



Cargas Minerais em Poliuretano Elastomérico

Bruno Souza de Freitas

Vinícius Azeredo Rocha

Projeto Final em Engenharia Química

Orientadores:

Prof.^a Cheila Gonçalves Mothé, D. Sc.

Prof.^a Regina Célia Reis Nunes, D. Sc.

Setembro de 2008

Cargas Minerais em Poliuretano Elastomérico

Bruno Souza de Freitas

Vinícius Azeredo Rocha

Projeto Final em Engenharia Química submetida ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Aprovado por:

Maria José de O. C. Guimarães, D. Sc.

Viviane Alves Escócio, M. Sc.

Eliana Flávia Comporese Sévulo, D. Sc.

Orientado por:

Cheila Gonçalves Mothé, D. Sc.

Regina Célia Reis Nunes, D. Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil.
Setembro de 2008

Ficha Catalográfica

Freitas, Bruno Souza.
Rocha, Vinícius Azeredo.

Cargas Minerais em Poliuretano Elastomérico/ Bruno Souza de Freitas; Vinícius Azeredo Rocha. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2008.

(XIV, 53 p.; il)

(Projeto Final) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2008.

Orientadores: Regina Célia Reis Nunes, D. Sc. Cheila Gonçalves Mothé, D. Sc.

1. Poliuretano Elastomérico.
2. Cargas Minerais
3. Ensaios Mecânicos.
4. Monografia (Graduação – UFRJ/EQ).
5. Cheila Gonçalves Mothé, D. Sc. e Regina Célia Reis Nunes, D. Sc.

I. Título

Cargas Minerais em Poliuretano Elastomérico

*Dedico este trabalho
A Deus,
A minha mãe pelo amor incondicional,
Ao meu pai que confiou no potencial do primogênito,
Aos Alunos de Iniciação Científica, mestrandos e
doutorandos do IMA pela ajuda,
Em suma,
A toda a família que sempre esteve ao meu lado.*

Bruno Souza de Freitas

*Dedico este trabalho
A Deus, meu refúgio e
fortaleza, que me deu a vida e nunca me deixou sozinho.
Aos meus pais, Luís e Márcia pela incansável dedicação,
carinho e esforço para me proporcionar o melhor.
Ao meu irmão que sempre acreditou em mim.
A minha querida Sara pela força nas horas difíceis e por
estar ao meu lado sempre.*

Vinícius Azeredo Rocha

"Nas grandes batalhas da vida, o primeiro passo para a vitória é o desejo de vencer!"

(Mahatma Gandhi)

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem primeiramente a Deus e aos seus familiares;

Ao Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano;

À professora Regina C. R. Nunes, que, com muita paciência, nos deu orientação e auxílio no desenvolvimento deste projeto final de curso; Também queremos agradecer a prof^a. Cheila G. Mothé pela sua importante ajuda;

Ao grande amigo Felipe Rodrigues Alves dos Santos, que nos apoiou nos momentos difíceis na realização dos experimentos;

A todos os colegas do Laboratório J-119 grupo Módulo 10 do Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano, pela ajuda na solução de problemas e pelo companheirismo;

Agradecemos também a BASF S.A. pela doação do Poliuretano;

E por fim, à Escola de Química por todo suporte acadêmico oferecido.

Resumo do Projeto Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenheiro Químico.

CARGAS MINERAIS EM POLIURETANO ELASTOMÉRICO

Bruno Souza de Freitas

Vinícius Azeredo Rocha

Setembro, 2008

Orientadores: Prof.^a Cheila G. Mothé, D. Sc.

Prof.^a Regina C. R. Nunes, D. Sc.

Resumo:

Poliuretanos elastoméricos (TPU) são largamente utilizados nas mais diversas aplicações devido à possibilidade de variação na estrutura química. A cadeia deste tipo de polímero consiste de segmentos “flexíveis” e “rígidos” que dão origem a uma segregação de micro-fases causadas pela incompatibilidade entre os segmentos. Tal morfologia tem influência nas propriedades térmicas e mecânicas dos poliuretanos. Como os poliuretanos têm custo alto, o barateamento de um artefato deste tipo de polímero poderá ser feito com a adição de cargas que influenciarão no desempenho do artefato final. Neste trabalho cargas minerais como sílica e carbonato de cálcio foram incorporadas por extrusão na matriz do elastômero termoplástico de poliuretano (TPU), nos teores de 0 a 20 phr. Obteve-se o melhores resultados para tração e resistência a abrasão no compósito de TPU com 5 phr de carbonato de cálcio. Para os ensaios de dureza os resultados apontam os compósitos de sílica como os que possuem maior rigidez.

ÍNDICE GERAL

CAPÍTULO I - A história do poliuretano.....	01
CAPÍTULO II - O universo dos elastômeros de poliuretano (TPU).....	03
II. 1 - Mercado Calçadista	03
II. 2 - Mercado Esportivo.....	03
II. 3 - Mercado Automotivo.....	04
II. 4 - Beneficiamento de Alimentos.....	04
II. 5 - Construção Civil.....	04
II. 6 - Mercado Elétrico.....	05
II. 7 - Tubulações em geral.....	05
II. 9 – Filmes.....	05
CAPÍTULO III - Estudo de Mercado do TPU.....	06
III. 1 - Mercado Mundial de Poliuretanos.....	06
III. 2 - O Mercado na América Latina.....	08
III. 3 - O Mercado no Brasil.....	09
CAPÍTULO IV – Processamento do PU's.....	11
CAPÍTULO V - A estrutura e propriedades do PU.....	12
CAPÍTULO VI - Os Métodos de Fabricação de PU.....	15
CAPÍTULO VII - Os aditivos.....	16

CAPÍTULO VIII – Utilização de minerais na indústria de plásticos como cargas de reforços.....	19
CAPÍTULO IX – Sílica.....	24
IX.1 – O Mercado da sílica.....	26
IX.1.1 - Capacidade Instalada	26
IX.1.2 - Produção e vendas declaradas (t/ano).....	26
CAPÍTULO X - Carbonato de Cálcio.....	27
X. 1 – O Mercado do carbonato de cálcio.....	29
X. 1.1 - Capacidade Instalada (t/ano).....	29
X. 1.2 - Produção e vendas declaradas (t/ano).....	29
X. 1.3 - Destino Aproximado das vendas internas.....	30
CAPÍTULO XI - Objetivo do trabalho.....	31
CAPÍTULO XII – Metodologia.....	31
CAPÍTULO XIII - Materiais e Métodos.....	32
XIII. 1- Materiais.....	32
XIII. 1.1 - Produtos Químicos.....	32
XIII. 1. 2 – Equipamentos.....	32

XIII. 2 – Métodos.....	33
XIII. 2.1 - Tratamento térmico das Cargas e TPU.....	33
XIII. 2. 2 - Preparação dos compósitos.....	33
XIII. 3 - Tratamento para prensagem.....	34
XIII. 4 - Obtenção dos corpos de prova por prensagem.....	34
XIII. 5 - Obtenção dos corpos de prova para os testes mecânicos.....	34
XIII. 6 – Pós-cura dos corpos de prova.....	35
XIII. 7 - Condicionamento dos corpos de prova.....	35
CAPÍTULO XIV – Ensaaios Mecânicos.....	36
XIV. 1 - Determinação de tensão e alongamento na ruptura.....	36
XIV. 2 - Ensaio de Dureza Shore A.....	38
XIV. 3 - Resistência à Abrasão.....	41
CAPÍTULO XV - Microscopia Eletrônica de Varredura.....	44
CAPÍTULO XVI – Conclusão.....	49
CAPÍTULO XVII – Referências Bibliográficas.....	50

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura III.1 – Consumo mundial de poliuretanos por segmento.....	07
Figura III.2 – Consumo de PU por segmento na América Latina.....	09
Figura III.3 – Consumo por segmento no Brasil.....	10
Figura III.4 – Crescimento do mercado brasileiro de PU's.....	10
Figura V.1 – Representação da cadeia de um poliuretano segmentado.....	13
Figura V.2 – Esquema das estruturas de domínios nos PU's.....	13
Figura VII.1 – Degradação dos PU's.....	17
Figura VII.2 – Interrupção do processo de degradação por antioxidante.....	17
Figura XIII.1 – Disposição das zonas de aquecimento na extrusora.....	33
Figura XIII.2 - detalhe dos corpos de prova do TPU puro e dos compósitos formados pela interação TPU + carbonato de cálcio.....	34
Figura XIII.3 - detalhe dos corpos de prova do TPU puro e dos compósitos formados pela interação TPU + sílica.....	35
Figura XIV.1 – Propriedades elásticas.....	36
Figura XIV.2 - Resistência à tração dos compósitos.....	37
Figura XV.3 - Alongamento na ruptura dos compósitos.....	38
Figura XIV.4 – Tabela comparativa de dureza entre Borrachas, Plásticos e Poliuretanos Moldados.....	39
Figura XIV.5 – Teste de dureza Shore para PU's sólidos.....	39
Figura XIV.6 - Resultado de Dureza dos compósitos.....	41
Figura XIV.7 - Módulo a 100% dos compósitos.....	41
Figura XIV.8 - Resistência à abrasão: poliuretano X borracha e plástico.....	42
Figura XV.9 – Resultados do ensaio de perda por abrasão dos compósitos quando usamos o CaCO ₃ e Sílica como cargas.....	43

Figura XVI.1 – Fotomicrografia do TPU puro e dos compósitos carbonato de cálcio e sílica em diferentes concentrações45

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela III.1 - Demanda mundial de poliuretanos por região (1000 t).....	06
Tabela III.2 – Mercado mundial de PU (%) em 2001 e projeção para 2010.....	07
Tabela III.3 – Produção de PU's na América Latina 1998-2008 (1000 t).....	08
Tabelas VIII.1 - Principais minerais naturais ou sintéticos empregados no carregamento e no reforço de termoplásticos.....	20
Tabela VIII.2 - principais polímeros e funções de alguns minerais.....	21
Tabela IX.1 - Capacidade Instalada em 2006 das principais empresas no Brasil/Sílica.....	26
Tabela IX.2 - Produção e vendas declaradas em toneladas/ano-Sílica.....	26
Tabela X.1 - Capacidade Instalada em 2006 das principais empresas no Brasil/CaCO ₃	29
Tabela X.2 - Produção e vendas declaradas em toneladas/ano-CaCO ₃	30
Tabela X.3 - Destino das vendas internas de carbonato de cálcio.....	30
Tabela XIV.1 -Dureza dos compósitos de TPU com carbonato de cálcio e sílica.....	40

CAPÍTULO I - A história do poliuretano

Apesar de a tecnologia do poliuretano ser recente, Wurtz em 1849, sintetizou pela primeira vez isocianatos pela reação de dietilsulfato e cianeto de potássio. A primeira síntese de isocianato através da fosfogenação de amina foi mencionada por Hentschel em 1984. Existem inúmeros métodos para a síntese de isocianatos, porém a que utiliza a fosfogenação de amina tornou-se a única de importância industrial. Essas reações ficaram limitadas às experiências de laboratório até que, em 1937 na Alemanha, Dr. Otto Bayer e seus colaboradores descobriram os poliuretanos, que são formados pela reação de um isocianato (di ou polifuncional) com um poliol e/ou outros reagentes (agentes de cura ou extensores de cadeia) contendo dois ou mais grupos reativos. Estas descobertas deram início à indústria de poliuretanos, explorando o uso comercial dos isocianatos e no desenvolvimento de polímeros à base de poliésteres, que se tornariam competitivos com o nylon [1].

Com o advento da II Guerra mundial e a conseqüente carência de materiais de borracha, incentivou-se o desenvolvimento de produtos a base de uretano, para aplicações como fibras, cerdas, adesivos, revestimentos, elastômeros e espumas. Trabalhos intensivos realizados nos Estados Unidos e Inglaterra fizeram com que a tecnologia da uretana tornasse mundialmente conhecida [1].

Foi durante a década de 1950 que se registrou o desenvolvimento comercial dos PU's em espumas flexíveis. Entre 1957 e 1958, o desenvolvimento da indústria de poliuretanos foi viabilizado com o uso dos polióis poliéteres, possibilitando a fabricação de espumas de menor custo com melhores propriedades e mais fácil processabilidade [1].

Em 1959, foi anunciada na Alemanha, a instalação da primeira fábrica de espuma flexível usando a técnica de espumação "*One Shot*" (uma só etapa), que dispensa o uso de prepolímeros formados pela reação de isocianato e poliol. As formulações usadas com a técnica "*One Shot*" são baseadas em poliol poliéter, diisocianato de tolueno (TDI) 80/20, água, silicones tipo surfactante, catalisadores amínicos, catalisador organometálico e estabilizante, que são misturados em uma só etapa ocorrendo, então, a reação de espumação. Assim, viabilizou-se o desenvolvimento de espumas flexíveis para aplicações de grande volume, sendo hoje o processo mais utilizado [3].

No Brasil, as primeiras fábricas de espuma flexível foram instaladas na região sudeste entre 1961 e 1965. Estas fábricas foram montadas com equipamentos trazidos da Europa, e dependiam de matérias-primas importadas para o seu funcionamento [3].

Durante os anos 70, a rápida disseminação do processo descontínuo, que exigia um investimento muito menor, tanto em equipamentos bem como em matérias-primas, aliada à fabricação local de polioli e TDI, e a formação de técnicos com conhecimentos na tecnologia de espumas de poliuretano, foram instaladas mais de cem fábricas em todo o Brasil. As espumas semi-flexíveis e semi-rígidas revestidas com materiais termoplásticos foram largamente usadas na indústria automotiva [3].

Nos anos 80, o crescimento de importância comercial foi a moldagem por injeção e reação (RIM), dando ímpeto aos estudos das relações entre estrutura molecular e propriedades dos PU's [3].

Desde o início da década de 1990 até a atualidade há uma preocupação com o meio ambiente, com as pesquisas voltadas para a substituição dos CFC's considerados danosos à camada de ozônio terrestre, o desenvolvimento de sistemas que não possuam compostos orgânicos voláteis (VOC's), e os processos de reciclagem dos PU's [3].

Não há nenhuma dúvida de que nos últimos 35 anos o poliuretano avançou de simples curiosidade de laboratório até produtos comerciais de grande importância, saltando de uma produção total de meio milhão de toneladas nos Estados Unidos em 1970 para 3,8 milhões de toneladas em 2005, com 4,1 milhões de toneladas previstos para 2010. No Brasil, novos produtos e novos processos continuam a surgir a cada ano, devido ao trabalho incessante de pesquisa e desenvolvimento nesse campo [2].

CAPÍTULO II - O universo dos elastômeros de poliuretano (TPU)

Fácil de injetar e extrusar, o TPU oferece uma ótima opção para todo transformador que precisa atribuir novas resistências a aplicações com outros polímeros.

