspensão de concentração imediatamente inferior. As suspensões assim preparadas foram, então, colocadas em repouso por 24 horas.

Passado o período de repouso, as amostras foram submetidas à agitação, em agitador mecânico FISATON, durante 5 minutos, na velocidade de 300 *rpm*, para que as partículas de atapulgita ficassem suspensas no meio de dispersão.

Imediatamente após a agitação mecânica, as amostras foram submetidas aos procedimentos para determinação das propriedades reológicas.

4.4.2. Determinação das Propriedades Reológicas

O procedimento utilizado para a determinação das propriedades reológicas seguiu a metodologia indicada nos manuais "Operating Instructions" e "More Solutions to Sticky Problems", BROOKFIELD (1980). Todos os experimentos foram realizados à temperatura de ($23 \pm 2^{\circ}$ C) e atmosfera local (≈ 0.94 atm).

a) Dependência com o Tempo

Para a determinação da dependência do comportamento reológico com o tempo, submeteu-se cada amostra homogeneizada à variação da velocidade de teste do viscosímetro, utilizando-se sempre o spindle 1. A velocidade variou, então, desde 0,5 *rpm* (menor velocidade) até a velocidade máxima onde se podia fazer a leitura no equipamento, ou seja, até a velocidade na qual a leitura não excedesse a escala, sem que o viscosímetro fosse desligado entre uma leitura e outra. A leitura foi feita após 2 minutos em cada velocidade. No momento em que se atingiu a velocidade na qual a leitura

excedeu a escala, repetiu-se o procedimento, desta vez submetendo-se a amostra à velocidade descendente do equipamento. A leitura descendente foi feita com o objetivo de se observar se existia diferença entre as leituras ascendente e descendente, ou seja, a histerese, o que pode ser facilmente mostrado quando se plota o gráfico de leitura *versus* velocidade.

b) Tensão de Cisalhamento

A tensão de cisalhamento é obtida pela multiplicação do valor da leitura no viscosímetro por um fator que corresponde ao spindle utilizado, seguindo o método de Mitschka. Assim:

$$\tau_{i} = L_{i} \times K_{c} \tag{4.2}$$

onde $k_c = 0,035$ Pa, para o spindle 1. Sendo assim, tem-se;

$$\tau_i = 0,035 \times L_i$$
 (4.3)

c) Índice da Potência

O índice da potência é uma grandeza que indica o quanto o fluido em questão se afasta do comportamento Newtoniano. De acordo com o método de Mitschka, este parâmetro é obtido através de uma regressão linear do tipo y = ax + b, feita com os pares de dados de velocidade de teste (V_i) e leitura (L_i) obtidos, ou seja, com (logV_i; logL_i). Quando a relação logL *versus* logV produzir uma reta, isto é, quando o coeficiente da correlação se aproximar de 1, o fluido em questão é denominado de fluido da potência, sendo o coeficiente a da regressão linear tomado como o índice da potência n. Se, ao contrário, a relação acima não produzir uma reta, deve-se, então, traçar uma curva suave interligando os pontos obtidos com os pares (logV_i; logL_i). Cada par desses corresponde a uma velocidade de teste. Em cada ponto deve-se calcular a inclinação, sendo o valor do índice da potência calculado pela equação:

$$n_i = dlog(L_i x k_c) / dlog V_i$$
(4.4)

d) Taxa de Deformação

Segundo o método de Mitschka, o valor da taxa de deformação é determinado, em s⁻¹, através da multiplicação da velocidade de teste V_i por um fator k_t, que será diferente para cada valor do índice da potência e depende, também, do spindle utilizado:

$$\dot{\gamma} = \mathbf{k}_{t}(\mathbf{n}) \times \mathbf{V}_{i} \tag{4.5}$$

e) Viscosidade Aparente

A viscosidade aparente, em Pa.s, é obtida através da divisão da equação que fornece o valor da tensão de cisalhamento (Equação 4.3) pela equação que fornece a taxa de deformação (Equação 4.5), ou seja,

$$\eta_a = \tau / \dot{\gamma} \tag{4.6}$$

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Introdução

A análise dos resultados obtidos será feita, basicamente, em duas etapas. Inicialmente, será determinado se a suspensão estudada é um fluido dependente ou independente do tempo. A dependência com o tempo é caracterizada quando os valores das propriedades reológicas, obtidos a partir da leitura no viscosímetro, variam com o tempo em que a suspensão é submetida ao cisalhamento no equipamento.

A segunda etapa da discussão será o estudo do efeito da concentração de carga nas propriedades reológicas das suspensões. Sendo assim, a influência que a introdução de atapulgita no poliéster exerce sobre as curvas de fluxo, viscosidade aparente e índice da potência do sistema atapulgita-poliéster, é analisada.

5.2. Análise da Dependência com o Tempo

A análise de todas as amostras estudadas mostrou que nenhuma delas apresentou comportamento dependente do tempo. As Figuras 5.1 a 5.7 mostram que houve uma diferença pequena e, por muitas vezes, não se verificou qualquer discrepância entre as leituras ascendente e descendente fornecidas pelo viscosímetro. Mesmo nos casos em que houve uma pequena



Figura 5.1 - Curvas de comparação entre leitura ascendente e leitura descendente, em função da velocidade, para a resina pura.



Figura 5.2 - Curvas de comparação entre leitura ascendente e leitura descendente, em função da velocidade, para C=10g/100ml.



Figura 5.3 - Curvas de comparação entre leitura ascendente e leitura descendente, em função da velocidade, para C=20g/100ml.



Figura 5.4 - Curvas de comparação entre leitura ascendente e leitura descendente, em função da velocidade, para C=25g/100ml.



Figura 5.5 - Curvas de comparação entre leitura ascendente e leitura descendente, em função da velocidade, para C=26g/100ml.



Figura 5.6 - Curvas de comparação entre leitura ascendente e leitura descendente, em função da velocidade, para C=28g/100ml.



Figura 5.7 - Curvas de comparação entre leitura ascendente e leitura descendente, em função da velocidade, para C=30g/100ml.

diferença, esta não foi suficiente para caracterizar as amostras como dependentes do tempo, sob as condições experimentais adotadas.

