

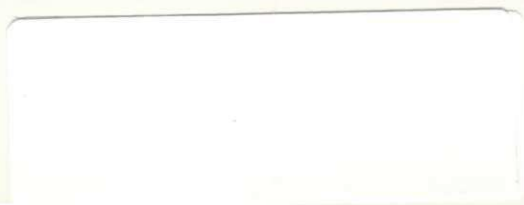
UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
CURSO DE MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**ARGILA ESMECTÍTICA COMO CARGA
PARA O POLIPROPILENO. EFEITOS
DE MODIFICAÇÕES ÁCIDAS NA CARGA**

SORAYA ALVES DE MORAIS

CAMPINA GRANDE - PARAÍBA
SETEMBRO / 1995

56. DMS
601.410-13
MORAIS



SORAYA ALVES DE MORAIS

**ARGILA ESMECTÍCA COMO CARGA
PARA O POLIPROPILENO. EFEITOS
DE MODIFICAÇÕES ÁCIDAS NA CARGA**

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

Área de Concentração : Tecnologia de Materiais Não Metálicos

Orientadora : Prof^a Dr^a. Laura Hecker de Carvalho

DEMa/UFPB/CCT

Co-Orientadora: Prof^a M.Sc. Suédina M. L. S. Ramos

DEMa/UFPB/CCT

Campina Grande - Paraíba

Setembro / 1995



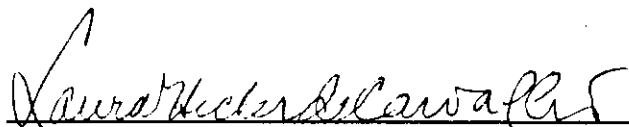
M827a Morais, Soraya Alves de.
 Argila esmectítica como carga para o polipropileno :
 efeitos de modificações ácidas na carga / Soraya Alves de
 Morais. - Campina Grande, 1995.
 79 f.

 Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) -
 Universidade Federal da Paraíba, Centro de Ciências e
 Tecnologia, 1995.
 Referências.
 "Orientação : Profa. Dra. Laura Hecker de Carvalho,
 Profa. M.Sc. Suédina M. L. S. Ramos".

 1. Argilas Esmectíticas. 2. Polipropileno - Carga. 3.
 Modificações Ácidas na Carga. 4. Dissertação - Engenharia
 Química. I. Carvalho, Laura Hecker de. II. Ramos, Suédina
 M. L. S. III. Universidade Federal da Paraíba - Campina
 Grande (PB). IV. Título

CDU 54:691.4(043)

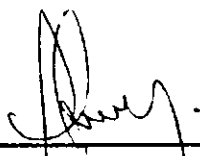
DISSERTAÇÃO APROVADA EM: 21 / 09 / 95



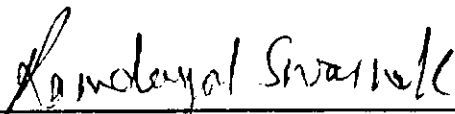
Prof.^a Dr.^a Laura Hecker de Carvalho
Orientadora



Prof.^a M.Sc. Suédina Ma. L. S. Ramos
Co-Orientadora



Prof. Dr. Antonio Gouveia de Souza
Examinador



Prof. Dr. Ramdayal Swarnakar
Examinador

Campina Grande - Paraíba
Setembro / 1995

DEDICATÓRIA

A meus pais: Joaquim Pereira de Morais e Maria do
Carmo Alves de Morais (in memoriam)

A todos os meus irmãos

A Toinha

AGRADECIMENTOS

A Deus.

À orientadora, professora Dr^a Laura Hecker de Carvalho, pelo incentivo, atenção e compreensão dispensada durante toda execução deste trabalho.

À co-orientadora, professora M.Sc. Suédina M. L. S. Ramos, pela amizade, estímulo e dedicação que contribuíram decisivamente para a conclusão desta dissertação.

Ao professor Dr. Heber Carlos Ferreira, pelas valiosas sugestões e grande contribuição na discussão dos resultados de análise química e área específica deste trabalho.

As engenheiras Rosemary Ribeiro Ramos e Solange Maria da Rocha Patrício do Laboratório de Solos III do DEC/CCT/UFPB, pela realização dos ensaios de área específica.

Aos alunos de Iniciação Científica do Curso de Engenharia de Materiais Joselito de M. Freitas Cavalcanti e Edmilson dos Santos, pela contribuição durante a parte experimental deste trabalho.