Atualmente o TPU está presente em vários artefatos corriqueiros abrangendo vários mercados, a serem destacados por:

II. 1 - Mercado Calçadista

Os elastômeros têm grande aplicação no mercado calçadista em função das incontáveis exigências em termos de resistência, conforto, alta permeabilidade a gases e baixa densidade, além de apresentarem resistência ao intemperismo. São bastante usados em solas de calçados casuais, femininos e de segurança e em calçados femininos de salto alto por resistirem a elevadas resistências a abrasão e a compressão, conjugadas a alta resiliência que proporciona conforto. O uso de poliuretano termoplástico em tênis de uso geral e para esportes específicos é amplo, geral e praticamente irrestrito. O poliuretano está presente em entressolas e revestimento, suportes, taloneiras, waffle, etc.

Outra aplicação calçadista onde o poliuretano elastomérico é muito utilizado é no revestimento superficial, proporcionando flexibilidade, evitando rachaduras, rasgos e outros defeitos com o passar do tempo [31].

II. 2 - Mercado Esportivo

As fibras em TPU servem, dentre outras aplicações, para evitar o rompimento das costuras de bolas de futebol americano com o passar do tempo e por uso. Na bola de futebol também é usado um revestimento de elastômeros termoplásticos de poliuretano, sob a forma de uma fina película recobrendo todo o produto, e aumentando desta forma a resistência ao impacto e a esforços extremos de abrasão [31].

II. 3 - Mercado Automotivo

Os elastômeros termoplásticos de poliuretano são aplicados, no mercado automotivo, em conjugação com diversas características de resistência não contempladas por outros materiais. É o que acontece com a aplicação de TPU's em protetores de juntas articuladas, em que, além da alta resistência elastomérica, o material precisa resistir a óleo e graxa; e alavancas de câmbio, que não devem vibrar ou fazer ruído, além de proporcionar prazer ao toque do motorista. Automóveis de luxo como a linha VW/Audi (Passat, A4 e A6) fazem também uso de TPU em algumas das seguintes peças: cabos de sistemas de freio ABS (com alta resistência à abrasão e alta flexibilidade em condições extremas de temperatura, além de resistência ao intemperismo), coifas de amortecedores (com alta resistência a óleos e graxas, alta flexibilidade mesmo em baixas temperaturas, alta resistência à fadiga e excelente resiliência) e até mesmo painéis laterais de portas (boa estabilidade dimensional, fácil pintura e alta resistência a impacto). Isso sem contar sistemas eletrônicos de estabilidade que utilizam pequenas peças elastoméricas como interface. A valorização do couro em automóveis de luxo também faz uso de TPU, sob a forma de películas transparentes que protegem o couro de rasgos, esforços de tração, furos, e que podem também permitir a transpiração do material. Em virtude do alto custo, porém, o uso de TPU em bancos é ainda limitado [31].

II. 4 - Beneficiamento de Alimentos

Matadouros, fabricantes de chocolates e de diversos outros tipos de alimentos industrializados fazem extenso uso de TPU como das correias transportadoras, em contato direto com o alimento e resistindo a baixas temperaturas e a elevadas exigências de higiene, sem contar o requisito de as correias não se deixarem contaminar pelos alimentos transportados [31].

II. 5 - Construção Civil

Por ser fácil de injetar, o poliuretano termoplástico possui versatilidade como material de suporte em obras de construção civil como isolamento de pontes antigas e de prédios, e em plantas químicas que requerem, para não serem demolidas, o uso de elastômeros especiais [31].

II. 6 - Mercado Elétrico

O TPU é usado como material para fabricação de conduites de fios elétricos, cabos, mangueiras, jaquetas e praticamente todo fio oco ou sólido que precisa cumprir elevados requisitos de resistência dielétrica, abrasiva e mecânica (corte, etc.), associados à elasticidade em baixas (- 40°C) e alto (110°C) temperaturas. Outros requisitos necessários para determinados fios e cabos é a resistência a microorganismos e água, a óleos e graxas, a ozônio e a ambientes hostis. Ainda no mercado elétrico, os TPU's são amplamente usados em *plugs* e terminações elétricas onde, além de terem elevada capacidade de isolamento dielétrico, precisam resistir a impactos, abrasão e esforços de flexão, óleos, graxas, ozônio, etc [31].

II. 7 - Tubulações em geral

Seja para uso em sistemas pneumáticos, de transporte ou em cabos umbilicais (sistemas complexos de transporte de matérias-primas por cabos submarinos para bases marítimas, por exemplo), o TPU apresenta todas as vantagens requeridas para materiais flexíveis, aliados a resistência em termos mecânicos (rasgo, estouro, etc.), hidrolíticos e abrasivos, além de suportar condições ambientais adversas [31].

II. 8 - Filmes

Uma das aplicações mais interessantes do TPU consiste em filmes que, no mercado automotivo, servem para dar acabamento ao interior de automóveis, mas que também possuem aplicações médicas, ortopédicas (proteção de colchões), em embalagens, e no mercado de vestuário. Em roupas, por exemplo, o TPU é usado em capas de chuva, calças, camisas e inclusive macacões para uso em condições adversas (guerra, acidentes, etc.), onde além de resistirem a impactos, promovem a impermeabilidade. Sob a forma de filme transparente, o TPU está também em todas as fitas de áudio e vídeo.

Dos quatro artefatos citados anteriormente, o que apresenta maior consumo é o das espumas flexíveis, mas a área que vem atualmente tendo o maior crescimento é o das espumas rígidas [31].

CAPÍTULO III - Estudo de Mercado do TPU

III. 1 - Mercado Mundial de Poliuretanos

O mercado mundial para poliuretanos iniciou nos anos 1930, e na tabela abaixo é mostrada a tendência de mercado mundial por regiões econômicas [3].

Tabela III. 1 - Demanda mundial de poliuretanos por região (1000 t).

Região	1998	2002	2006
NAFTA	2.350	2.855	3.265
América do Sul	449	405	450
Oriente	706	680	710
Japão	535	520	535
China	813	1.802	2.409
Europa Ocidental	2.620	3.017	3.277
Europa Oriental	315	400	487
Outros	415	485	520
TOTAL	8.203	10.164	11.654

Fonte: ABIQUIM, 2004

Atualmente, os PU's ocupam a sexta posição, com cerca de 5% do mercado dos plásticos mais vendidos no mundo, comprovando ser um dos produtos mais versáteis empregados pela indústria [27].

É possível obter uma infinidade de produtos com as mais diversas características, pela combinação de diferentes tipos de isocianatos, polióis e aditivos. Centenas de aplicações foram desenvolvidas para atender diversos segmentos de mercado. Na área de espumas flexíveis os PU's se popularizaram nos segmentos dos colchões, estofados e assentos automotivos; os semi-rígidos na indústria automotiva na forma de descansabrazos, painéis, pára-choques, etc.; os micro-celulares em calçados; e os rígidos no isolamento térmico de geladeiras, freezer e caminhões frigoríficos; na construção civil em painéis divisórios, etc. Além destes, há os PU's sólidos usados como elastômeros, tintas e revestimentos, adesivos e ligantes, fibras, selantes e impermeabilizantes, encapsuladores de fios elétricos, etc. Os PU's nas formas de espumas flexíveis, rígidas, revestimentos, elastômeros, fibras, etc. representam aproximadamente 20 kg do material usado nos carros. Os consumos percentuais aproximados, em 2000, nos diferentes segmentos industriais são mostrados na figura III.1 a seguir:

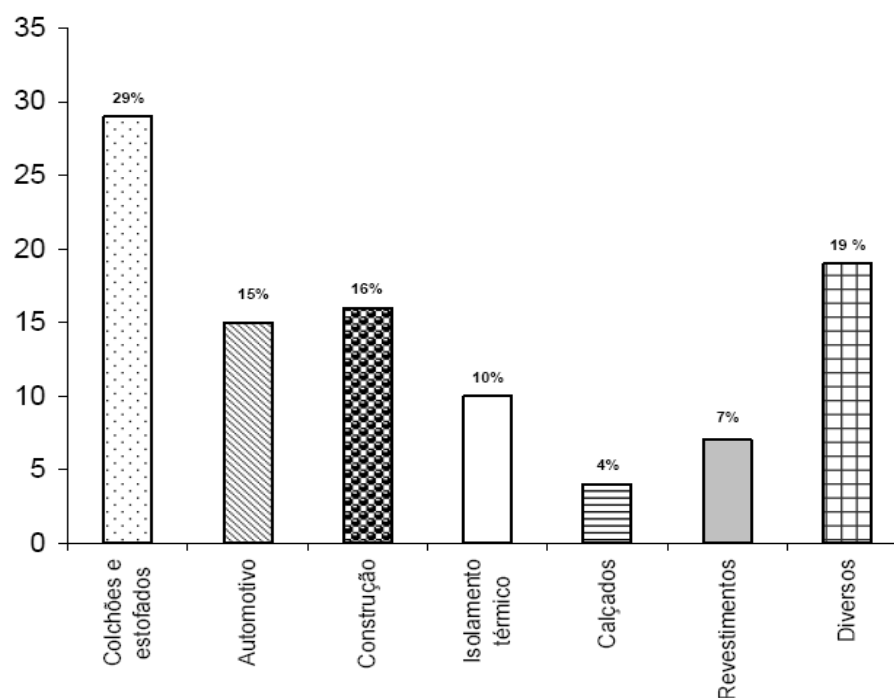


Figura III. 1 - Consumo mundial de poliuretanos por segmento [27].

Analisando o mercado dos PU's pelo tipo de produto final, é interessante notar que, embora colchões e estofamentos representem juntos os maiores mercados atuais, outros mercados estão experimentando uma taxa maior de crescimento, como as espumas rígidas usadas para construção, e em menor grau os adesivos, segundo a tabela III.2.

Tabela III. 2 – Mercado mundial de PU (%) em 2001 e projeção para 2010.

Produto/Aplicação	2001	2010
Colchões e Estofamentos	32	26
Calçados	6	6
Elastômeros	6	7
Espumas moldadas	15	17
Revestimentos, Adesivos e Selantes	18	19
Construção	17	24
Equipamentos (isolamento térmico)	6	5

Fonte: ABIQUIM, 2004.

III. 2 - O Mercado na América Latina

O mercado latino americano cresceu de 240 mil toneladas nos anos 90, para um consumo atual estimado em 600 mil toneladas anuais, representando cerca de 6% do mercado mundial. É prevista uma taxa de crescimento de 4% ao ano, com um consumo de cerca de 720 mil toneladas para 2008 segundo dados da ABIQUIM, mostrados na tabela III.3. Uma das variáveis que tem ajudado a impulsionar o crescimento do mercado é a substituição de outros materiais pelos PU's, como por exemplo, seu elevado nível de utilização nos automóveis, refrigeradores, adesivos e na construção.

Tabela III. 3 – Produção de PU's na América Latina 1998-2008 (1000 ton.).

PAÍS	1998	2003	2008
Argentina	55	34	36
Brasil	283	292	367
México	131	156	191
Outros Países	109	110	129
Total	579	591	723

Fonte: ABIQUIM 2004.

Na América Latina, a aplicação das espumas flexíveis de PU em colchões e estofamentos é de 57% da demanda total, enquanto as aplicações automotivas correspondem aos 10%. As espumas rígidas mobilizam uma parcela aproximadamente a 16% e são usadas principalmente como isolamento térmico (12%) e na construção (4%). No caso dos PU's sólidos, os adesivos e selantes têm uma participação de 4% do mercado, enquanto que em solados a participação de 7%; e as tintas e revestimentos são responsáveis por 6% do mercado [2,3].

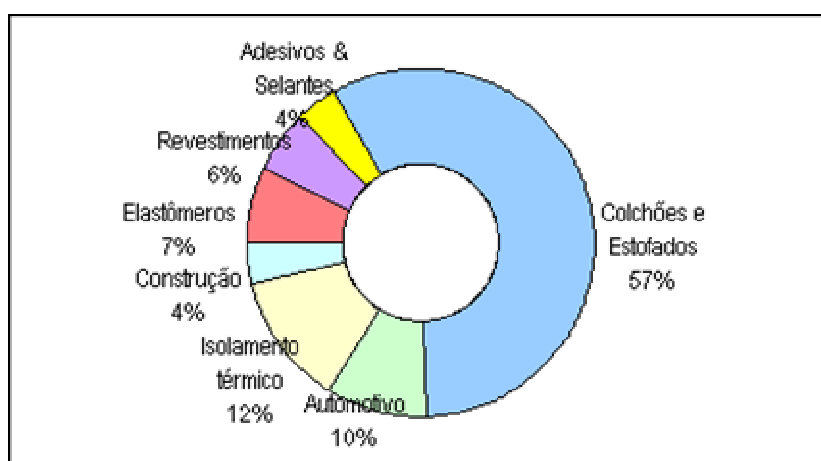


Figura III. 2 – Consumo de PU por segmento na América Latina [27].

No ano 2003, o mercado latino americano de tintas e revestimentos, adesivos, selantes e elastômeros/solados, apresentaram uma modesta demanda de aproximadamente 107 mil toneladas de PU, se comparadas com os 2,3 milhões de toneladas no mundo todo, porém, com grande perspectiva de crescimento. As tintas e revestimentos representam 30%, os adesivos 16%, os selantes 6% e os elastômeros/calçados 46% do total de matérias poliuretânicos empregados. O Brasil com 61 mil toneladas (56%) e o México com 32 mil (30%) são os maiores consumidores da América Latina (Memória ABIQUIM, 2006).

III. 3 - O Mercado no Brasil

A Indústria Brasileira de Transformação do Poliuretano é formada por mais de 1.500 empresas, sendo em sua grande maioria micro e pequenas empresas, de estrutura familiar e com forte concentração no Estado de São Paulo. Estima-se que esta indústria empregue mais de 50 mil pessoas, com faturamento superior a US\$ 2.5 bilhões anuais [24].

O mercado brasileiro de PU conta com aproximadamente 300.000 toneladas anuais é cerca de 50% do total latino americano e mais de 70% do Mercosul. Com a instalação no Brasil das fábricas de isocianatos e polióis, na década de 1970, o setor ganhou impulso e evolui rapidamente. Em 1980, o setor já consumia 80 mil toneladas de PU's. Quinze anos mais tarde, a demanda dobrou, tornando-o o maior consumidor de PU na América Latina. O consumo aproximado por segmento no Brasil é mostrado na figura logo abaixo.