Suspensões que apresentam comportamento independente do tempo foram também observadas por ILIC & PHAN-THIEN (1994), que estudaram sistemas formados por poliestireno disperso em polidimetilsiloxano. A independência com o tempo foi explicada pela eficiente dispersão das partículas no meio fluido, obtida através da homogeneização das suspensões, antes de submetê-las ao equipamento de medições reológicas. A homogeneização impede que sejam formados aglomerados de partículas, que contribuiriam para o surgimento do comportamento dependente do tempo (NAVARRO, 1989).

5.3. Análise do Efeito da Concentração de Carga nas Propriedades Reológicas

Nesta etapa serão analisadas as possíveis modificações que a introdução do argilomineral atapulgita pode causar às suspensões, no que diz respeito ao comportamento reológico do sistema atapulgita-poliéster. Os dados utilizados para a construção das curvas expostas neste trabalho estão reportados nas Tabelas A.8 a A.15, no Anexo 1.

5.3.1. Curvas de Fluxo ou Reogramas

O comportamento da curva de tensão de cisalhamento versus taxa de deformação, para a resina de poliéster pura, mostra que o material é um fluido Newtoniano (Figura 5.8). A curva exibe uma relação linear entre a tensão de cisalhamento (τ) e a taxa de deformação ($\mathring{\gamma}$), típica dos fluidos que seguem a Lei de Newton para a viscosidade. Tal comportamento está em concordância com o observado por PORTO(1995), que estudou a reologia de suspensões de alumina em poliéster.

A introdução da atapulgita à resina, desde a mais baixa concentração (10g de atapulgita/100 ml de resina de poliéster) até a mais alta (30g/100ml), não provocou qualquer mudança no comportamento reológico das suspensões, com relação às suas curvas de fluxo (Figuras 5.8 e 5.9). Apenas houve modificação nas inclinações das curvas, com valores maiores para concentrações mais altas, o que indica um aumento na viscosidade das suspensões, à medida que se adiciona a carga, já que o valor da inclinação corresponde à viscosidade η , pela Lei de Newton.



Figura 5.8 - Reogramas do sistema atapulgita-poliéster.



Figura 5.9 - Reogramas do sistema atapulgita-poliéster.

As Figuras 5.10 e 5.11 mostram a influência que a adição de carga às suspensões exerce sobre as relações entre viscosidade aparente e taxa de deformação. Pode-se observar que o aumento na taxa de deformação não provoca uma modificação significativa nos valores da viscosidade. À medida que se aumentou o teor de carga no sistema, ocorreu uma pequena variação no valor da viscosidade com relação à taxa de deformação. Esta variação começou a ser observada a partir da concentração de 10g/100ml de resina (Figura 5.10). Observou-se um pequeno decréscimo na viscosidade à medida que a taxa de deformação aumentou. Este comportamento ocorreu apenas a pequenas taxas de deformação (abaixo de 1,0 s⁻¹), não podendo, portanto, ser cosiderado como um comportamento característico de um fluido pseudoplástico, visto que a variação do valor da viscosidade foi insignificante. Comportamento semelhante foi observado por PORTO (1995), quando foram estudadas suspensões de alumina em poliéster. Pode-se verificar que, como não houve mudanca brusca no comportamento da viscosidade em relação à taxa de deformação, à medida que a atapulgita foi introduzida ao sistema, as suspensões não alcancaram uma concentração crítica, que caracteriza a mudança no seu comportamento.

O comportamento da viscosidade aparente com relação à tensão de cisalhamento segue a mesma tendência observada para as curvas de viscosidade aparente versus taxa de deformação. Isto era esperado, visto que as curvas de tensão de cisalhamento versus taxa de deformação exibiram uma relação linear entre τ e $\mathring{\gamma}$, confirmando o comportamento Newtoniano das suspensões, em toda a faixa de concentração estudada. Portanto, as Figuras 5.12 e 5.13 mostram a viscosidade aparente aproximadamente constante, desde a concentração zero de carga até a máxima concentração estudada
As Figuras 5.10 e 5.11 mostram a influência que a adição de carga às suspensões exerce sobre as relações entre viscosidade aparente e taxa de deformação. Pode-se observar que o aumento na taxa de deformação não provoca uma modificação significativa nos valores da viscosidade. A medida que se aumentou o teor de carga no sistema, ocorreu uma pequena variação no valor da viscosidade com relação à taxa de deformação. Esta variação começou a ser observada a partir da concentração de 10g/100ml de resina (Figura 5.10). Observou-se um pequeno decréscimo na viscosidade à medida que a taxa de deformação aumentou. Este comportamento ocorreu apenas a pequenas taxas de deformação (abaixo de 1,0 s⁻¹), não podendo, portanto, ser cosiderado como um comportamento característico de um fluido pseudoplástico, visto que a variação do valor da viscosidade foi insignificante. Comportamento semelhante foi observado por PORTO (1995), quando foram estudadas suspensões de alumina em poliéster. Pode-se verificar que, como não houve mudança brusca no comportamento da viscosidade em relação à taxa de deformação, à medida que a atapulgita foi introduzida ao sistema, as suspensões não alcançaram uma concentração crítica, que caracteriza a mudança no seu comportamento.

O comportamento da viscosidade aparente com relação à tensão de cisalhamento segue a mesma tendência observada para as curvas de viscosidade aparente versus taxa de deformação. Isto era esperado, visto que as curvas de tensão de cisalhamento versus taxa de deformação exibiram uma relação linear entre τ e $\frac{1}{7}$, confirmando o comportamento Newtoniano das suspensões, em toda a faixa de concentração estudada. Portanto, as Figuras 5.12 e 5.13 mostram a viscosidade aparente aproximadamente constante, desde a concentração zero de carga até a máxima concentração estudada

54



Figura 5.10 - Curvas de viscosidade aparente em função da taxa de deformação, para o sistema atapulgita-poliéster.



Figura 5.11 - Curvas de viscosidade aparente em função da taxa de deformação, para o sistema atapulgita-poliéster.