À coordenação de Pós-Graduação em Engenharia Química na pessoa do professor Dr. Kepler Borges França, pelo apoio concedido.

As secretárias da Coordenação de Pós-Graduação em Engenharia Química, Maria José Bezerra e Maricé Pereira da Silva, pela cooperação e amizade.

A todos os professores e alunos do curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, em particular aos Engenheiros Rejane Francisca Pinheiro, Kalina Lígia de Almeida, Flávio Luis Honorato da Silva, pela amizade e companheirismo.

À UBM - União Brasileira de Mineração S/A, pela concessão da argila.

À Polibrasil S/A - Indústria e Comércio, pela concessão do polipropileno.

A PUC/RJ, na pessoa do professor José Roberto M. D' Almeida, pela realização das análises de Difração de Raios-X.

Aos professores do Departamento de Engenharia de Materiais pela amizade, cooperação e compreensão dispensada durante a fase final deste trabalho.

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

RESUMO

Neste trabalho avaliou-se a potencialidade do emprego de uma argila esmectítica como carga para o polipropileno. Utilizou-se um misturador interno acoplado a um Reômetro de torque System 90 da Haake-Buchler para produzir os compósitos de PP/argila com teores de carga variando de 0 a 40% em peso. Propriedades mecânicas (resistência à tração, alongamento na ruptura, módulo elástico e dureza) e térmicas (T_m , T_c e g_c) foram determinadas e os resultados mostram que o teor ótimo de carga é de 10% em peso. Investigou-se o efeito de modificações ácidas na carga para o teor de carga otimizado. Para tanto, utilizou-se os ácidos clorídrico e sulfúrico em concentrações de 2,5; 5; 10; 15 e 25% em massa e as propriedades acima mencionadas determinadas. Os melhores resultados foram obtidos para a carga tratada com ácido clorídrico a 10% pois, neste caso, houve um decréscimo significativo no teor de ferro, alumínio e magnésio da argila, sem grandes perdas nas propriedades mecânicas e térmicas do compósito.

ABSTRACT

In this work, the potential application of a smectite clay as a filler to polypropylene was investigated. A Haake-Buchler System 90 Torque Rheometer operating with an internal mixer accessory was used to produce PP/clay composites at 0-40% w/w filler content. Mechanical (tensile strength and elongation at break, elastic modulus and hardness) and thermal (T_m , T_c , g_c) properties were determined and the results showed optimum filler content to be 10%. The effect of an acid modification of the filler was investigated for the optimized filler content. Hydrochloric and sulphuric acid concentrations of 2.5, 5, 10, 15 and 25% w/w were employed and the properties mentioned above determined. The best results were obtained for the 10% HCl treated clay as in this case there was a significant decrease on iron, aluminum and magnesium contents of the clay without much loss on the mechanical and thermal properties of the composite.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

T_m - Temperatura de fusão, em °C

T_c - Temperatura de cristalização, em °C

g_c - Grau de cristalização, em %

PP - Polipropileno

PEBD - Polietileno de Baixa Densidade

PR - Perda ao Rubro, em %

RI - Resíduo Insolúvel, em %

SiO_2 - Óxido de Silício

Fe_2O_3 - Óxido de Ferro

Al_2O_3 - Óxido de Alumínio

CaO - Óxido de Cálcio

MgO - Óxido de Magnésio

Na_2O - Óxido de Sódio

K_2O - Óxido de Potássio

$\Delta^1 H(am)$ - Variação da entalpia de fusão da amostra, em J/g

$\Delta^1 H(100)$ - Variação da entalpia de fusão do polímero 100% cristalino, J/g