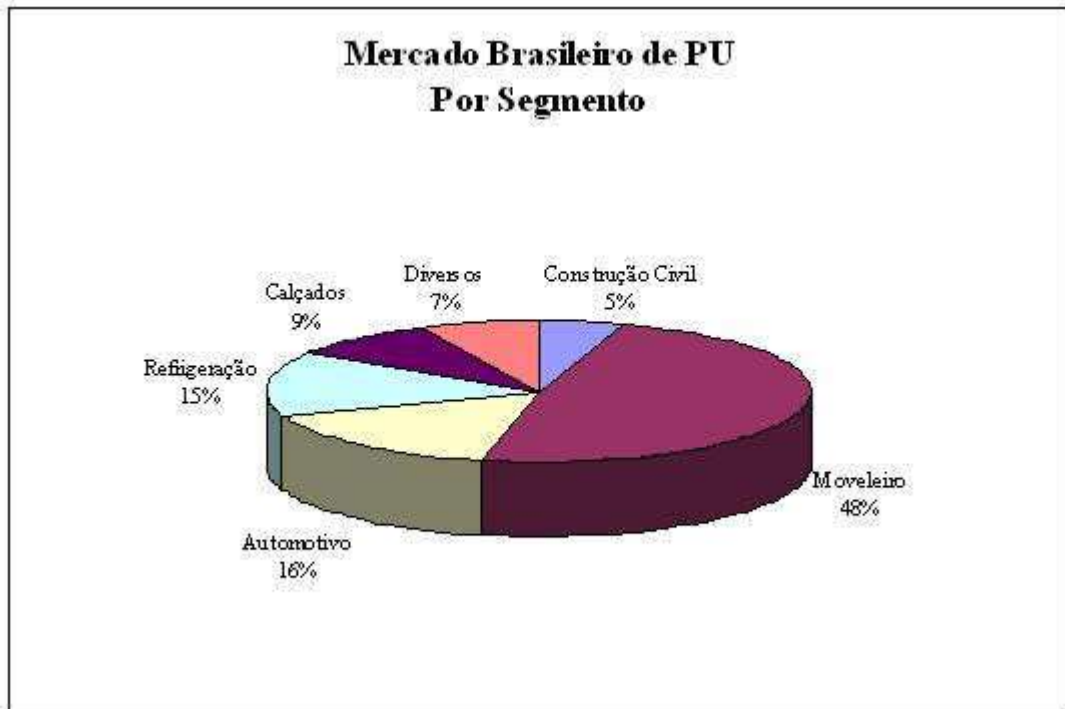


Figura III. 3 – Consumo por segmento no Brasil [27].

Este mercado cresceu significativamente em 2006, como mostra a figura abaixo, puxada em grande parte pelo aumento do consumo de espumas de isolamento térmico.

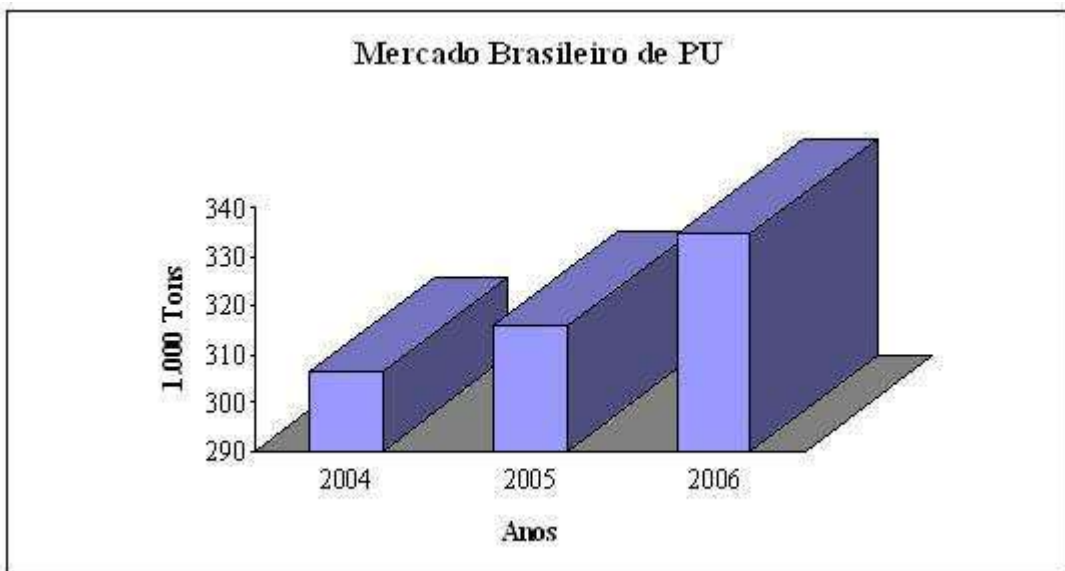


Figura III. 4 – Crescimento do mercado brasileiro de PU's [27].

CAPÍTULO IV – Processamento do PU's

De acordo com a estrutura e o processamento, o poliuretano pode ser obtido na forma de filmes, fibras, perfis e placas. Desta maneira se torna possível a obtenção de adesivos, revestimentos, fibras, espumas e elastômeros que atendam a diversas aplicações nas indústrias automotivas, de calçados, tintas, têxteis, estofados e de construção, permitindo aos PU's ocuparem um lugar de destaque no mercado mundial [26].

Dos fatores que determinam as características de processamento e as propriedades do poliuretano, os mais importantes são [3].

- Peso molecular;
- Composição da cadeia polimérica;
- Grau de ligações cruzadas e ramificações nas cadeias poliméricas.

CAPÍTULO V - A estrutura e propriedades do PU

Os poliuretanos podem ser segmentados ou não. Industrialmente os únicos PU's não segmentados que possuem importância são os altamente reticulados (espumas rígidas e revestimentos não-têxteis) [11].

Os PU's segmentados são formados pela reação de um polioliol, um diisocianato e um extensor de cadeia que pode ser glicol ou diamina. Estes PU's representam uma classe de produtos caracterizados por sua estrutura segmentada (blocos poliméricos), constituída de duas ou mais fases poliméricas distintas e, conseqüentemente, a morfologia e as propriedades serão dependentes da composição química e do tamanho dos segmentos. Esta estrutura segmentada (de duas ou mais fases) é a responsável pelas excelentes propriedades destes polímeros [9].

Os seguintes parâmetros são utilizados para a determinação da estrutura segmentada dos poliuretanos:

- Procedimento de preparação (tipo de síntese, tempo e temperatura);
- Razão entre os segmentos rígidos e flexíveis;
- Tipo de estrutura dos reagentes.

Os PU's não segmentados podem ser preparados com o 1,6 hexanodiisocianato e 1,4-butano diol, e suas propriedades correspondem às das poliamidas de estruturas semelhantes. Os PU's amorfos preparados com TDI e dietileno glicol são rígidos e transparentes e apresentam pouca estabilidade dimensional em temperaturas elevadas. Os PU's obtidos pela reação de polióis lineares difuncionais com a quantidade estequiométrica de diisocianatos são amorfos e exibem propriedades elastoméricas. As forças intermoleculares são, essencialmente, as dos segmentos oriundos dos polióis e são baixas a dureza e resistência mecânica. Todos estes produtos possuem uma única fase e não apresentam estruturas segmentadas distintas [11].

O fato dos segmentos flexíveis apolares serem, em geral, termodinamicamente incompatíveis com os segmentos rígidos polares nos poliuretanos termoplásticos provoca a existência de interações intermoleculares secundárias entre segmentos iguais. Como conseqüência ocorre o aparecimento na estrutura do PU de domínios

distintos, levando a segregação de fases com a formação de microfases unidas por ligações covalentes [3].

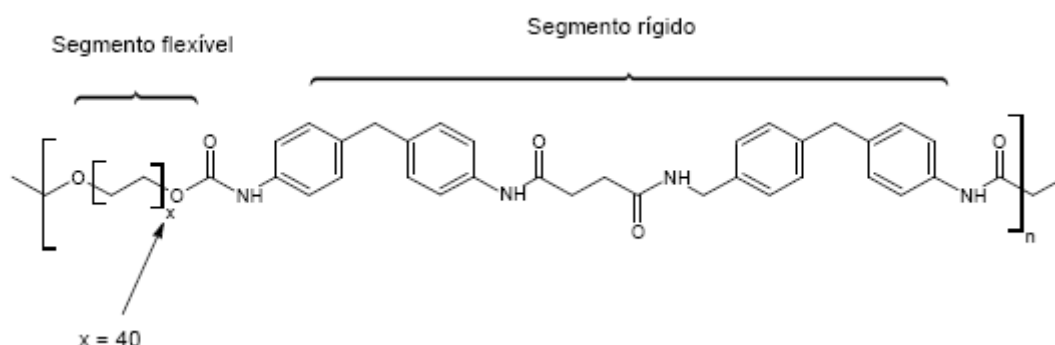


Figura V.1 – Representação da cadeia de um poliuretano segmentado.

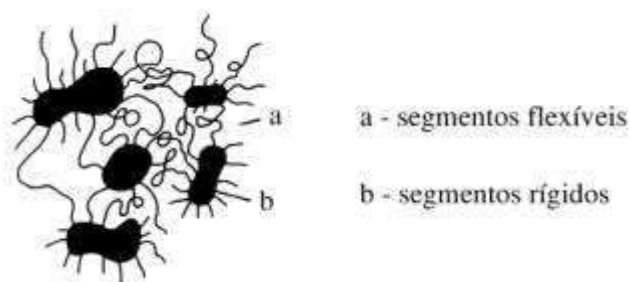


Figura V.2 – Esquema das estruturas de domínios nos PU's.

O que determina a segregação é a polaridade dos segmentos flexíveis, sendo maior nos PU's derivados de hidrocarbonetos, seguido pelos de poliéter e bem menor nos de poliéster [11].

Os segmentos flexíveis se apresentam enovelados na cadeia e suas ligações covalentes inibem o escoamento plástico das cadeias, dando maior caráter elástico ao polímero, e proporcionando resiliência. Faz-se necessário então que estes sejam amorfos, e possuam uma temperatura de transição vítrea (T_g). Os segmentos macios, longos e flexíveis são responsáveis por controlar as propriedades à baixa temperatura e proporcionam resistência às intempéries, resiliência e resistência a solventes. Por outro lado, os segmentos rígidos se encontram agrupados e fixados através de ligações hidrogênio, ou por ligações físicas (van der Waals). Associação intermolecular de segmentos rígidos resulta em pseudo-ligações cruzadas, proporcionando propriedades

viscoelásticas a esses polímeros [11].

A morfologia desempenha um grande papel nos sistemas multifásicos, determinando as propriedades finais do produto. No caso dos poliuretanos segmentados, a morfologia torna-se complexa devido a fenômenos físicos, como cristalização, mistura de fases, ligações hidrogênio em ambos os segmentos e dependência das propriedades devido à história térmica.

Espumas flexíveis e elastômeros possuem estruturas segmentadas de longas cadeias flexíveis unidas por segmentos aromáticos rígidos de PU/uréia. As ligações entre os grupos polares da cadeia polimérica e as carbonilas dos grupos uretano e a uréia influenciam nas características. Por sua vez, os poliuretanos rígidos têm um teor de ligações cruzadas, provenientes da aplicação de reagentes polifuncionais.

As propriedades dos materiais segmentados levaram ao desenvolvimento de vários tipos de copolímeros em bloco, onde um dos componentes possui temperatura de transição vítrea bem abaixo da temperatura de utilização, sendo, então, considerado borrachoso ou flexível (*Soft*), enquanto que o outro componente rígido ou vítreo (*Hard*) apresenta a transição vítrea acima da temperatura de uso.

CAPÍTULO VI - Os Métodos de Fabricação de PU

Os métodos de fabricação dos PU's são classificados em uma ou duas etapas (pré-polímero). Para o processo de cura existem sistemas de um ou dois componentes. Já em relação ao meio de preparação, são empregados os processos em solução, em sistemas aquosos e o processo sem solvente, sendo este o mais utilizado.

O processo sem solvente pode ser feito em uma etapa ou pelo processo de pré-polímero, sendo utilizado na preparação das espumas flexíveis e rígidas. Em geral, o processo em uma etapa é muito rápido, necessita de catalisadores e requer que os diferentes compostos hidroxilados apresentem reatividade próxima ao poliisocianato. O processo de pré-polímero, por sua vez é responsável pela fabricação de muitos elastômeros de poliuretano e por quase a totalidade dos elastômeros de poliuretano/uréia.

O processo de preparo do PU em solução pode ser dividido em três sistemas diferentes:

- Sistema de dois componentes;
- Sistema de um componente completamente reagido;
- Sistema reativo de um componente.

Nos sistemas de dois componentes um deles é polihidroxilado e, o outro um diisocianato não volátil, sendo o polímero empregado para revestimentos como couro e aplicações têxteis. Já a produção de poliuretanos por emulsão consiste em sistema aquoso de pré-polímero e curados posteriormente com diaminas solúveis em água.

No sistema de um componente completamente reagido têm-se um poliuretano de alto peso molecular, que é preparado pelo processo de pré-polímero e de aminas como extensor de cadeia dissolvido em um solvente polar, ou numa mistura de solventes que solvatem os segmentos rígidos e flexíveis.

O sistema reativo de um componente consiste de pré-polímeros terminados em NCO de baixo peso molecular dissolvidos em quantidades pequenas de solventes pouco polares, curados com a umidade do ar. São utilizados em revestimentos pouco espessos para que o monóxido de carbono formado seja liberado sem formar bolhas.

CAPÍTULO VII - Os aditivos

Vários tipos de aditivos são empregados para se obter propriedades adequadas para cada aplicação como: agentes de expansão, corantes e pigmentos, agentes anti-oxidantes, extensores, inibidores de polimerização, catalisadores e retardantes de chama.

Os agentes de expansão são utilizados, além de outros aditivos, para se obter os PU's celulares para as espumas de poliuretano. Os mais utilizados são a água, que reage com os isocianatos formando poliuréia e liberando gás carbônico e os agentes de expansão auxiliares (AEAs), que são compostos com baixo ponto de ebulição volatilizados pelo calor desprendido durante as reações exotérmicas de formação dos PU's. Os AEAs são pré-misturados com o componente polioliol, ou adicionados como uma terceira corrente na cabeça misturadora.

O método habitual de colorir os PU's consiste em adicionar, na mistura reagente, pastas, feitas com polióis ou plastificantes, e pigmentos inorgânicos ou orgânicos. Agentes de coloração inorgânicos típicos incluem dióxido de titânio, óxidos férricos e óxido de cromo, bem como o negro de fumo. Os corantes orgânicos são do tipo azo/diazo, ftalocianinas e dioxazinas. Problemas típicos encontrados com estes corantes incluem: viscosidade alta, tendências abrasivas, instabilidade e chamuscamento da espuma, migração da cor, e a gama de cores disponíveis. O material mais usado para dar cor é o negro de fumo em níveis de 0,1 parte por 100 partes de polioliol, usado também para proteção contra a descoloração da superfície da espuma causada pela luz UV.

Os agentes anti-oxidantes são utilizados para inibir a degradação de PU por radicais livres formados por calor ou radiação ultravioleta [2].