(30g/100ml). Estes resultados estão de acordo com o comportamento observado por HAN & LEM (1983*b*) em suspensões formadas por carbonato de cálcio (CaCO₃) disperso em resina de poliéster. Com o aumento na tensão de cisalhamento, não houve qualquer modificação nos valores da viscosidade, em toda a faixa de concentração estudada (0 a 50% de CaCO₃). Continuando com as pesquisas com resina de poliéster, LEM & HAN (1983) estudaram a reologia de suspensões de carbonato de cálcio e óxido de magnésio (MgO) dispersos em poliéster insaturado. Os autores observaram o comportamento Newtoniano para todas as suspensões estudadas, visto que a viscosidade permaneceu constante à medida que a tensão de cisalhamento aumentou.



Figura 5.12 - Curvas de viscosidade aparente em função da tensão de cisalhamento, para o sistema atapulgita-poliéster.

56



Figura 5.13 - Curvas de viscosidade aparente em função da tensão de cisalhamento, para o sistema atapulgita-poliéster.

5.3.2. Efeito da Carga sobre a Viscosidade das Suspensões

A viscosidade das suspensões de atapulgita em poliéster apresentou comportamento uniforme, desde a velocidade de teste de 0,5 *rpm* até 10,0 *rpm*. Inicialmente, houve um aumento suave da viscosidade até a concentração de 25g/100ml. A partir desta concentração, o efeito foi mais significativo, à medida que se aumentou o teor de carga. Este comportamento está exibido na Figura 5.14. O aumento na viscosidade ocorreu de forma aproximadamente linear em cada uma dessas regiões, limitadas pela concentração de 25g/100ml.



Figura 5.14 - Curvas de viscosidade aparente em função da concentração, para o sistema atapulgita-poliéster.

LIMA (1993) analisou o comportamento reológico de suspensões de alumina em um fluido Newtoniano de alta viscosidade. Para tal sistema, foi alcançada a concentração crítica, a partir da qual ocorreu o aumento brusco na viscosidade, seguindo um comportamento exponencial. O aumento na viscosidade foi atribuído ao aumento do atrito entre as partículas de carga, causado pelas condições de empacotamento das mesmas.

NAVARRO (1989) e ILIC & PHAN-THIEN (1994) observaram comportamento semelhante ao das suspensões estudadas por LIMA. Para estes autores, o aumento na concentração de sólidos pode causar o surgimento de efeitos hidrodinâmicos entre as partículas de carga, facilitando a formação de aglomerados, que funcionam como obstáculos ao movimento destas partículas em relação às outras. Estes aglomerados de partículas provocam, então, um aumento na viscosidade do sistema. Os sistemas estudados por PORTO (1995), formados por alumina dispersa em resina de poliéster, exibiram aumento linear da viscosidade à medida que se aumentou o teor de carga, coincidindo, portanto, com o comportamento observado neste trabalho, com relação às suspensões de atapulgita em poliéster. De acordo com NAVARRO (1995), o fato das cadeias de poliéster serem lineares e rígidas, impede que as partículas de carga dispersas formem aglomerados. Com isso, as partículas ficarão separadas entre si pelas cadeias do fluido da suspensão,aumentando o atrito entre estas cadeias, o que irá causar um discreto aumento da viscosidade da suspensão, à medida que a concentração é aumentada.

Portanto, a dependência da viscosidade com a concentração, para os sistemas atapulgita-poliéster estudados, é descrita por uma equação do tipo y = ax + b (onde y representa a viscosidade da suspensão; x é a concentração de argilomineral presente; o coeficiente b é a viscosidade do meio de dispersão; e a é uma constante relacionada ao sistema, que representa o efeito que a carga exerce sobre a viscosidade da suspensão). Logo, temos;

$$\eta(\mathbf{C}) = \eta_{\mathrm{m}} + \alpha \mathbf{C} \tag{5.1}$$

Fazendo-se a regressão linear dos pares de dados de concentração e viscosidade (C;η), da Figura 5.15, para as suspensões de atapulgita em poliéster, obtemos:

 $\eta_m = 0,50923 \text{ Pa.s}$ $\alpha = 0,016 \text{ Pa.s } 100 \text{ml/g}$

Portanto, a Equação (5.1) toma a forma:

$$\eta(C) = 0,50923 + 0,016 C$$
 (5.2)

59



Figura 5.15 - Curva de viscosidade aparente em função da concentração, para o sistema atapulgita-poliéster.

A partir da Equação (5.2) pode-se, então, obter o modelo matemático que irá representar a relação entre tensão de cisalhamento (τ) e taxa de deformação ($\mathring{\gamma}$) para as suspensões estudadas. Temos, pela Equação (5.3):

$$\tau = \eta_{\rm s} \dot{\gamma} \tag{5.3}$$

Substituindo ns pelo seu valor da Equação (5.2):

$$\tau = (0,50923+0,016C) \dot{\gamma} \tag{5.4}$$

Comparando os dados obtidos para os valores de tensão de cisalhamento e taxa de deformação com o modelo matemático desenvolvido acima, podemos afirmar (de acordo com as Figuras 5.8 e 5.9) que a Equação (5.4) descreve com boa aproximação o comportamento das suspensões de

atapulgita em poliéster estudadas, como pode-se observar pelos desvios mostrados nas Tabelas A.17-A.23, no Anexo 3.

5.3.3. Índice da Potência

O valor do índice da potência praticamente não variou, em toda a faixa de concentração estudada. Como pode-se observar pela Figura 5.16, o índice da potência manteve-se em valores próximos à unidade, mesmo com a adição de quantidades consideráveis de atapulgita. Isto confirma o comportamento Newtoniano das suspensões, como observado também por PORTO (1995) em seus estudos com resina de poliéster como meio de dispersão.



Figura 5.16 - Curva de índice da potência em função da concentração, para o sistema atapulgita-poliéster.

CAPÍTULO VI

6. CONCLUSÕES

A análise dos resultados obtidos nos permitiu chegar às seguintes conclusões:

- 6.1. em todo o alcance de concentração estudado (0-30 g de atapulgita/100 ml de resina), observou-se comportamento independente do tempo para as suspensões de atapulgita em poliéster;
- 6.2. as curvas de fluxo ou reogramas do sistema atapulgita-poliéster exibiram formato linear, apresentando uma relação de proporcionalidade entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação, caracterizando um comportamento Newtoniano das suspensões estudadas. Tal comportamento pode ser descrito pelo modelo matemático obtido neste trabalho, para o sistema estudado, representado pela Equação (5.4);
- 6.3. a adição de atapulgita à resina de poliéster provocou uma pequena variação na relação viscosidade-taxa de deformação, em concentrações acima de 10 g de atapulgita/100 ml de resina. Abaixo desta concentração, a viscosidade permaneceu constante à medida que se adicionou a carga. Em concentrações superiores a 10 g/100 ml, observou-se um pequeno decréscimo na viscosidade aparente, à medida que a taxa de deformação aumentou até cerca de 1,0 s⁻¹. Apesar deste fenômeno, as suspensões

não podem ser consideradas pseudoplásticas, visto que o decréscimo da viscosidade foi pequeno;

- 6.4. a viscosidade das suspensões de atapulgita em poliéster não mostrou variação com relação à tensão de cisalhamento, à medida que a carga foi adicionada à resina. Isto confirma, novamente, o comportamento Newtoniano do sistema estudado;
- 6.5. o aumento do teor de atapulgita nas suspensões provocou um aumento no valor da viscosidade das amostras estudadas, em todo o alcance de velocidade utilizado (0,5 *rpm* a 10,0 *rpm*). Este aumento apresentou comportamento aproximadamente linear, podendo ser descrito com boa precisão pela correlação (5.2);
- 6.6. o valor do índice da potência do sistema atapulgita-poliéster praticamente não variou, mantendo-se, para todas as concentrações, próximo à unidade, confirmando, mais uma vez, o caráter Newtoniano do sistema estudado.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS POSTERIORES

Para melhor compreender o comportamento reológico das resinas de poliéster modificadas, sugerimos as seguintes alterações:

- 1- estudar o efeito da introdução de aditivos químicos, tais como agentes de acoplamento (que podem ser adicionados diretamente às suspensões ou através da carga pré-tratada), no comportamento reológico do sistema atapulgita-poliéster;
- 2- estudar a influência do pH das suspensões, modificado por tratamento ácido do sistema, nas propriedades reológicas, observando se há o surgimento de associações iônicas entre os íons do aditivo ácido e da resina polimérica;
- 3- estudar a influência da introdução de cargas de diferente granulometria no comportamento reológico das suspensões;
- 4- estudar a dependência da viscosidade do sistema atapulgita-poliéster com a temperatura, por meio de reometria de torque;
- 5- realizar o estudo reológico das suspensões de atapulgita em poliéster sob diferentes regimes hidrodinâmicos, determinando a velocidade crítica do rotor;

- 6- estudar o sistema atapulgita-poliéster com teores mais elevados de carga, analisando o efeito de altas concentrações nas propriedades reológicas das suspensões;
- 7- analisar a influência da geometria do rotor no comportamento reológico das suspensões de atapulgita em poliéster;
- 8- determinar as propriedades reológicas das suspensões de atapulgita em poliéster, submetidas a uma faixa mais ampla de cisalhamento.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALBA S.A. INDÚSTRIAS QUÍMICAS. "Plásticos reforçados com fibra de vidro na fabricação de equipamentos industriais resistentes à corrosão", p. 3, 1986.
- BARBOSA, Silvia E. & BIBBÓ, Miguel A. "Shear flow properties of semiconcentrated fiber suspensions with uniform fiber orientation", Journal of Applied Polymer Science, vol. 49, pp. 127-139, 1991.

"Estudio de reversibilidad de flujo en suspensiones semiconcentradas de fibras", **Simposio Iberoamericano de Polímeros**, pp. 497-498, 1992.

- BIGG, D. M. "Rheological behavior of highly filled polymer melts", Polymer Engineering and Science, vol. 23, nº 4, pp. 206-210, 1983.
- BILLMEYER, Fred W., Jr. Ciencia de los polímeros. 2ª Edición. España: Editorial Reverté,S. A., 1978.Capítulos 15,16, pp. 457,458,478,479,481.
- BIRD, R. Byron; STEWART, Warren E. & LIGHTFOOT, Edwin N. Fenómenos de transporte. España: Editorial Reverté, S. A., 1978. Capítulo 1, pp. 3-4.
- BLASS, Arno. **Processamento de polímeros**. 2^a Edição. Florianópolis-SC: Editora da UFSC, 1988.Capítulo 2, p. 46.

- BOLETIM INFORMATIVO DA HOECHST, Hoechst do Brasil Química e Farmacêutica S. A., São Paulo SP, pp. 1-3, 1988.
- BROOKFIELD ENGINEERING LABORATORIES INC., "More solutions to sticky problems", Chapter 3, pp. 7-23, 1980.

BROOKFIELD DIAL READING VISCOMETER, "Operating Instructions", 1980.

- CHIU, Wen-Yen & DON, Trong-Ming. "A study on viscosity of suspensions", Journal of Applied Polymer Science, vol. 37, pp. 2973-2986, 1989.
- CHONG, J. S.; CHRISTIANSEN, E. B. & BAER, A. D. "Rheology of concentrated suspensions", Journal of Applied Polymer Science, pp. 2007-2021, 1971.
- CHOPLIN, L. "Rheology and process engineering of filled thermoplastics", Mineral and Organic Functional Fillers in Polymers-International Symposium, pp. 319-326, 1993.
- D'HAENE, P. & MEWIS, J. "Rheological characterization of bimodal colloidal dispersions", **Rheologica Acta**, vol. 33, n^o 3, pp. 165-174, 1994.
- DANUSSO, F.; THIEGHI, G. & LESTINGI, A. "Polyester molding compounds: partial systems and related particulate composites", Journal of Applied Polymer Science, vol. 33, pp. 2137-2150, 1987.
- ERCOLI, Daniel R. & BIBBÓ, Miguel A. "Influencia de la reologia de la matriz sobre el comportamiento reologico de las suspensiones de fibras". In: SIMPOSIO IBEROAMERICANO DE POLÍMEROS, pp. 495-496, 1992.

"Propriedades de estado transitorio y estacionario de suspensiones de fibras en fluidos no-Newtonianos", In: 2^o CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS (Anais), pp. 756-762, São Paulo, 1993.