Analisando a figura VII.1 observa-se que uma vez formados os radicais livres (etapa 1), os mesmos reagem rapidamente com o oxigênio formando radicais peróxidos (etapa 2). Estes radicais peróxidos podem reagir com o polímero formando os hidroperóxidos (etapa 3). Pela exposição ao calor ou luz, os hidroperóxidos se decompõem para formar mais radicais que podem realimentar o processo em cadeia de degradação do PU (etapa 4).



Figura VII.1 – Degradação dos PU's .

Os diferentes tipos de antioxidantes interrompem o processo de degradação de formas diferentes conforme sua estrutura. Os chamados antioxidantes primários, como os fenóis estericamente impedidos, agem principalmente na etapa 1, reagindo rapidamente com os radicais peróxidos (ROO·) interrompendo a reação em cadeia (figura VII.2). Outro tipo de antioxidante primário é constituído pelas arilaminas secundárias, as quais são mais reativas com o radical peróxido do que os fenóis impedidos. O sinergismo entre as arilaminas secundárias e os fenóis impedidos leva à regeneração da amina pela reação com o fenol.



Figura VII.2 – Interrupção do processo de degradação por antioxidante.

Surfactantes são moléculas que têm características estruturais que lhes permitem compatibilizar materiais com propriedades diferentes. Tipicamente, um componente no surfactante tem afinidade pela fase apolar (hidrofóbica) e o outro possui afinidade para fase polar (hidrofílica). Os surfactantes se orientam na interface das duas fases. Materiais tenso-ativos são essenciais na fabricação da maioria dos PUs celulares. Eles são particularmente úteis na fabricação de espumas de PU onde desempenham as seguintes funções: abaixamento da tensão superficial; emulsificação dos ingredientes incompatíveis da formulação; promoção da nucleação das bolhas de ar, durante a mistura dos reagentes; estabilização da espuma em crescimento, pela redução dos pontos de tensão e redução da espessura das paredes das células; e contrabalançar o efeito danoso de qualquer sólido adicionado ou formado durante a reação (por exemplo, a poliuréia precipitada durante a reação de formação da espuma flexível convencional).

Os retardantes de chama são utilizados para retardar a ignição, e diminuir a velocidade de queima e formação de fumaça, sendo avaliados em testes conduzidos em pequena escala, sob condições controladas. Os retardantes de chama devem atender exigências, tais como ser compatíveis com a mistura de matérias-primas e aditivos, e não migrar para a superfície dos produtos acabados. Além disso, as propriedades mecânicas dos produtos devem ser afetadas o mínimo possível e, no caso de queima, devem formar pouca fumaça e nenhum produto tóxico. A escolha do tipo de retardante de chama para qualquer PU depende da aplicação, e das normas que governam aquela aplicação [3].

CAPÍTULO VIII – Utilização de minerais na indústria de plásticos como cargas de reforços.

Os principais minerais empregados como cargas de enchimento ou e no reforço de termoplásticos são os silicatos, carbonatos e óxidos. Os critérios para a seleção de minerais para os testes são classificados em técnicos, comerciais ou estratégicos.

Os critérios técnicos para uso de cargas referem-se principalmente às propriedades desejadas no compósito, ao tipo de polímero, à estrutura cristalina, textura das partículas, reatividade, pureza, cor e tratamento superficial do pigmento mineral.

Os minerais ocupam hoje uma posição de destaque na formulação de compostos termoplásticos.

O custo de desenvolvimento e marketing de novos polímeros torna-se proibitivo, consolidando o recurso de utilizar plásticos existentes e carregá-los ou reforçá-los de modo a alcançar demandas técnico-econômicas não-atendidas, principalmente na área de resistência à temperatura, resistência mecânica e resistência química e a ambientes agressivos. A utilização de minerais consolida-se a partir do maior conhecimento das variáveis que interferem nas propriedades de sistemas mineral-polímero específicos, com o desenvolvimento de critérios para a escolha dos minerais, a adoção de especificações adequadas, o rígido controle de parâmetros minerais que assegurem a consistência de qualidade dos compósitos comerciais e o aperfeiçoamento dos processos de mistura. O aperfeiçoamento se dá por meio de novas técnicas de moagem para o controle da textura e tamanho das partículas, como também pela modificação química da superfície mineral via calcinação e pré-tratamento químico dos minerais e da aditivação da interface mineral-polímero [2].

Os principais minerais naturais ou sintéticos empregados como carga e no reforço de termoplásticos estão listados na tabela VIII.1. Fator decisivo na utilização de minerais em termoplásticos foi a redução de custos advinda da substituição parcial das resinas pelas cargas minerais. As cargas minerais têm em comum, intensidades variadas e dependentes da natureza e características do produto mineral, aumento da rigidez, resistência ao creep, resistência à chama e baixa condutividade térmica [4]. Alguns minerais já conferem com exclusividade aumentos da resistência à tensão e ao impacto, resistência à temperatura, resistência química e a ambientes agressivos entre outras propriedades [4].

Tabela VIII.1 - Principais minerais naturais ou sintéticos empregados no carregamento e no reforço de termoplásticos [5].

Carbonato de Cálcio Natural e precipitado	CaCO_3
Talco (substituto no Brasil Agalmatolito)	$\text{Mg}_3(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$
Alumina Hidratada (Gibbsita)	$\text{Al}(\text{OH})_3$
Amianto (Crisotila)	$\text{Mg}_3(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$
Diatomita	SiO_2
Feldspato e Nefelina-Sienito	$\text{Na}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Al}(\text{Si}_{3-x}\text{Al})\text{O}_8$
Dolomita	$(\text{Ca,Mg})(\text{CO}_3)$
Mica - Moscovita	$\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$
Silicato de Alumínio - Caulim Caulim Calcinado	$\text{Al}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_8$
Sílicas - Amorfas, gel, cristalinas Naturais e sintéticas	SiO_2
Silicatos Sintéticos	
Sulfato de Bário - Barita Natural e Sintética	BaSO_4
Wollastonita	CaSiO_3
Bentonita - Argilas Especiais	

A aplicação de cargas minerais desenvolveu-se, inicialmente, em bases mais empíricas. As indústrias norte-americanas e europeias de termoplásticos com cargas minerais consolidam-se na década de 70 e critérios técnicos de formulação são introduzidos nas indústrias, laboratórios de caracterização mineral são montados, especificações e normas de controle de qualidade são estabelecidas. A consistência de qualidade dos compósitos comerciais é a grande conquista [5].

Na tabela VIII.2, estão listados os principais polímeros e funções para alguns minerais selecionados.

Tabela VIII.2 - principais polímeros e funções de alguns minerais [5].

Mineral	Resina principal	Função
Alumina Hidratada	Poliéster	Anti-Chama
Calcita Natural	PVC	Carga
CaCO ₃ Precipitado	PVC	Resistencia impacto
Caulim ("Air Floated")	Poliéster	Tixotropia
Caulim Calcinado	PVC	Resistencia Eletrica
Caulim (Surface-Treated)	Nylon	Estabilidade Dimensional
Mica	Polipropileno	Resistencia a Flexão
Quartzo Moído	Epoxy	Estabilidade Dimensional
Talco	Polipropileno	Rigidez
Wollastonita	Nylon	Reforço Mecânico

A funcionalidade do mineral puro em termoplásticos é determinada fundamentalmente pelas propriedades primárias dos sistemas particulados, dadas a seguir:

- Textura (tamanho e morfologia) das partículas; e
- estrutura cristalina do mineral.

A análise do efeito funcional da estrutura e composição cristalina deve distinguir a região núcleo ou centro da superfície do cristal.

A estrutura do núcleo ou matriz do mineral caracteriza a distribuição e a força das ligações atômicas que determinarão, fundamentalmente, a dureza e condições de clivagem ou fratura do cristal, e outras propriedades físicas e químicas, condutividade térmica e elétrica, calor específico, coeficiente de expansão térmica, índice de refração, cor, constante dielétrica e propriedades mecânicas [4].

A estrutura ou química da superfície exposta durante clivagem ou fratura do cristal difere do núcleo ou matriz. A superfície dos cristais determina a compatibilidade química com os polímeros, aditivos de processamento, estabilizantes, plastificantes, agentes de acoplamento. Modificações químicas da superfície mineral podem ser praticadas por uma série de razões que incluem uma melhor dispersão do mineral no meio orgânico, modificação da reologia da dispersão mineral, melhoramento das propriedades mecânicas do compósito polimérico e redução da degradação catalítica de polímeros e aditivos. Um conhecimento profundo da interface do mineral com a matriz polimérica antes, durante e após processamento é, portanto, muito recomendável [5].

O pré-tratamento superficial dos minerais é hoje um dos recursos muito utilizados, para ampliação das possibilidades de aplicação de minerais. O tipo de agente

químico para o tratamento superficial vai depender da natureza da química da superfície mineral e das características da interface polímero - mineral visada.

O pigmento, ou carga mineral moída, é constituído de partículas cuja morfologia é uma das características primárias do mineral que, juntamente com a granulometria, determina a capacidade de empacotamento, a reologia e reforço mecânicos dos compostos. A carga mineral típica tem baixo custo, cor clara, baixa dureza e alta capacidade de empacotamento e facilidade de processamento [6]. As partículas individuais do mineral moído podem ser constituídas de cristais isolados e/ou de agregados de cristais. A morfologia das partículas pode ser totalmente diferente da morfologia dos cristais pré-selecionados para a formulação de um determinado composto termoplástico. O usuário de minerais deve estar atento para o fato de que a morfologia das partículas pode variar entre depósitos minerais de diferentes localidades ou em frentes e zonas diferentes de um mesmo depósito mineral. O mesmo fato pode ocorrer para os produtos sintéticos, conforme as condições de processo [6].

A morfologia das partículas também depende do processo de moagem. Assim, a moagem da calcita pelo processo a úmido pode produzir partículas mais finas, lisas, uniformes e menos abrasivas do que o processo de moagem a seco [6].

A textura das partículas minerais é descrita tanto pela sua morfologia, quanto pela distribuição do tamanho das partículas ou finura do pigmento. A “rugosidade” da superfície das partículas também pode ser aceita como outro parâmetro da textura. O tamanho das partículas dos pigmentos comerciais varia na faixa de 50 μm [7]. As partículas de pigmentos sintéticos ou precipitados podem ser controladas durante o processo de obtenção. [7]. O tamanho de partícula dos minerais naturais fica condicionado à dureza do mineral, à textura da rocha original e ao desempenho mecânico dos equipamentos de moagem, micronização e classificação [6]. Resíduo em peneira, área superficial, densidade aparente e tamanho da partícula são parâmetros que podem ser adotados em especificações e controle de qualidade e processo de produtos conhecidos. A distribuição granulométrica das partículas vai ter um efeito direto na facilidade de dispersão, na reologia das dispersões minerais, na abrasividade, na resistência à tensão e ao impacto e na capacidade de adsorção e degradação de polímeros, estabilizantes e plastificantes [7].

Os minerais sempre ocorrem na natureza associados em proporções variadas a outros minerais. Sempre vão ocorrer impurezas, que, mesmo em teores muito baixos, podem alterar, significativamente, as propriedades do mineral puro e comprometer suas aplicações industriais. O teor e a natureza das impurezas, tal como a textura das

rochas, podem variar entre depósitos ou no mesmo depósito. As impurezas podem ocorrer ou na rede cristalina do próprio mineral em solução sólida, ou em outros componentes minerais. A presença de elementos estranhos na rede cristalina do mineral pode alterar a força e a distribuição de suas ligações atômicas, alterando a dureza e fratura ou clivagem, e a natureza química da superfície mineral. Minerais muito reativos de ferro, manganês, cobre, níquel e vanádio, entre outros, podem comprometer a estabilidade dos polímeros, estabilizantes e demais aditivos de processamento [7].

Neste trabalho foram desenvolvidas formulações de poliuretano termoplástico com, respectivamente, duas cargas minerais: sílica e carbonato de cálcio. O teor das diferentes cargas foi variado e todas as composições desenvolvidas foram caracterizadas quanto a morfologia e propriedades mecânicas.

De maneira geral as cargas inorgânicas inertes adicionadas ao polímero alteram as propriedades, aumentando a rigidez, dureza, densidade, temperatura de deflexão térmica (HDT) e estabilidade dimensional, levando a menor retração de moldagem, menor dependência das propriedades com a temperatura, menor resistência à tração e fluência e menor custo [8]. Por outro lado, as cargas reforçantes ou ativas apresentam um custo superior comparado ao das cargas inertes ou de enchimento, que melhoram suas propriedades mecânicas, tal como a resistência à tração. A resistência ao impacto é variada, pois em geral a presença de cargas rígidas em matrizes dúcteis (como polipropileno e ABS) reduz a tenacidade do material, enquanto que cargas em matrizes frágeis (como poliestireno) podem resultar em resistência ao impacto superior.

CAPÍTULO IX – Sílica

O termo sílica refere-se aos compostos de dióxido de silício, SiO_2 , nas suas várias formas incluindo sílicas cristalinas; sílicas vítreas e sílicas amorfas. O dióxido de silício, SiO_2 , é o composto binário de oxigênio e silício mais comum, sendo inclusive composto dos dois elementos mais abundantes na crosta da Terra. A sílica e seus compostos constituem cerca de 60% em peso de toda a crosta terrestre.

Os depósitos de sílica são encontrados universalmente e são provenientes de várias eras geológicas. A maioria dos depósitos de sílica que são minerados para obtenção das "areias de sílica" consiste de quartzo livre, quartzitos, e depósitos sedimentares como os arenitos.

O quartzo é um mineral de natureza dura, inerte e insolúvel. Suporta totalmente a vários processos de ação de agentes atmosféricos (intempéries) e é encontrado desde traço até grandes quantidades em várias rochas sedimentares. Ele é o componente principal dos solos, variando de 90 a 95% das frações arenosas e de um solo. A areia é composta predominantemente de quartzo. Existem oito diferentes arranjos estruturais (polimorfos) do SiO_2 que ocorrem na natureza, no entanto sete dentre esses são mais importantes nas condições da crosta terrestre: a-quartzo, cristobalita, tridimita, moganita, keatita, coesita e stishovita.

As três formas mais importantes da sílica cristalina são: o quartzo, a tridimita e a cristobalita. Estas três formas de sílica também são chamadas de sílica livre ou sílica não combinada para distingui-las dos demais silicatos.

Possivelmente, nenhum outro mineral tenha um uso tão diversificado quanto a sílica, devido à sua ocorrência comum em qualquer lugar da terra e também às suas propriedades, tais como dureza e resistência a altas temperaturas e a ações químicas.

É extremamente importante em vários segmentos industriais: na fabricação de vidros e na indústria de fundição, seus principais usos; na indústria cerâmica, na fabricação de refratários e de cimento; na indústria química, fabricação de ácidos e de fertilizantes; no fraturamento hidráulico para recuperação secundária de petróleo e gás; como carga e extensores em tintas e plásticos e é uma importante matéria prima na produção de silicatos solúveis, silício e seus derivados carbeto de silício e silicones.