- FORTIER, A. Mécanique des suspensions. Paris, France: Masson Et Cie, Éditeurs, 1967.Chapitre Premier, p. 3.
- FRANÇA, Júnia L.; VASCONCELLOS, Ana C.; BORGES, Stella Maris & MAGALHÃES, Maria H. de A. Manual para normalização de publicações técnico-científicas. Belo Horizonte-MG: Editora UFMG, 1990. pp. 168.
- FOX, R. W. Introdução à mecânica dos fluidos. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Dois, 1988.Capítulo 1, p. 8.
- GHOSH, Tamal; GRMELA, Miroslav & CARREAU, Pierre J. "Rheology of short fiber filled thermoplastics", **Polymer Composites**, vol. 16, pp. 144-153, 1995.
- HAGE, Elias, Jr. Compósitos e blendas poliméricas. Campinas, Brasil: Apostila do Instituto Latino-Americano de Tecnologia, 1989.Capítulo 3, p. 132.
- HAN, Chang Dae. Rheology in polymer processing. United States of America: Academic Press, 1976. Chapter 1, pp. 1-4.
- HAN, Chang Dae & LEM, Kwok-Wai. "Rheology of unsaturated polyester and vinyl éster resins", Journal of Applied Polymer Science, v. 28, pp. 763-778, 1983a.

"Rheology of unsaturated polyester resins. I. Effects of filler and low-profile additive on the rheological behavior of unsaturated polyester resin", **Journal of Applied Polymer Science**, vol. 28, pp. 743-761, 1983b.

- ILIC, V. & PHAN-THIEN, N. "Viscosity of concentrated suspensions of spheres", **Rheologica Acta**, vol. 3, n⁰ 4, pp. 283-291, 1994.
- KOSINSKI, L. E. & CARUTHERS, J. M. "The effect of particle concentration on the rheology of polydimethylsiloxane filled with fumed silica", Journal of Applied Polymer Science, vol. 32, pp. 3393-3406, 1986.
- LARANJEIRA, Edilane. Avaliação dos efeitos do agente de acoplamento (titanato) no sistema polipropileno/atapulgita. Campina Grande-PB. pp. 94. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)- UFPB, 1992.
- LEM, Kwok-Wai & HAN, Chang Dae. "Rheology of unsaturated polyester resins. III. Effects of filler and low-profile additive on the thickening behavior of unsaturated polyester resin", Journal of Applied Polymer Science, vol. 28, pp. 779-793, 1983.
- LIMA, Geralda Gilvânia Cavalcante. Propriedades reológicas de suspensões de alumina em fluidos Newtonianos de alta viscosidade. Campina Grande-PB. pp. 81. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)- UFPB, 1993.
- LINARES, A.; ACOSTA, J. L. & VIGO, J. P. "Influencia de compuestos organominerales en las propiedades químicas, tecnológicas y reológicas de composites-Parte II", **Revista de Plásticos Modernos**, n⁰ 310, pp. 397-408, 1982.
- LINARES, A.; ARROYO, M. & ACOSTA, J. L. "Influencia de compuestos organominerales en las propiedades químicas, tecnológicas y reológicas

de composites-Parte IV", **Revista de Plásticos Modernos**, nº 311, pp. 551-562, 1982.

- MANUAL BÁSICO DO POLIÉSTER INSATURADO. Departamento Técnico-Elekeiroz, São Bernardo do Campo - SP, p. 3, 1988.
- MÉLO, Tomás Jeferson Alves. Caracterização reológica do compósito polipropileno-atapulgita por reometria capilar. Campina Grande-PB. pp. 102. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)- UFPB, 1995.
- MILES, D. C. & BRISTON, J. H. Tecnologia dos polímeros. São Paulo: Editora Polígono S. A., 1979. vol. I, Capítulo 2, pp. 98-99.
- MILLS, N. J. "The rheology of filled polymers", Journal of Apllied Polymer Science, vol. 15, pp. 2791-2805, 1971.
- MOONEY, M. "The viscosity of a concentrated suspension of spherical particles", Journal of Colloidal Science, vol. 6, pp. 162-170, 1951.
- NAGASHIRO, Waichi & TSUNODA, Teruo. "Rheological properties of iron oxide particle suspensions", Journal of Applied Polymer Science, vol. 25, pp. 2961-2968, 1980.
- NAVARRO, Rômulo Feitosa. Propriedades reológicas de suspensões de alumina em polidimetilsiloxano. Campina Grande-PB. pp. 114 Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), UFPB, 1989.
- NAVARRO, R. F. & ALSINA, O. L. S. "Influência da concentração de alumina nas propriedades reológicas de suspensões de alumina em polidimetilsiloxano. Parte I: pseudoplasticidade", **Revista Brasileira de Engenharia**, vol. 8, nº 1, pp. 63-77, 1991a.

"Influência da concentração de alumina nas propriedades reológicas de suspensões de alumina em polidimetilsiloxano. Parte II: análise experimental da anti-tixotropia", **Revista Brasileira de Engenharia**, vol. 8, nº 1, pp. 79-91, 1991b.

"Influencia de la concentracion de soluto en los indices de potencia y consistencia de suspensiones polimericas seudoplasticas", In: SIMPOSIO IBEROAMERICANO DE POLÍMEROS, p. 493, 1992.

- NAVARRO, R. F.; CARVALHO, L. H. & MELO, T. J. "Attapulgite as a thixotrope to polyester resins", In: V INTERNATIONAL MACROMOLECULAR COLLOQUIUM, p. 151, 1992.
- NAVARRO, Rômulo Feitosa, "Análise qualitativa do efeito das partículas da carga na reologia de suspensões", In: CONGRESSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, pp. 62-65, 1992.
- NAVARRO, R. F. "Modelo reológico para suspensões Newtonianas com alto teor de sólidos dispersos", In: SIMPOSIO ARGENTINO DE POLÍMEROS, pp. 219-220, 1995.
- NICODEMO, L. & NICOLAIS, L. "Viscosity of suspensions", Journal of Applied Polymer Science, vol. 18, pp. 2808-2813, 1974.
- PAL, Rajinder; YAN, Yuhua & MASLIYAH, Jacob. "Rheology of clay-in-oil suspensions with added water droplets", **Chemical Engineering Science**, vol. 47, n^o 5, pp. 967-970, 1992.
- PORTO, Sayonara Lira. Comportamento reológico de suspensões com alto teor de partículas sólidas dispersas num meio Newtoniano

71

estável. Campina Grande-PB. pp. 88.Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), UFPB, 1995.