A sílica amorfa em pó é bastante usada nas indústrias de borracha e plásticos por aumentar o desempenho mecânico. A sílica também apresenta interessantes características como a cor branca e a transparência (*whiteness*), o baixo índice de absorção de óleo, e a facilidade de moagem para granulometrias específicas [7]. Área

superficial, tamanho de partícula, grau de dispersão e de interações entre carga e cadeias poliméricas são características importantes para se obter um bom reforço. O uso de sílica como agente de reforço propicia vantagens na dureza, resistência ao rasgamento, à abrasão, ao calor e outros. As interações sílica-sílica podem provocar a formação de aglomerados o que pode dificultar o seu uso como cargas, o que limita em muitas vezes o seu uso. A sílica pode agregar-se de forma intensa, exibindo uma geometria complexa (uma vasta rede de ligações por pontes de hidrogênio, que são rompidas sob altas forças de cisalhamento), o que aumenta a viscosidade do sistema, diminuindo a área superficial exposta e assim as interações com os materiais poliméricos. Além de apresentar baixa afinidade química com elastômeros não polares [4,32].

O preço médio de venda da sílica, em pó, de maior grau de pureza utilizada como carga em polímeros, é aproximadamente R\$ 60/ quilograma. [34].

IX.1 – O Mercado da sílica

IX.1.1 - Capacidade Instalada

No Brasil, existem muitas empresas que produzem a sílica e as que detêm as maiores capacidades de produção são DIATON RESIBRÁS, instalada em São Paulo e a INEOS SÍLICA BRASIL, também localizada em São Paulo. Ambas produzem cerca de 180.000 toneladas de sílica por ano.

Tabela IX.1 - Capacidade Instalada em 2006 das principais empresas no Brasil

Empresa	Localização	Capacidade Instalada em 2006
DIATON (1)	SP	180.000
FONTANA	RS	3.600
RIMOX (*)	SP	6.000
INEOS SILICAS	SP	180.000
MANCHESTER QUIMICA	SC	n.d.
PERQUIMIA	PE	22.000
PROSIL	SP	90.000
RHODIA BRASIL (1)	SP	43.000
UMA (1)	RJ	66.000
TOTAL		591.100

FONTE: ABIQUIM 2006

(1) Não informou dados de produção e vendas.

(*) Unidade desativada em outubro de 2006.

IX.1.2 - Produção e vendas declaradas (t/ano)

O destino da produção de sílica no Brasil, segundo dados da ABIQUIM/2006, nos anos de 2001 e 2002 foi praticamente o mesmo e atendeu somente o mercado interno, como mostra a tabela IX.2.

Tabela IX.2 - Produção e vendas declaradas em toneladas/ano

Ano	Produção	Vendas Internas	Vendas Externas
2001	169.475,00	169.536,00	0,00
2002	170.249,00	169.735,00	0,00
2003	n.d.	n.d.	n.d.
2004	n.d.	n.d.	n.d.
2005	n.d.	n.d.	n.d.
2006	n.d.	n.d.	n.d.

FONTE: ABIQUIM 2006

CAPÍTULO X - Carbonato de Cálcio

Talvez não haja outras rochas com uma variedade de usos tão ampla quanto calcário. Essas rochas são usadas na obtenção de blocos para a indústria da construção, material para agregados, cimento, cal e até rochas ornamentais. As rochas carbonatadas e seus produtos são também usados como fluxantes, fundentes, matéria-prima para as indústrias de vidro, refratários, carga, agentes para remover enxofre, fósforo e outros na indústria siderúrgica, abrasivos, corretivos de solos, ingredientes em processos químicos, dentre outros.

A calcita (CaCO_3) é o principal constituinte mineralógico dos calcários e mármore com elevada pureza. O calcário encontrado extensivamente em todos os continentes é extraído de pedreiras ou depósitos que variam em idade, desde o pré-cambriano até o holoceno. As reservas de rochas carbonatadas são grandes e intermináveis, entretanto, a sua ocorrência com elevada pureza corresponde a menos que 10% das reservas de carbonatos lavradas em todo mundo.

Nas atividades diárias é comum o uso de produtos contendo carbonato de cálcio nas mais variadas aplicações, tais como:

- Desde os materiais de construção civil à produção de alimentos;
- Da purificação do ar ao tratamento de esgotos;
- Do refino do açúcar à pasta de dentes;
- Da fabricação de vidros e aço à fabricação de papéis, plásticos, tintas, cerâmica e tantos outros.

O carbonato de cálcio está sempre presente, desempenhando um papel invisível na maioria dos setores da indústria moderna. Assim, o calcário, notadamente o calcítico, é de longe a rocha carbonatada mais comum. Todas essas rochas carbonatadas são também as mais comercializadas em todo mundo. Pesquisas em andamento sobre o desenvolvimento de novos produtos destacam o carbonato de cálcio moído com partículas na granulometria nanométrica, com a finalidade de conceder desempenho mais elevada aos compostos no qual esse produto é aplicado.

O carbonato de cálcio natural com granulometria ultrafina ($<10 \mu\text{m}$) ou, simplesmente, carbonato de cálcio moído, conhecido por GCC (*ground calcium carbonate*) dispõe de uma variedade de aplicações nas indústrias de papel, plásticos, tintas, entre outras.

O uso do carbonato de cálcio natural na indústria de plásticos, cerca de 1,3 milhões de toneladas/ano de GCC na produção de resinas e PVC, este com maior parcela do consumo. O GCC com granulometria fina e os polímeros são adicionados à composição dos plásticos para melhorar suas propriedades físicas e as características de processabilidade. O preço médio de venda do carbonato de cálcio, em pó, de maior grau de pureza utilizada como carga em polímeros, é aproximadamente R\$ 48/quilograma [33].

Há muitas vantagens no uso do GCC na indústria de plásticos, entre outras, podem ser citadas:

- Com distribuições granulométricas apropriadas, o GCC proporciona aos compostos de PVC, controles na dureza, nas propriedades de tensão, na textura e no brilho superficial;
- Controla a viscosidade e o coeficiente da expansão térmica do plástico na moldagem das placas;
- Proporciona resistência ao polímero e baixa o custo do produto acabado;
- Favorece a manufatura de poliéster, saturado com 40% de GCC, usado com sucesso na indústria automobilística, permitindo a obtenção de produtos competitivos com o aço e o alumínio.

Finalmente, o GCC ultrafino ($<1,5 \mu\text{m}$) é usado na produção de plásticos, que resultam nas mais variadas aplicações. Assim, são empregados na produção de: fraldas, filmes, móveis, materiais de construção, produtos automotivos, sacolas de lixo, tubos, baldes de lixo, embalagens de alimentos, papéis, garrafas sintéticas, além de outros. Sua adição, na faixa de 15 a 30% em peso, promove as propriedades físicas dos produtos e permite aumentar o rendimento, porque sua condutividade térmica está cinco vezes acima do polietileno ou polipropileno. O controle granulométrico e a alvura tornam-se rígidos quando o produto de calcário é usado para fins nobres, como papel, tintas, borracha, etc.

A utilização desta carga nos polímeros é bem difundida na fabricação de espumas de poliuretanos flexíveis por ser um material não-abrasivo e não-tóxico. Sua utilização promove a substituição de parte dos agentes poliméricos, reduzindo custos, além de conferir estabilidade dimensional e dureza às espumas flexíveis, porém altas

quantidades deste colaboram com a perda da morfologia original o que gera aumento dos valores de histerese, levando material a danos irreversíveis. Assim a utilização desta carga deve ser acompanhada cuidadosamente, pois, seu uso excessivo pode prejudicar qualidade da espuma flexível [8,24].

X. 1 – O Mercado do Carbonato de cálcio

X. 1.1 - Capacidade Instalada (t/ano)

Dentre as principais empresas que produzem o carbonato de cálcio, sendo em sua grande maioria, grandes e médias, possuem forte concentração no Estado de São Paulo e Rio de Janeiro. Estima-se que estas indústrias empreguem mais de 100 mil pessoas e contam com mais de 650.000 toneladas por ano em capacidades instaladas, como mostra a tabela X.1.

Tabela X.1 - Capacidade Instalada em 2006 das principais empresas no Brasil

Empresa	Localização	Capacidade Instalada em 2006
ARCO CALCÁRIO	MG	18.000
BRASILMINAS (1)	SP	n.d.
CARBOMILQUÍMICA	CE	50.000
IMERYS	MG/SP/RJ	369.600
LIQUID MINERAS (1)	SP	n.d.
QUIMVALE	RJ	24.000
SCHEWEITER MAUDUIT	RJ	(2)
SPECIAL MINERALS (1)	BA/SP	200.00
TANSAN (1)	MG	n.d.
TOTAL		661.600

FONTE: ABIQUIM 2006

(1) Não informou dados de produção e vendas.

(2) Unidade desativada em outubro de 2006.

X. 1.2 - Produção e vendas declaradas (t/ano)

De 2001 ate 2006 observa-se que a exportação do carbonato de cálcio sofreu uma grande queda a partir do ano de 2004, enquanto a demanda interna permaneceu praticamente constante (tabela X.2).

Tabela X.2 - Produção e vendas declaradas em toneladas/ano

Ano	Produção (3)	Vendas Internas (3)	Vendas Externas (3)
2001	247.784,5	234.244,9	12.449,6
2002	229.282,6	219.367,7	5.834,0
2003	425,2	398.942,0	29.785,0
2004	241.291,0	229.114,3	6.102,0
2005	258.414,8	243.832,0	9.527,0
2006	267.784,0	275.456,0	10.214,0

FONTE: ABIQUIM 2006

- (1) Produção e vendas correspondem à soma das cifras declaradas por aquelas empresas que efetivamente responderam ao questionário ABIQUIM.

X. 1.3 - Destino Aproximado das vendas internas

Analisando o destino aproximado das vendas internas do carbonato de cálcio, nota-se claramente que o mercado de plásticos é bem maior do que a soma de todos os outros mercados onde o carbonato é aplicado, como mostra a tabela X.3.

Tabela X.3 - Destino das vendas internas de carbonato de cálcio

Aplicações	%
Plásticos	60,0
Tintas e vernizes	8,2
Borrachas	4,8
Dentifrícios	0,8
Cosméticos	0,4
Farmacêutico	0,4
Alimentício	0,4
Outras	25,0
Total	100,0

FONTE: ABIQUIM 2006

CAPÍTULO XI - Objetivo do trabalho

Avaliar através das propriedades mecânicas e morfológicas, a influência das cargas minerais, sílica e carbonato de cálcio em compósitos de elastômero termoplástico de poliuretano (TPU).

CAPÍTULO XII - Metodologia

- Seleção dos teores das cargas a serem utilizados nas composições com o TPU;
- Incorporação dos teores selecionados de sílica e carbonato de cálcio ao TPU;
- Processamento por extrusão das diferentes misturas;
- Moldagem por compressão das diferentes misturas;
- Obtenção dos corpos de prova;
- Realização da pós-cura dos corpos de prova;
- Realização dos ensaios mecânicos e morfológicos.

CAPÍTULO XIII - Materiais e Métodos

XIII. 1- Materiais

XIII. 1.1 - Produtos Químicos

→ Elastômero termoplástico de poliuretano Elastollan 1185A série 1100 à base de poliéter, sob forma de grânulos e com dureza Shore de 75A (64D).
Procedência: BASF Poliuretanos, Mauá – SP.

→ Carbonato de cálcio sob forma de pó, densidade específica 2,65 g/cm³,
Procedência: BRASILMINAS. São Paulo – SP.

→ Sílica sob forma de pó, densidade específica 2,00 g/cm³.

Procedência: RHODIA BRASIL, Cubatão – SP.

XIII. 1. 2 - Equipamentos

Neste trabalho foram utilizados, além dos equipamentos usuais de laboratório, os seguintes:

→ Balança analítica Metter digital (modelo ADP 2100 com sensibilidade 0,01 g);

→ Moinho de facas Pallmann;

→ Estufa com circulação forçada de ar Fabbe-Primar;

→ Extrusora dupla-rosca contra-rotatória, Haake, tipo Rheocord, modelo 9000;

→ Máquina universal de ensaios Instron, modelo 5569;

→ Microscópio eletrônico de varredura (SEM) Olympus modelo SZ10;

→ Paquímetro Mitutoyo com sensibilidade de 0,05 mm;

→ Prensa Hidráulica Carver, (modelo C, S/N 33000-062) com controle de temperatura e pressão;

→ Durômetro Shore A;

→ Abrasion Tester DIN 53516;

XIII. 2 - Métodos

XIII. 2.1 - Tratamento térmico das Cargas e TPU

As cargas (sílica e carbonato de cálcio) e o TPU utilizados neste trabalho foram submetidos a tratamento térmico, em estufa de circulação forçada de ar durante 3 horas e a uma temperatura de 100°C antes de serem misturadas ao TPU.

XIII. 2. 2 - Preparação dos compósitos

As composições foram preparadas em seis diferentes concentrações para cada carga, além do TPU puro. As concentrações utilizadas foram de 2, 4, 5, 10, 15 e 20 phr e foram misturadas utilizando agitação manual com espátula.

Após o tratamento térmico as diferentes composições foram levadas à extrusora do reômetro de torque Haake Rheocord 9000.

As condições de extrusão dos compósitos foram:

Zonas de aquecimento: 170, 180, 190 e 195 °C.

Velocidade do parafuso: 30 rpm.

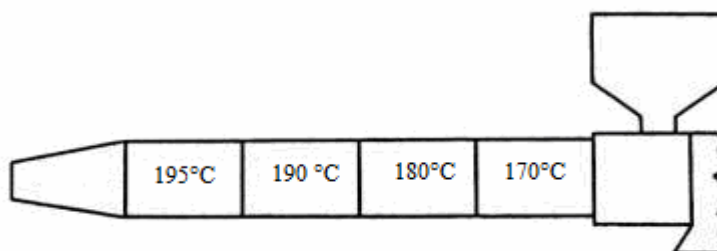


Figura XIII.1 – Disposição das zonas de aquecimento na extrusora.

XIII. 3 - Tratamento para prensagem

Os materiais compósitos provenientes da extrusão foram submetidos a um processo de moagem no moinho de facas.

Os materiais assim processados adquiriram a forma de grânulos. Tal procedimento foi realizado para permitir maior homogeneidade das misturas TPU/ carbonato de cálcio e TPU/sílica.