- PROKOPENKO, V. V.; TITOVA, O. K.; FESIK, N. S.; MALINSKY, Yu. M. & BAKEEV, N. F. Vysokomol. Soedin.(citado por VINOGRADOV & MALKIN, 1980), A 19, p. 95, 1977.
- RABELLO, Marcelo Silveira. Comportamento físico de compósitos polipropileno/atapulgita. Um estudo comparativo. Campina Grande-PB. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), UFPB, 1989.
- RAMOS, Suédina M^a L. S. Efeitos da atapulgita no envelhecimento de compósitos à base de polipropileno moldados por injeção. Campina Grande-PB. pp. 104. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), UFPB, 1994.
- RICHARDSON, M. O. W. Polymer engineering composites. Great Britain: Applied Science Publishers Ltd., 1977. pp. 553.
- RODRIGUEZ, Ferdinand. Principios de sistemas de polímeros. 2ª Edición. México: Editorial El Manual Moderno, S. A. de C. V., 1984. Capítulos 7, 14, pp. 157, 435.
- SANTOS, Francisco de Assis Macedo. Influência de estabilizantes no envelhecimento de compósitos de polipropileno/atapulgita. Campina Grande-PB. pp. 100. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), UFPB, 1995.
- SANTOS, Pérsio de Souza & SANTOS, Helena Souza. "Ocorrências brasileiras de argilas contendo argilominerais do grupo das hormitas (paligorsquita-atapulgita-sepiolita)", Cerâmica, vol. 30, nº 179, pp. 319-336, 1984.

- SILVA, Maristela A. Caracterização de compósitos de polietileno de baixa densidade/atapulgita e avaliação dos efeitos do tratamento ácido de carga sobre as propriedades do compósito. Campina Grande-PB. pp. 68. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), UFPB, 1992.
- SILVA, Maria do Socorro. Influência de estabilizantes no envelhecimento de compósitos de polipropileno/atapulgita. Campina Grande-PB. pp. 94. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), UFPB, 1995.
- SUEYOSHI, K. H. & SANTANA, C. C. "Propriedades coloidais e reológicas de suspensões de bentonitas aditivadas com poliacrilamida e eletrólitos", In: XXII ENEMP-ENCONTRO SOBRE ESCOAMENTO EM MEIOS POROSOS, Florianópolis-SC, vol. II, pp. 441-448, 1994.
- TAGER, A. **Physical chemistry of polymers**. 2nd Edition. Moscow, URSS: Mir Publishers, 1978. Chapter 10, pp. 266, 274, 286.
- TROTIGNON, J. P.; PIPERAUD, M.; VERDU, J. & DOBRACZYNSKI, A. Precis de matiéres plastiques. Paris: Editions Nathan, 1982.
- VAN DEN BRULE, B. H. A. A. & JONGSCHAAP, R. J. J. "Modeling of concentrated suspensions", Journal of Statistic and Physics, vol. 62, n⁰ 5/6, pp. 1225-1237, 1991.
- VILAS, J. L. ; RODRIGUEZ, M. ; GARAY, M. T. & LEÓN, L. M. "Estudio del proceso de reticulación en resinas de poliéster insaturado", In: SIMPOSIO IBEROAMERICANO DE POLÍMEROS. pp. 319-320, 1992.
- VINOGRADOV, G. V. & MALKIN, A. Ya. Rheology of polymers. Moscow, URSS: Mir Publishers, 1980. Chapter 6, pp. 380-392.

- WANG, K. J. & LEE, L. J. "Rheological and extrusion behavior of dispersed multiphase polymeric systems", Journal of Applied Polymer Science, vol. 33, pp. 431-453, 1987.
- WHITE, James Lindsay. Principles of polymer engineering rheology. United States of America: A Wiley-Interscience Publication, 1990. Chapters 2, 5, pp. 24-25; 137-145.
- WHITMORE, R. L. "The influence of particle shape and rigidity on the viscosity of a dispersed suspension", In: FIRST NATIONAL CONFERENCE ON RHEOLOGY. pp. 43-45, 1979.
- WILKINSON, W. L. Non-Newtonian fluids: fluid mechanics, mixing and heat transfer. Great Britain: Pergamon Press, 1960. Chapter 1, pp. 3-4.
- ZANDONADI, Alexandre Romildo & SKITNEVSKI, Israel. "Estudo mineralógico e tecnológico de algumas argilas atapulgíticas brasileiras", **Cerâmica**, vol. 32, nº 203, pp. 333-338, 1986.

ANEXOS

ANEXO 1

PROPRIEDADES REOLÓGICAS DO SISTEMA ATAPULGITA-POLIÉSTER OBTIDAS EXPERIMENTALMENTE

VELOCIDADE	LEITURA	LEITURA
(<i>rpm</i>)	ASCENDENTE	DESCENDENTE
0,5	2,8	2,8
1,0	5,5	5,5
2,5	13,6	13,6
5,0	27,2	27,2
10,0	54,5	54,5

TABELA A.1 - Dados experimentais fornecidos pelo viscosímetroBROOKFIELD, para a resina ALPOLIT LP-8121 pura.

TABELA A.2 - Dados experimentais fornecidos pelo viscosímetro BROOKFIELD, para a suspensão formada por 10 g de atapulgita/100 ml de resina de poliéster.

VELOCIDADE	LEITURA	LEITURA
(rpm)	ASCENDENTE	DESCENDENTE
0,5	2,5	2,5
1,0	5,0	5,0
2,5	12,5	12,5
5,0	25,0	25,0
10,0	50,5	50,2

TABELA A.3 - Dados experimentais fornecidos pelo viscosímetro BROOKFIELD, para a suspensão formada por 20 g de atapulgita/100 ml de resina de poliéster.

VELOCIDADE	LEITURA	LEITURA
(rpm)	ASCENDENTE	DESCENDENTE
0,5	4,0	4,0
1,0	8,2	8,2
2,5	19,5	19,2
5,0	38,4	37,5
10,0	75,5	75,0

TABELA A.4 - Dados experimentais fornecidos pelo viscosímetro BROOKFIELD, para a suspensão formada por 25 g de atapulgita/100 ml de resina de poliéster.