XIII. 4 - Obtenção dos corpos de prova por prensagem

As várias composições de TPU com carbonato e TPU com sílica foram então prensadas na Prensa Hidráulica Carver (modelo C, S/N 33000-062) a uma temperatura de 180°C durante 10 minutos. Para evitar a adesão do material às placas do molde, foram utilizadas folhas de teflon na espessura de 0,5 cm. O molde usado tinha as seguintes dimensões: 16 x 15 cm

Após a prensagem a quente, o material foi submetido a uma nova prensagem, em uma prensa fria, mesma pressão, até atingir a temperatura ambiente, evitando desta forma deformações na placa.

XIII. 5 - Obtenção dos corpos de prova para os testes mecânicos

Os corpos de prova foram estampados da placa prensada, usando um cunho nas dimensões da norma DIN 53504 para as diferentes composições.



Figura XIII.2 - Corpos de prova do TPU puro e dos compósitos TPU + carbonato de cálcio.



Figura XIII.3 - Corpos de prova do TPU puro e dos compósitos TPU + sílica.

XIII. 6 – Pós-cura dos corpos de prova

Os corpos de prova obtidos foram submetidos a uma pós-cura por 20 horas a 100°C em uma estufa com circulação forçada de ar. E estas condições foram sugeridas pelo fabricante do TPU.

XIII. 7 – Condicionamento dos corpos de prova

Os corpos de prova foram condicionados na temperatura de 25°C durante 24 horas segundo recomendações das normas específicas antes de serem submetidos aos ensaios mecânicos e morfológicos.

CAPÍTULO XIV – Ensaios Mecânicos

XIV. 1 - Determinação de tensão e alongamento na ruptura

O teste de resistência à tração de um material é avaliado pela carga aplicada por unidade de área no momento da ruptura. O alongamento na ruptura representa aumento percentual do comprimento da peça sob tração, no momento da ruptura.

O módulo de elasticidade ou módulo de Young é medido pela razão entre a tensão e a deformação, dentro do limite elástico, em que a deformação é totalmente reversível e proporcional à tensão. Os termos módulo à 100%, à 200% e 300% utilizados para caracterizar os elastômeros, descrevem não o módulo real, mas a tensão necessária para produzir deformações de 100%, 200%, etc.

A resistência à tração e o alongamento na ruptura podem ser correlacionados quantitativamente com a estrutura do polímero. Materiais com grande teor de ligações cruzadas, como os utilizados nas espumas rígidas, são fortes e duros, porém quebradiços. Os elastômeros e as espumas flexíveis têm alongamento na ruptura muito maior. A parte inicial em linha reta da curva de deformação/tensão, onde o material exibe perfeita elasticidade, representa o alinhamento das cadeias macromoleculares longas e flexíveis. Extensão posterior do polímero acarreta deslizamento das macromoléculas com o rompimento de ligações secundárias entre cadeias adjacentes, podendo resultar em deformações permanentes.

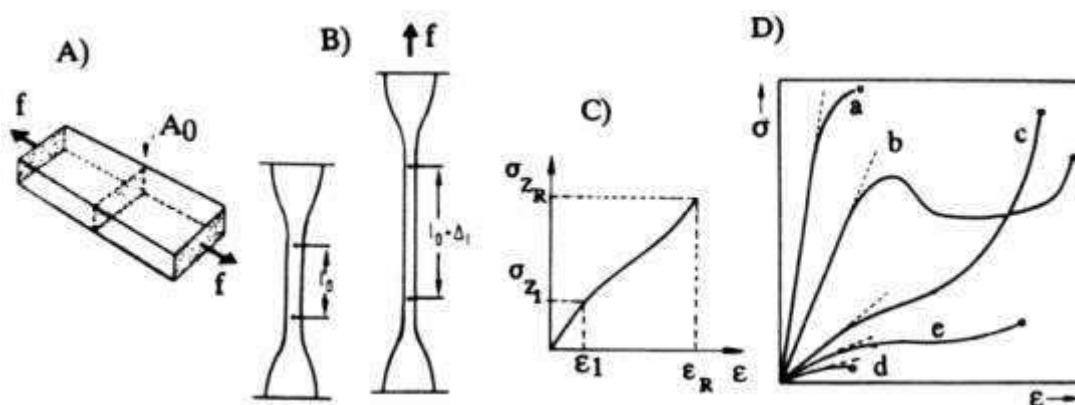


Figura XIV.1 – Propriedades elásticas.

A) Resistência à tração: $\sigma_z = F/A_0$, onde F = Força de tensão e A_0 = área de seção inicial.

B) Alongamento: $\varepsilon = \text{Variação do comprimento} / \text{Comprimento inicial}$.

C) Diagramas Tensão x Deformação.

D) Curvas típicas de Tensão x Deformação (a = material duro quebradiço; b= material duro e resistente; c = material elástico; d = material macio e fraco; e = material macio e resistente).

Do material processado, foram retirados corpos de prova desses compósitos que foram submetidos aos ensaios de resistência à tração, alongamento na ruptura, dureza e módulo 100%. O ensaio de resistência à tração seguiu a norma DIN 53504 e o teste de dureza, a norma ASTM 2240.

Os testes de tração foram realizados na máquina de ensaio universal Instron, modelo 5569, acoplado a um computador para o processamento de dados e com velocidade de separação de garras de 200 mm/min.

Nas Figuras XIV.2 e XIV.3, são mostrados, respectivamente, os resultados de tração e alongamento na ruptura dos compósitos de poliuretano com as cargas minerais carbonato de cálcio (CaCO_3) e sílica. É possível observar que os compósitos com carbonato de cálcio apresentam melhores resultados de tração e alongamento na ruptura, quando comparados aos compósitos com sílica.

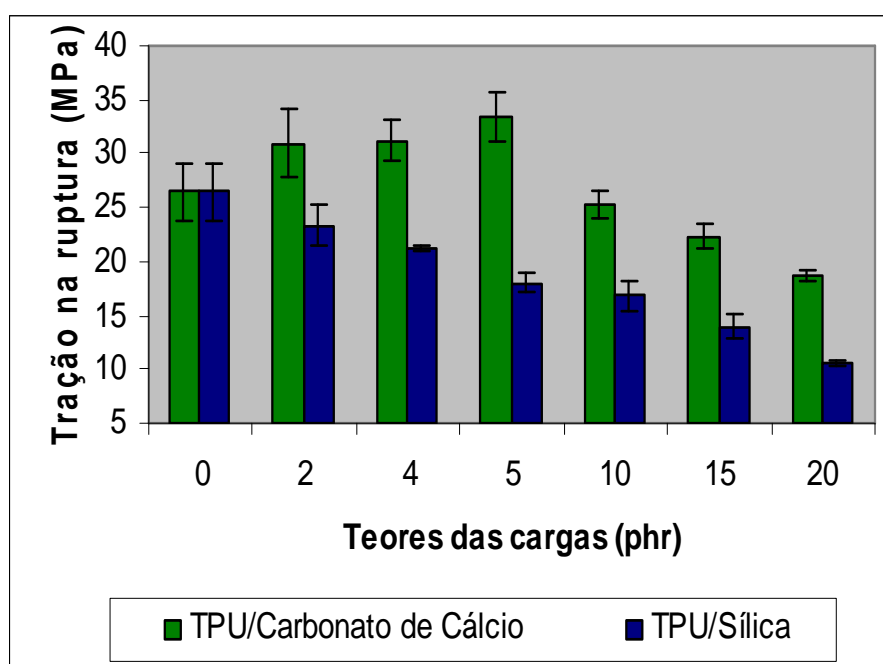


Figura XIV.2 - Resistência à tração dos compósitos TPU/ CaCO_3 e TPU/Sílica.

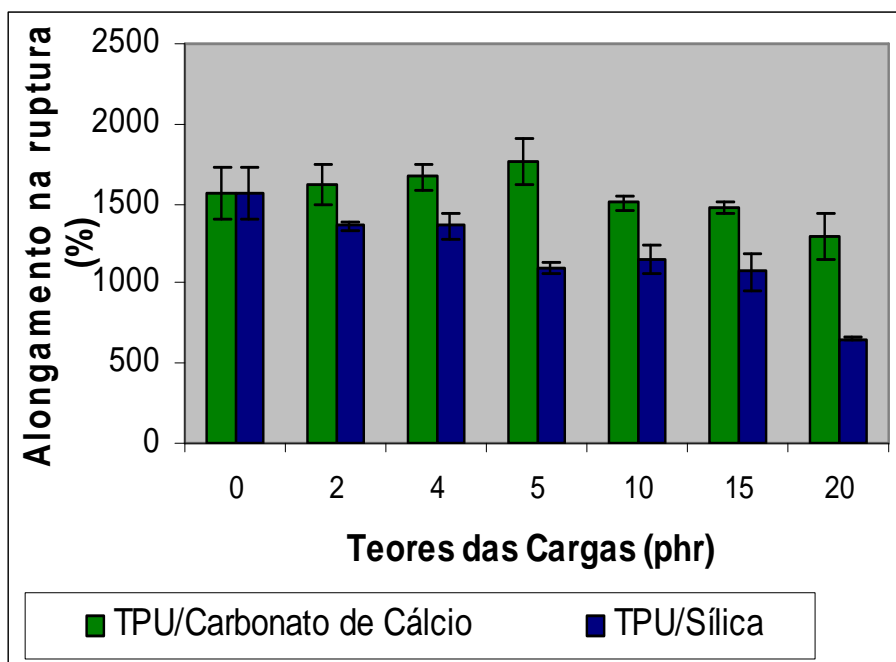


Figura XIV.3 - Alongamento na ruptura dos compósitos TPU/ CaCO_3 e TPU/Sílica.

Os melhores resultados para tração e alongamento na ruptura foram encontrados para a composição com 5 phr de CaCO_3 . O carbonato tem custo inferior a sílica e estes resultados são interessantes do ponto de vista tecnológico.

Cargas minerais como a sílica, tendem a se aglomerar dificultando a sua dispersão na matriz polimérica, o que neste trabalho causou decréscimo na tração e alongamento na ruptura. Estes aglomerados constituem em pontos frágeis a grandes deformações.

XIV. 2 - Ensaio de Dureza Shore A

A dureza mede a resistência à penetração, ou ao risco. O aumento das forças coesivas intermacromoleculares resulta em acréscimo na dureza do material. Os PU's que possuem alto teor de segmentos rígidos segregados são mais duros. O aumento do número de ligações cruzadas em PU's macios resulta em maior dureza, desde que não ocorra inibição na formação dos domínios de segmentos rígidos segregados. O uso de plastificantes resulta em redução da dureza, pois diminui as interações intermacromoleculares.



Figura XIV.4 – Tabela comparativa de dureza entre Borrachas, Plásticos e Poliuretanos Moldados.

A dureza de materiais sólidos é medida em escalas arbitrárias descrita no método ASTM D 2240. Para a caracterização da dureza dos PU's sólidos é normalmente utilizado o teste de dureza Shore (figura XIV.5).

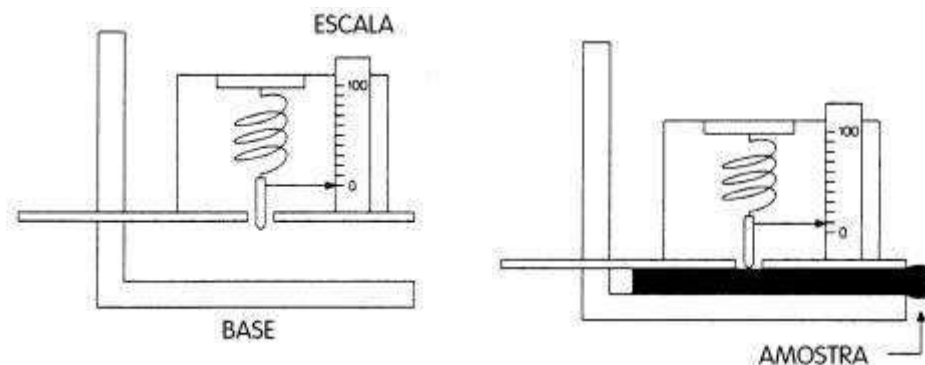


Figura XIV.5 – Teste de dureza Shore para PU's sólidos

Neste teste um pino é pressionado no corpo de prova e a penetração sob uma carga padronizada é tomada como a medida da dureza do material (ASTM D2240). Este instrumento mede a resistência à penetração de um indutor pontual pressionado contra o elastômero pela ação de uma mola. Um ponteiro move-se através de uma escala para mostrar a resistência à penetração. As escalas nos durômetros Shore variam de 0 a 100. As escalas, normalmente utilizadas nos PU's sólidos, são a escala Shore "A" (adotada neste trabalho) para os materiais macios e a Shore "D" para os duros. Estas escalas se sobrepõem nos valores mais altos de "A" e mais baixos da "D"

Os corpos de prova para a determinação da dureza Shore devem ter no mínimo 6 mm de espessura. Para obter esta espessura, neste trabalho, a dureza foi determinada em placas sobrepostas até a formação da espessura necessária. Foram feitas 5 medidas de dureza em diferentes locais de cada um dos corpos de prova sendo a média dos valores obtidos representados na tabela XIV.1

Observou-se que quanto ao módulo a 100% as composições com sílica apresentam os melhores resultados e os valores são crescentes com o teor de sílica, e superiores aos da composição sem carga. Este comportamento está relacionado à maior rigidez e corroboram os resultados de dureza por serem superiores aos dos compósitos com carbonato.

Tabela XIV.1 – Dureza dos compósitos de TPU com carbonato de cálcio e sílica.

Compósitos / phr	Dureza (Shore A)
TPU Puro	85
TPU / 2 CaCO ₃	84
TPU / 4 CaCO ₃	84,5
TPU / 5 CaCO ₃	84
TPU / 10 CaCO ₃	84
TPU / 15 CaCO ₃	87
TPU / 20 CaCO ₃	87
TPU / 2 Sílica	84
TPU / 4 Sílica	86
TPU / 5 Sílica	87
TPU / 10 Sílica	88
TPU / 15 Sílica	89
TPU / 20 Sílica	91

As Figuras XIV.6 e XIV.7 mostram, respectivamente, os resultados dos ensaios de dureza (Shore A) e módulo a 100% para o TPU/Carbonato de cálcio e para o TPU/Sílica em suas diferentes concentrações.

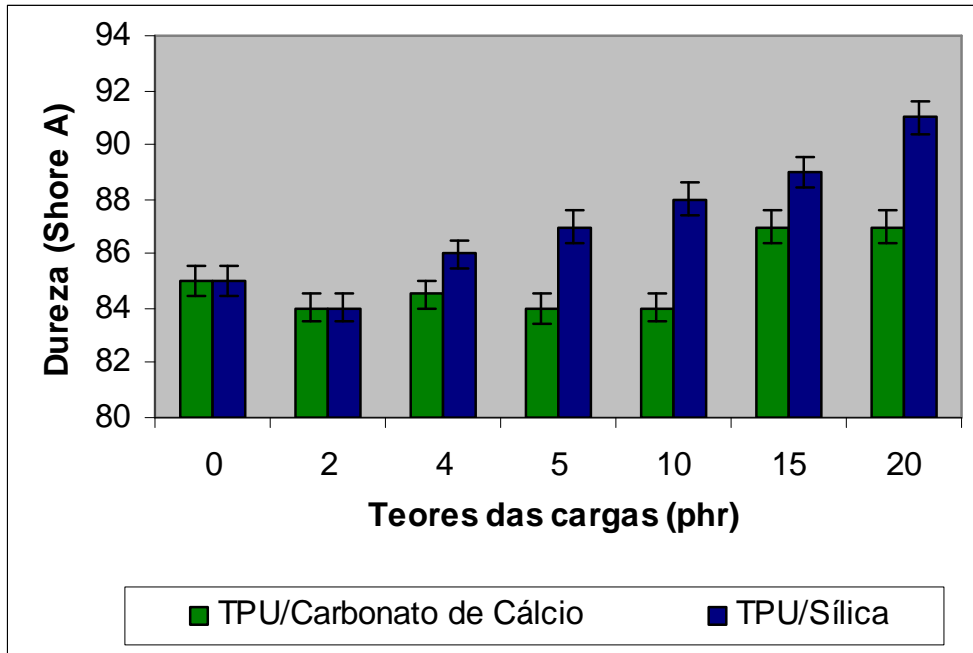


Figura XIV.6 - Resultados de Dureza dos compósitos TPU/ CaCO₃ e TPU/Sílica.

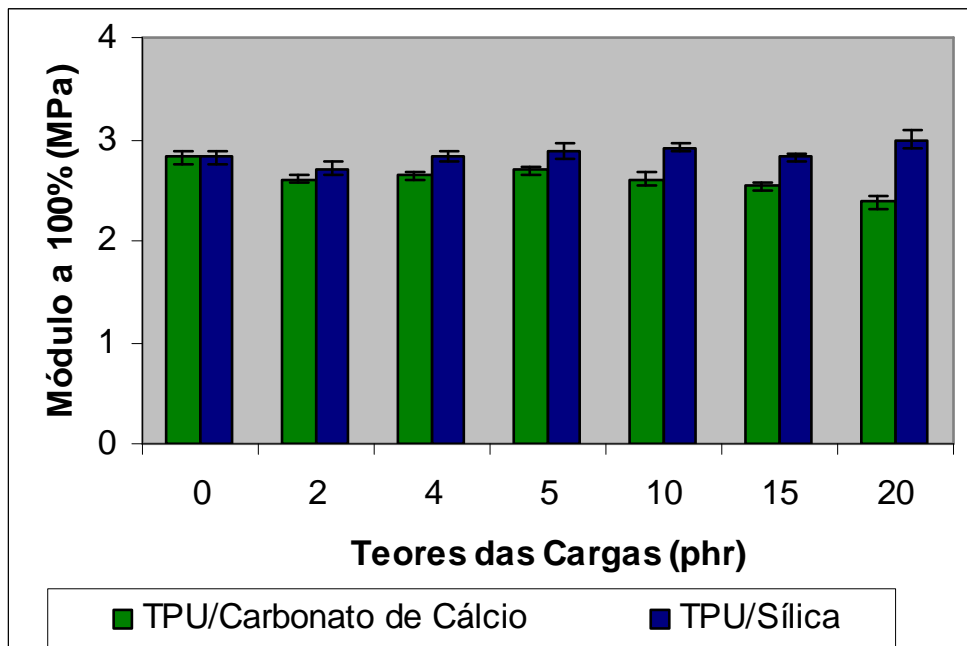
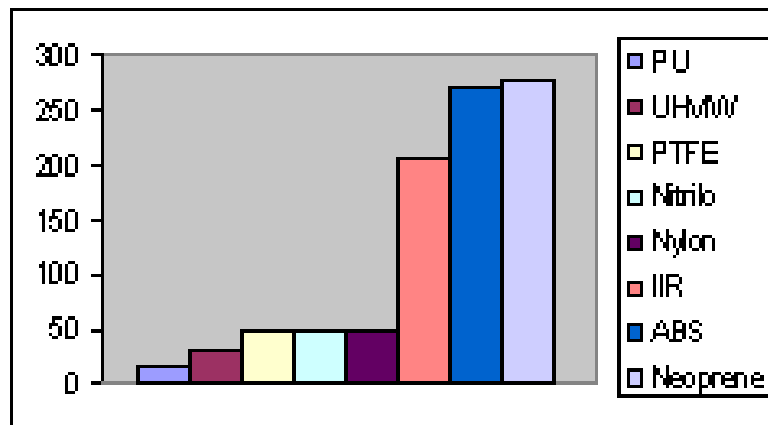


Figura XIV.7 - Resultados de Módulo a 100% dos compósitos TPU/ CaCO₃ e TPU/Sílica.

XIV. 3 - Resistência à Abrasão

A resistência à abrasão é a capacidade de um material resistir ao desgaste causado em superfícies principalmente pelo atrito. Geralmente é medida por comparação com o desempenho de materiais tomados como padrões. Os elastômeros de poliuretano possuem como característica a alta resistência à abrasão, maior que a maioria dos outros materiais, como borrachas e plásticos, incluindo o nylon (figura XIV.8).



Abrasão Taber: miligramas de perda/1000 ciclos, roda CS17, carga 1000g, 5000 ciclos

Figura XIV.8 - Resistência à abrasão: poliuretano X borracha e plástico [26].

Os metais, normalmente caracterizados por elevada dureza, também apresentam elevada resistência à abrasão, e isso torna comum associar ambas as características, como se todo material de elevada dureza fosse necessariamente ótimo em resistir à abrasão. O que não é verdade. A realidade é que materiais duros costumam ter alta resistência abrasiva, logo resistem mais a impactos e, portanto apresenta menos desgaste, inclusive ao atrito.

Em se tratando de propriedades abrasivas de poliuretanos, os PU's derivados de polióis poliésteres normalmente possuem maior resistência à abrasão em relação a PU's de polióis poliéteres, devido a sua maior compactação das cadeias dos polímeros, portanto, são mais duros. Esses tipos de poliuretanos são os mais adequados em aplicações em que esta propriedade é um requisito, como solados, pisos e peças técnicas submetidas a alto desgaste abrasivo.

Os poliuretanos termoplásticos também proporcionam, similarmente aos PU's comuns, elevada resistência à abrasão em diversas aplicações. Mas isso depende muito da formulação e, mais especificamente, do teor de segmentos rígidos, que

proporcionam aumento de dureza. A principal diferença entre poliuretanos e TPU's está na presença ou não de ligações cruzadas, típicas de termofixos e que dificultam a transformação do material.

A resistência à abrasão é determinada pela perda de peso, volume ou espessura de um corpo de prova friccionado contra um determinado material abrasivo, sob uma carga específica.

Os corpos de prova utilizados neste ensaio de resistência foram preparados a partir de placas prensadas nas mesmas condições descritas anteriormente e os testes foram realizados segundo a norma DIN 53516. Este norma permite a realização de testes comparativos para o controle da uniformidade de um específico material e os resultados fornecem parâmetros importantes no que diz respeito ao seu desgaste com o uso de elastômeros na prática.

Os resultados do teste de resistência à perda por abrasão foram expressos em mm^3 para os teores 0, 2, 4, 5, 10, 15 e 20 phr e estão apresentados na figura XIV.9, e mostram um comportamento já esperado. Comparados com o TPU, as composições reforçadas com a carga CaCO_3 , apresentaram redução na perda por abrasão, principalmente quando nos teores 2, 4 e 5 phr. No entanto, quando utilizamos a sílica como carga, a perda por abrasão aumenta.

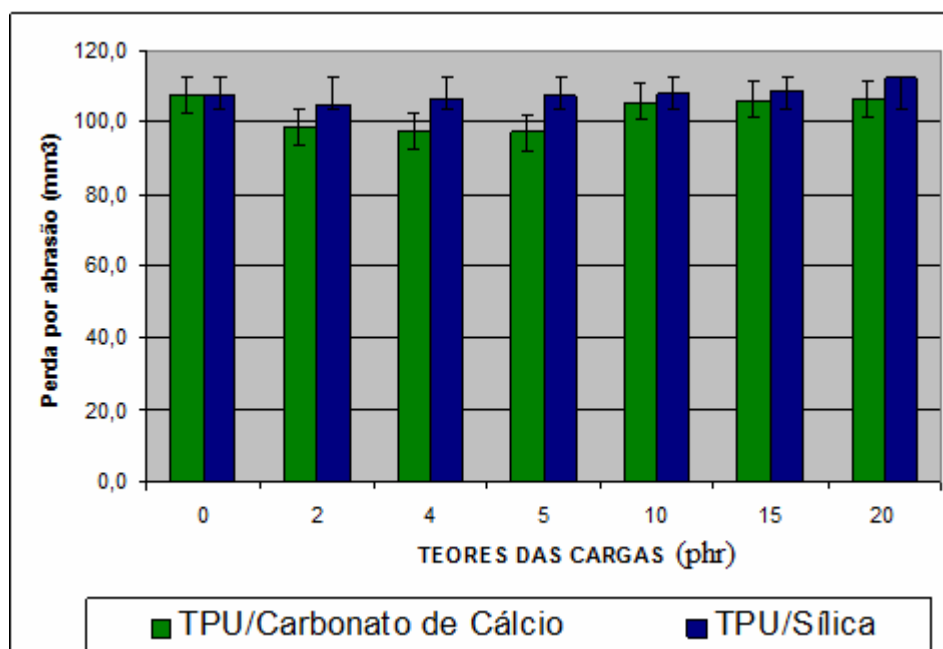


Figura XIV.9 – Resultados do ensaio de perda por abrasão dos compostos TPU/ CaCO_3 e TPU/Sílica.

CAPÍTULO XV - Microscopia Eletrônica de Varredura - SEM

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

- Entender as correlações microestrutura - defeitos - propriedades;
- Predizer as propriedades do material quando estas correlações são estabelecidas.

As técnicas mais utilizadas para este tipo de análise são a Microscopia ótica e eletrônica de varredura (SEM). No caso da microscopia ótica, o contraste da imagem é resultado da diferença de refletividade da luz nas diversas regiões da microestrutura, uma vez que o sistema é constituído basicamente pela fonte de iluminação e do sistema de lentes. Para materiais que são opacos a luz visível, como é o caso dos metais, da maioria dos cerâmicos e polímeros, somente a superfície pode ser observada e a mesma precisa ser cuidadosamente preparada de maneira a revelar os detalhes da microestrutura [2].

Uma das limitações da microscopia ótica é o aumento máximo conseguido que fica em torno de 2 000 vezes. Como conseqüência, pequenos detalhes estruturais não são possíveis de serem detectados através desta técnica. O intenso avanço tecnológico exige necessidade de observar, analisar e explicar corretamente os fenômenos que ocorrem na escala micrométrica ou nanométrica. A microscopia eletrônica de varredura se apresenta como a técnica bem adequada, pois permite alcançar aumentos muito superiores ao da microscopia ótica. Dependendo do material pode atingir até 900 000 vezes, mas para a análise de materiais normalmente o aumento é da ordem de 10 000 vezes. No caso da microscopia eletrônica a área ou o microvolume a ser analisado é irradiado por um fino feixe de elétrons ao invés da radiação da luz. Como resultado da interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra, uma série de radiações são emitidas tais como: elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios-X característicos, elétrons auger, fótons, etc. Estas radiações quando captadas corretamente irão fornecer informações características sobre a amostra (topografia da superfície, composição, cristalografia, etc).

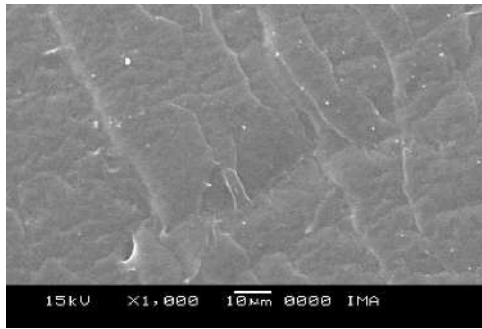
Na microscopia eletrônica de varredura (SEM) os sinais de maior interesse para a formação da imagem são os elétrons secundários e os retroespalhados. A medida que o feixe de elétrons primários vai varrendo a amostra estes sinais vão sofrendo

modificações de acordo com as variações da superfície. Os elétrons secundários fornecem imagem de topografia da superfície da amostra e são os responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução, já os retroespalhados fornecem imagem característica de variação de composição.

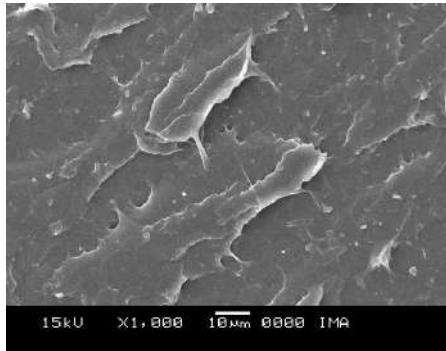
Na microscopia eletrônica de varredura tem seu potencial ainda mais desenvolvido com a adaptação na câmara da amostra de detectores de raios-X permitindo a realização de análise química na amostra em observação. Através da captação pelos detectores e da análise dos raios-X característicos emitidos pela amostra, resultado da interação dos elétrons primários com a superfície, é possível obter informações qualitativas e quantitativas da composição da amostra na região submicrométrica de incidência do feixe de elétrons. Este procedimento facilita a identificação a de precipitados e mesmo de variações de composição química dentro de um grão.

Os corpos de prova utilizados para a análise microscópica foram obtidos após o ensaio de tração.

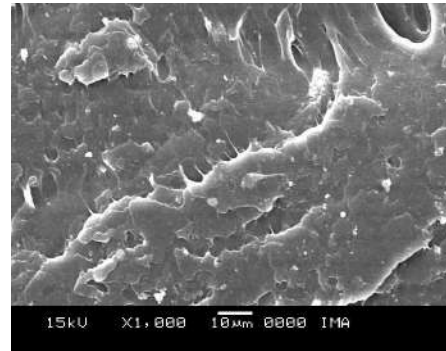
Os resultados obtidos por microscopia eletrônica de varredura para os compósitos de poliuretano com as cargas minerais carbonato de cálcio (CaCO_3) e sílica corroboram os resultados das propriedades mecânicas para as diferentes concentrações utilizadas nesses compósitos 2, 4, 5, 10, 15 e 20 phr e estão apresentadas na Figura XV.1.