VELOCIDADE	LEITURA	LEITURA
(rpm)	ASCENDENTE	DESCENDENTE
0,5	4,3	4,2
1,0	8,4	8,4
2,5	20,5	20,0
5,0	40,4	40,2
10,0	80,5	79,8

TABELA A.5 - Dados experimentais fornecidos pelo viscosímetro BROOKFIELD, para a suspensão formada por 26 g de atapulgita/100 ml de resina de poliéster.

VELOCIDADE	LEITURA	LEITURA
(rpm)	ASCENDENTE	DESCENDENTE
0,5	4,5	4,5
1,0	8,8	8,8
2,5	21,5	21,5
5,0	42,5	42,5
10,0	84,0	84,0

TABELA A.6 - Dados experimentais fornecidos pelo viscosímetro BROOKFIELD, para a suspensão formada por 28 g de atapulgita/100 ml de resina de poliéster.

VELOCIDADE	LEITURA	LEITURA
(rpm)	ASCENDENTE	DESCENDENTE
0,5	5,0	5,0
1,0	10,0	10,0
2,5	24,4	24,1
5,0	48,2	47,6
10,0	94,8	94,2

TABELA A.7 - Dados experimentais fornecidos pelo viscosímetro BROOKFIELD, para a suspensão formada por 30 g de atapulgita/100 ml de resina de poliéster.

VELOCIDADE	LEITURA	LEITURA
(rpm)	ASCENDENTE	DESCENDENTE
0,5	5,8	5,6
1,0	11,5	11,5
2,5	27,6	27,6
5,0	54,2	54,0
10,0	_	

TABELA A.8 - Propriedades reológicas da resina de poliéster ALPOLIT LP-8121 pura.

	TENSÃO DE	TAXA DE	VISCOSIDADE
VELOCIDADE	CISALHAMENTO	DEFORMA ÇÃO	APARENTE
(rpm)	(Pa)	(s ⁻¹)	(Pa.s)
0,5	0,0980	0,1762	0,5562
1,0	0,1925	0,3524	0,5462
2,5	0,4760	0,8810	0,5403
5,0	0,9520	1,7620	0,5403
10,0	1,9075	3,5240	0,5413

	TENSÃO DE	TAXA DE	VISCOSIDADE
VELOCIDADE	CISALHAMENTO	DEFORMAÇÃO	APARENTE
(rpm)	(Pa)	(s ⁻¹)	(Pa.s)
0,5	0,1225	0,1768	0,6929
1,0	0,2345	0,3536	0,6632
2,5	0,5775	0,8840	0,6533
5,0	1,1830	1,7680	0,6691
10,0	2,2925	3,5360	0,6483

TABELA A.9 - Propriedades reológicas da suspensão formada por 10g de atapulgita/100 ml de resina de poliéster.

TABELA A.10 - Propriedades reológicas da suspensão formada por 20g de atapulgita/100 ml de resina de poliéster.

	TENSÃO DE	TAXA DE	VISCOSIDADE
VELOCIDADE	CISALHAMENTO	DEFORMAÇÃO	APARENTE
(rpm)	(Pa)	(s ⁻¹)	(Pa.s)
0,5	0,1400	0,1772	0,7901
1,0	0,2800	0,3543	0,7903
2,5	0,6825	0,8858	0,7705
5,0	1,3440	1,7715	0,7587
10,0	2,6425	3,5430	0,7458

	TENSÃO DE	TAXA DE	VISCOSIDADE
VELOCIDADE	CISALHAMENTO	DEFORMAÇÃO	APARENTE
(rpm)	(Pa)	(s ⁻¹)	(Pa.s)
0,5	0,1505	0,1773	0,8488
1,0	0,2940	0,3546	0,8291
2,5	0,7175	0,8865	0,8094
5,0	1,4140	1,7730	0,7975
10,0	2,8175	3,5460	0,7946

TABELA A.11 - Propriedades reológicas da suspensão formada por 25g de atapulgita/100 ml de resina de poliéster.

TABELA A.12 - Propriedades reológicas da suspensão formada por 26g de atapulgita/100 ml de resina de poliéster.

	TENSÃO DE	TAXA DE	VISCOSIDADE
VELOCIDADE	CISALHAMENTO	DEFORMAÇÃO	APARENTE
(rpm)	(Pa)	(s ⁻¹)	(Pa.s)
0,5	0,1575	0,1773	0,8883
1,0	0,3080	0,3546	0,8686
2,5	0,7525	0,8865	0,8488
5,0	1,4875	1,7730	0,8390
10,0	2,9400	3,5460	0,8291

	TENSÃO DE	TAXA DE	VISCOSIDADE
VELOCIDADE	CISALHAMENTO	DEFORMAÇÃO	APARENTE
(rpm)	(Pa)	(s ⁻¹)	(Pa.s)
0,5	0,1750	0,1770	0,9887
1,0	0,3500	0,3540	0,9887
2,5	0,8540	0,8850	0,9650
5,0	1,6870	1,7700	0,9531
10,0	3,3180	3,5400	0,9373

TABELA A.13 - Propriedades reológicas da suspensão formada por 28g de atapulgita/100 ml de resina de poliéster.

TABELA A.14 - Propriedades reológicas da suspensão formada por 30 g de atapulgita/100 ml de resina de poliéster.

	TENSÃO DE	TAXA DE	VISCOSIDADE
VELOCIDADE	CISALHAMENTO	DEFORMAÇÃO	APARENTE
(rpm)	(Pa)	(s ⁻¹)	(Pa.s)
0,5	0,2030	0,1780	1,1404
1,0	0,4025	0,3560	1,1306
2,5	0,9660	0,8900	1,0854
5,0	1,8970	1,7800	1,0657
10,0			—

CONCENTRAÇÃO (g/100 ml)	ÍNDICE DA POTÊNCIA
0	0,9913
10	0,9837
20	0,9793
25	0,9774
26	0,9772
28	0,9811
30	0,9685

TABELA A.15 - Valores encontrados para o índice da potência, para as suspensões estudadas.

ANEXO 2

TABELA DE VALORES DAS CONSTANTES K_c E K_t

TABELA A.	16 ·	- Valores	de	referência	das	cons	stan	tes	k _c e	k _t ,	em	função	do
		número	do	Spindle	utiliza	ado	е	do	índ	ice	da	potên	cia,
		respectiv	ame	ente. Fonte	: NA \	/ARF	RO	(198	9).				

N° DO SPINDLE	k _c (Pa)	ÍNDICE DA POTÊNCIA	K _τ (s ⁻¹)
1	0,035	0,1	1,728
		0,2	0,976
		0,3	0,705
		0,4	0,576
		0,5	0,499
		0,6	0,449
		0,7	0,414
		0,8	0,387
		0,9	0,367
		1,0	0,351

ANEXO 3

COMPARAÇÃO DOS MODELOS MATEMÁTICOS REFERENTES ÀS RELAÇÕES TENSÃO DE CISALHAMENTO-TAXA DE DEFORMAÇÃO E VISCOSIDADE APARENTE-CONCENTRAÇÃO COM OS DADOS EXPERIMENTAIS OBTIDOS TABELA A.17 - Comparação dos dados experimentais com o modelo matemático obtido para a relação tensão de cisalhamento-taxa de deformação, para a resina de poliéster ALPOLIT LP- 8121 pura.

	DADOS	MODELO	DESVIO DOS
VELOCIDADE	EXPERIMENTAIS	OBTIDO	VALORES
(rpm)	(Pa)	(Pa)	(%)
0,5	0,0980	0,0897	8,47
1,0	0,1925	0,1794	6,80
2,5	0,4760	0,4486	5,75
5,0	0,9520	0,8973	5,75
10,0	1,9075	1,7945	5,92

TABELA A.18 - Comparação dos dados experimentais com o modelo matemático obtido para a relação tensão de cisalhamentotaxa de deformação, para a suspensão formada por 10 g de atapulgita/100 ml de resina de poliéster.

	DADOS	MODELO	DESVIO DOS
VELOCIDADE	EXPERIMENTAIS	OBTIDO	VALORES
(rpm)	(Pa)	(Pa)	(%)
0,5	0,1225	0,1183	3,43
1,0	0,2345	0,2366	0,90
2,5	0,5775	0,5916	2,44
5,0	1,1830	1,1832	0,02
10,0	2,2925	2,3664	3,22

TABELA A.19 - Comparação dos dados experimentais com o modelo matemático obtido para a relação tensão de cisalhamentotaxa de deformação, para a suspensão formada por 20 g de atapulgita/100 ml de resina de poliéster.

	DADOS	MODELO	DESVIO DOS
VELOCIDADE	EXPERIMENTAIS	OBTIDO	VALORES
(rpm)	(Pa)	(Pa)	(%)
0,5	0,1400	0,1469	4,93
1,0	0,2800	0,2938	4,93
2,5	0,6825	0,7345	7,62
5,0	1,3440	1,4690	9,30
10,0	2,6425	2,9380	11,18

TABELA A.20 - Comparação dos dados experimentais com o modelo matemático obtido para a relação tensão de cisalhamentotaxa de deformação, para a suspensão formada por 25 g de atapulgita/100 ml de resina de poliéster.

	DADOS	MODELO	DESVIO DOS
VELOCIDADE	EXPERIMENTAIS	OBTIDO	VALORES
(rpm)	(Pa)	(Pa)	(%)
0,5	0,1505	0,1612	7,11
1,0	0,2940	0,3224	9,66
2,5	0,7175	0,8060	12,33
5,0	1,4140	1,6121	14,01
10,0	2,8175	3,2241	14,43
TABELA A.21 - Comparação dos dados experimentais com o modelo matemático obtido para a relação tensão de cisalhamentotaxa de deformação, para a suspensão formada por 26 g de atapulgita/100 ml de resina de poliéster.

	DADOS	MODELO	DESVIO DOS
VELOCIDADE	EXPERIMENTAIS	OBTIDO	VALORES
(rpm)	(Pa)	(Pa)	(%)
0,5	0,1575	0,1640	4,13
1,0	0,3080	0,3281	6,53
2,5	0,7525	0,8202	9,00
5,0	1,4875	1,6404	10,28
10,0	2,9400	3,2809	11,60

TABELA A.22 - Comparação dos dados experimentais com o modelo matemático obtido para a relação tensão de cisalhamentotaxa de deformação, para a suspensão formada por 28 g de atapulgita/100 ml de resina de poliéster.

		DADOS	MODELO	DESVIO DOS
	VELOCIDADE	EXPERIMENTAIS	OBTIDO	VALORES
	(rpm)	(Pa)	(Pa)	(%)
-	0,5	0,1750	0,1694	3,20
	1,0	0,3500	0,3389	3,17
	2,5	0,8540	0,8472	0,80
	5,0	1,6870	1,6943	0,43
	10,0	3,3180	3,3886	2,13

TABELA A.23 - Comparação dos dados experimentais com o modelo matemático obtido para a relação tensão de cisalhamentotaxa de deformação, para a suspensão formada por 30 g de atapulgita/100 ml de resina de poliéster.

	DADOS	MODELO	DESVIO DOS
VELOCIDADE	EXPERIMENTAIS	OBTIDO	VALORES
(rpm)	(Pa)	(Pa)	(%)
0,5	0,2030	0,1761	13,25
1,0	0,4025	0,3522	12,50
2,5	0,9660	0,8804	8,86
5,0	1,8970	1,7608	7,18
10,0	_		

TABELA A.24 - Comparação dos dados experimentais com o modelo matemático obtido para a relação viscosidade aparenteconcentração.

	DADOS	MODELO	DESVIO DOS
CONCENTRAÇÃO	EXPERIMENTAIS	OBTIDO	VALORES
(g/100 ml)	(Pa.s)	(Pa.s)	(%)
0	0,5449	0,5092	6,55
10	0,6654	0,6692	0,57
20	0,7752	0,8292	6,97
25	0,8159	0,9092	11,44
26	0,8548	0,9252	8,24
28	0,9666	0,9572	0,97
30	1,1055	0,9892	10,52