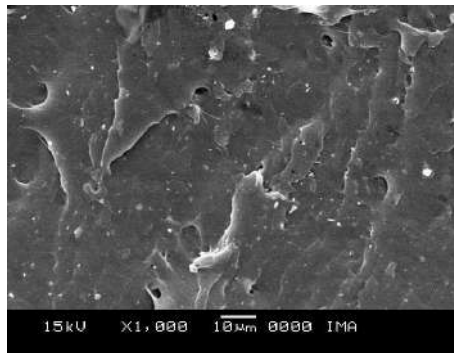
A



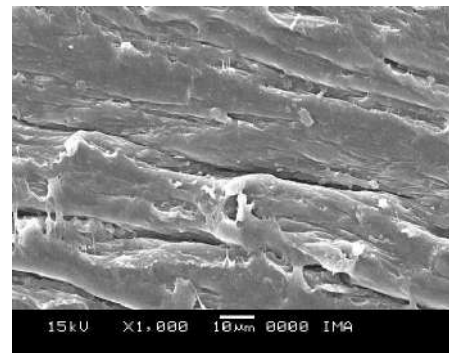
B



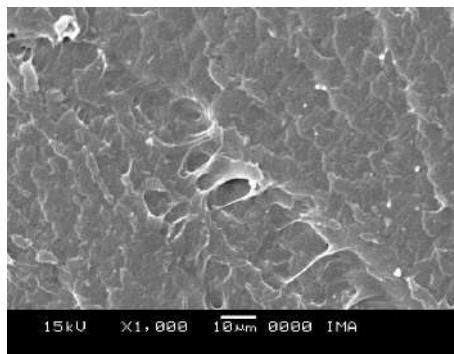
C



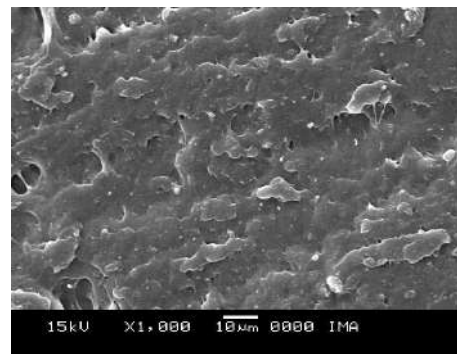
D



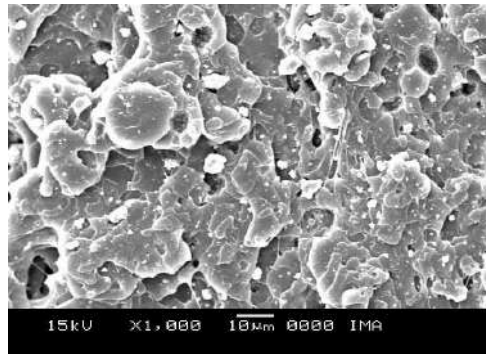
E



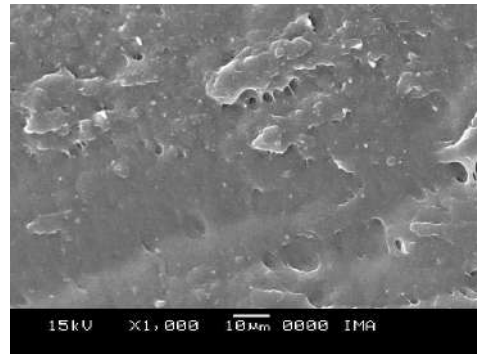
F



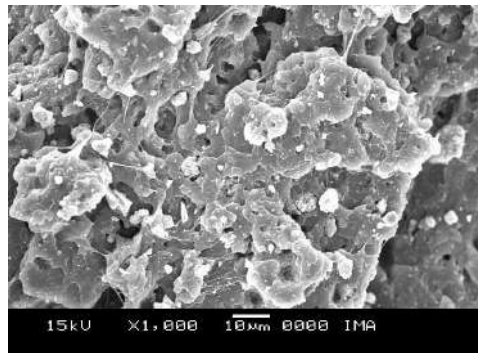
G



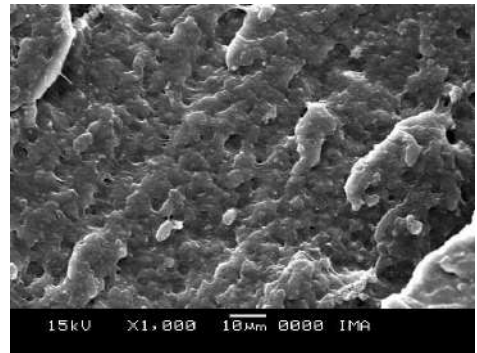
H



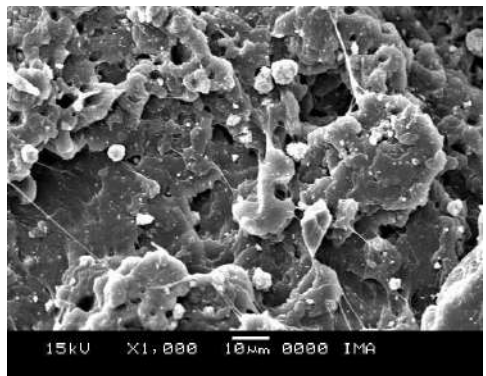
I



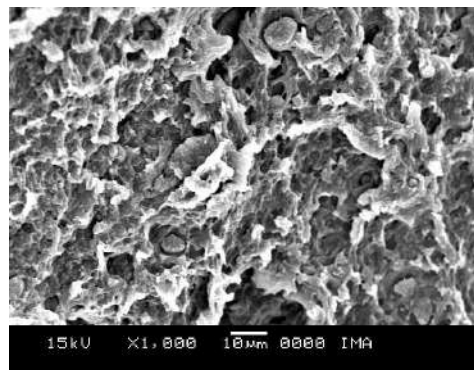
J



K



L



M

Legenda:

A: Micrografia do TPU puro (X1000);

B: Micrografia do compósito TPU + 2 phr de CaCO₃ (X 1000);

C: Micrografia do compósito TPU + 2 phr de Sílica (X 1000);

D: Micrografia do compósito TPU + 4 phr de CaCO₃ (X 1000);

E: Micrografia do compósito TPU + 4 phr de Sílica (X 1000);

F: Micrografia do compósito TPU + 5 phr de CaCO₃ (X 1000);

G: Micrografia do compósito TPU + 5 phr de Sílica (X 1000);

H: Micrografia do compósito TPU +10 phr de CaCO₃ (X 1000);

I: Micrografia do compósito TPU + 10 phr de Sílica (X 1000);

J: Micrografia do compósito TPU + 15 phr de CaCO₃ (X 1000);

L: Micrografia do compósito TPU + 15 phr de Sílica (X 1000);

M: Micrografia do compósito TPU + 20 phr de CaCO₃ (X 1000);

N: Micrografia do compósito TPU + 20 phr de Sílica (X 1000);

A observação da fotomicrografia do TPU puro (figura XV.1-A) mostra claramente a orientação das cadeias poliméricas oriundas do ensaio de tração. Já na figura XV.1-B até XV.1-N, é possível observar o aumento gradativo das cargas minerais nas composições.

Através delas, é possível observar que o carbonato de cálcio em baixos teores, revelou a existência de menor quantidade de aglomerados na matriz polimérica, mostrando que provavelmente houve uma melhor dispersão nos compósitos formados com poliuretano, contribuindo dessa forma para um aumento na rigidez desses materiais, enquanto que a sílica não contribuiu para a melhoria desta propriedade.

CAPÍTULO XVI – Conclusão

1 – Foi possível obter compósitos homogêneos de poliuretano termoplástico pela incorporação, por extrusão, de até 20 phr de dois tipos de carga mineral: sílica e carbonato de cálcio. Esta conclusão se baseia não somente nos resultados morfológicos, mas também nos pequenos valores de desvio-padrão dos ensaios mecânicos realizados.

2 – Entre as duas cargas minerais usadas em poliuretano termoplástico, a que apresentou melhor resistência à tração (tração na ruptura e alongamento na ruptura) e melhor resistência a abrasão, foi o carbonato de cálcio. O limite de carga para estes desempenhos mecânico foi de 5 phr de carbonato de cálcio

3 – Entre as duas cargas minerais usadas no poliuretano termoplástico, a que apresentou maior rigidez molecular, com base nos resultados de dureza e módulo, foi a sílica, e estas duas propriedades aumentam com o teor de sílica na matriz elastomérica. Estes resultados podem estar relacionados com a natureza mais rígida da sílica, em comparação ao carbonato de cálcio.

4 - Acredita-se que a formação de grandes agregados atuando como defeitos e dificultando a afinidade com a matriz polimérica, evidenciadas por SEM, serem os principais motivos para a redução na resistência à tração e ruptura relativa dos compósitos TPU's / sílica.

5 - O pequeno aumento na resistência à tração do compósito formado pelo TPU's contendo 5 phr de carbonato de cálcio em relação à matriz pura pode ser explicado considerando as análises SEM, na comparação entre as duas cargas e entre os teores diferenciados. As fotomicrografias revelaram a existência de menor quantidade de aglomerados na matriz polimérica, mostrando que houve uma melhor dispersão do carbonato no TPU em baixos teores, contribuindo dessa forma para os melhores resultados de resistência à tração e a abrasão dos materiais desenvolvidos.

6 - Como o carbonato de cálcio tem custo inferior a sílica e estes resultados são interessantes do ponto de vista tecnológico e de mercado.

CAPÍTULO XVII - Referências Bibliográficas

- [1] Boletim Técnico Dow Brasil S/A - Voranol: Química, Propriedades e Aplicações. Boletim de Espumas Flexíveis de Poliuretano.
- [2] PINTO, U. A. **Retardância à chama em elastômero termoplástico poliuretano**. 2000. 257 p. Dissertação (Mestrado em Polímeros), Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano IMA/UFRJ, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- [3] VILAR, W. D. **Química e Tecnologia dos poliuretanos**. Rio de Janeiro: Vilar consultoria, 2005. 400 p.
- [4] SOUSA, J. A.; CIMINELLI, R. R. **Plásticos carregados e reforçados**. Apostila do curso organizado pela Associação Brasileira de Polímeros, São Paulo, 1995. 75 p.
- [5] RABELLO, M. **Aditivação de polímeros**. São Paulo: Artliber Editora Ltda., 2000.
- [6] MANO, E. B. **Polímeros como materiais de engenharia**. São Paulo: Editora Edgard Blucher Ltda., 1991. 218 p.
- [7] AYRES, E. **Desenvolvimento de poliuretanos modificados a partir da inserção de entidades inorgânicas**. 2002. 287 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia), Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais.
- [8] ALBUQUERQUE, J. R. N. **Influência da adição de uma carga nanoparticulada no desempenho de compósitos poliuretano/tecido de juta**. 2003. 200 p. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba.
- [9] NUNES, R.C.R.; FONSECA, J.L.C.; PEREIRA, M.R. Polymer-filler interactions and mechanical properties of a polyurethane elastomer. **Polym Test**, v. 19, p. 93 -103, 2000.
- [10] Standard Test Methods for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting American Society for Testing and Materials. Philadelphia: Annual Book of ASTM Standards, 1994. 900 p.

- [11] OERTEL, G. **Polyurethane handbook**. New York: Hanser, 2^a. ed., 1993. 500 p.
- [12] MACIA-AGULLO, T.G.; FERNANDEZ-GARCIA, J.C.; PASTOR-SEMPERE, N.; ORGILES-BARCELO, A.C.; MARTIN-MARTINEZ, J.M.; ADHES, J. **Science Technology**, v. 38, p. 31-53, 1992.
- [13] JAU REGUI-BELOQUI, B.; FERNANDEZ-GARCIA, J.C.; ORGILES-BARCELO, A.C.; MAHIQUES-BUJANDA, M.M.; MARTIN-MARTINEZ, J.M.; ADHES, J. **Science Technology**, v. 13, p. 695-711, 1999.
- [14] TIEN, Y.; WEI, K. **Polymer**, v. 42(7), p. 3213–21, 2001.
- [15] CASARINO, P.; BRUNACCI, A.; PEDEMONTE, E. **Macromolecules Chem. Phys**, v. 197, p. 3773-82, 1996.
- [16] KONING, C.; DUIN, M. V.; PAGNOULLE, C.; JEROME, R. **Prog. Polym. Sci.**, v. 23, p. 707-757, 1998.
- [17] WICKS, Z.W.J.; WICKS, D.A.; ROSTHAUSER, J.W. *Progress in organic coatings*. v. 44, p. 161, 2002.
- [18] PAUL, D. R.; NEWMAN, S. *Polymer Blends*. Academic Press, New York, 1978.
- [19] TRACKI, L. A. *Polymer Alloys and Blends: Thermodynamics and Rheology*. Hanser Publishers, New York, 2001
- [20] BONART, R. J. **Macromol. Sci. Phys.**, v. B2, p. 115-138, 1968.
- [21] SEYMOUR, R. W.; COOPER, S. L., v. 6, p. 48-53, 1973.
- [22] KOBERSTEIN, J. T.; RUSSELL, T. P. **Macromolecules**, v. 19, p. 714-720, 1986.
- [23] Koberstein, J. T.; Galambos, A. F. *Macromolecules* 1992, 25, 5618-5624
- [24] CIMINELLI, R. *Estudo de mercado dos minerais industriais*. São Paulo, 1990. 3p. Relatório Técnico.

- [25] Wikipédia: A enciclopédia Livre, 2008. Disponível em : <http://pt.wikipedia.org/wiki/Tixotropia>. Acesso em: 20 abril de 2008.
- [26] VILAR, W. D. Química e Tecnologia dos poliuretanos. Rio de Janeiro. Disponível em: <http://www.poliuretanos.com.br/>. Acesso em: 20 de junho de 2008.
- [27] Associação Brasileira da indústria Química. São Paulo, 2008. Disponível em: <http://www.abiquim.org.br/> Acesso em 29 de julho de 2008.
- [28] Brasilminas. São Paulo, 2007. Disponível em: <http://www.brasilminas.net>. Acesso em: 2 de agosto de 2008.
- [29] Huntsman Polyurethanes, 2007. Disponível em: <http://www.huntsman.com>. Acesso em: 14 de agosto de 2008.
- [30] Revista do plástico moderno, 2008. Disponível em: <http://www.plastico.com.br> Acesso em; 15 de agosto de 2008.
- [31] Revista composites, 2008. Disponível em <http://www.pubrasil.com.br>. Acesso em: 22 de junho de 2008.
- [32] Brasil Minérios, 2008. Disponível em <http://www.brasilminerios.com.br/>. Acesso em 29 de junho de 2008.
- [33] Sigma-Aldrich, 2008. Disponível em <http://www.sigmaaldrich.com/>. Acesso em 15 de julho de 2008.
- [34] Sigma-Aldrich, 2008. Disponível em <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/search/ProductDetail/ALDRICH/421553>. Acesso em 15 de julho de 2008.
- [35] Escola de minas da Universidade Federal de Ouro Preto, 2005. Disponível em <http://www.degeo.ufop.br/laboratorios/microlab/mev.htm>. Acesso em 19 de maio de 2008.