LISTA DE NOTAÇÕES

T - H₂SO₄ 2,5 % - Argila esmectítica tratada com ácido de concentração 2,5 %

T - H₂SO₄ 5 % - Argila esmectítica tratada com ácido de concentração 5 %

T - H₂SO₄ 10% - Argila esmectítica tratada com ácido de concentração 10 %

T - H₂SO₄ 15 % - Argila esmectítica tratada com ácido de concentração 15 %

T - H₂SO₄ 25 % - Argila esmectítica tratada com ácido de concentração 25 %

T - HCl 2,5 % - Argila esmectítica tratada com ácido de concentração 2,5 %

T - HCl 5 % - Argila esmectítica tratada com ácido de concentração 5 %

T - HCl 10 % - Argila esmectítica tratada com ácido de concentração 10 %

T - HCl 15 % - Argila esmectítica tratada com ácido de concentração 15 %

T - HCl 25 % - Argila esmectítica tratada com ácido de concentração 25 %

R.T. - Resistência à tração na ruptura, em MPa

M.E. - Módulo de elasticidade (ou de Young), em GPa

ALONG. - Alongamento na ruptura, em %

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades físicas do polipropileno KM6100 moldado por injeção.....	45
Tabela 2 - Propriedades físicas do polipropileno KM6100 moldado por compressão	45
Tabela 3 - Análise química da argila esmectítica tratada com ácido sulfúrico e clorídrico de diferentes concentrações.....	47
Tabela 4 - Área específica da argila esmectítica natural e tratada.....	49
Tabela 5 - Propriedades mecânicas dos compósitos de PP/argila esmectítica natural a diferentes teores de carga.....	53
Tabela 6 - Propriedades térmicas de compósitos de PP/argila esmectítica natural a diferentes teores de carga.....	56
Tabela 7 - Propriedades mecânicas dos compósitos de PP com 10 % em peso de argila esmectítica tratada com ácidos sulfúrico e clorídrico de diferentes concentrações ...	60
Tabela 8 - Propriedades térmicas dos compósitos de PP com 10 % em peso de argila esmectítica tratada com ácidos sulfúrico e clorídrico de diferentes concentrações ...	64

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Reação de polimerização do propileno	9
Figura 2 - Formas isoméricas configuracionais do polipropileno	10
Figura 3 - Difratoograma da argila esmectítica natural	50
Figura 4 - Difratoograma da argila esmectítica tratada com ácido clorídrico de concentração 2,5 %	50
Figura 5 - Difratoograma da argila esmectítica tratada com ácido clorídrico de concentração 25 %	51
Figura 6 - Difratoograma da argila esmectítica tratada com ácido sulfúrico de concentração 25 %	52
Figura 7 - Módulo de elasticidade dos compósitos polipropileno/argila esmectítica a diferentes teores de carga	53
Figura 8 - Dureza dos compósitos polipropileno/argila esmectítica a diferentes teores de carga	54
Figura 9 - Resistência à tração na ruptura dos compósitos polipropileno/argila esmectítica a diferentes teores de carga	55
Figura 10 - Alongamento na ruptura dos compósitos polipropileno/argila esmectítica a diferentes teores de carga	55
Figura 11 - Temperatura de fusão dos compósitos polipropileno/argila esmectítica a diferentes teores de carga	56
Figura 12 - Temperatura de cristalização dos compósitos polipropileno/argila esmectítica a diferentes teores de carga	57
Figura 13 - Grau de cristalinidade dos compósitos polipropileno/argila esmectítica a diferentes teores de carga	58
Figura 14 - Resistência à tração dos compósitos de polipropileno com 10 % em peso de argila esmectítica tratada com os ácidos sulfúrico e clorídrico de diferentes concentrações	60
Figura 15 - Módulo de elasticidade dos compósitos de polipropileno com 10% em peso de argila esmectítica tratada com os ácidos sulfúrico e clorídrico de diferentes concentrações	62

Figura 16 - Alongamento na ruptura dos compósitos de polipropileno com 10 % em peso de argila esmectítica tratada com os ácidos sulfúrico e clorídrico de diferentes concentrações	63
Figura 17 - Dureza dos compósitos de polipropileno com 10% em peso de argila esmectítica tratada com os ácidos sulfúrico e clorídrico de diferentes concentrações	63
Figura 18 - Temperatura de fusão dos compósitos de polipropileno com 10% em peso de argila esmectítica tratada com os ácidos sulfúrico e clorídrico de diferentes concentrações	65
Figura 19 - Temperatura de cristalização dos compósitos de polipropileno com 10% em peso de argila esmectítica tratada com os ácidos sulfúrico e clorídrico de diferentes concentrações	65
Figura 20 - Grau de cristalinidade dos compósitos de polipropileno com 10% em peso de argila esmectítica tratada com os ácidos sulfúrico e clorídrico de diferentes concentrações	66

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DA LITERATURA	3
2.1 Introdução	3
2.2 Fundamentos Teóricos	4
2.2.1 Compósitos Poliméricos	4
2.2.2 Matriz Polimérica	5
2.2.2.1 Polipropileno	7
2.2.3 Cargas	11
2.2.3.1 Argila Esmectítica	15
2.3 Interação Polímero - Carga	17
2.3.1 Características da Carga	18
2.3.2 Características do Polímero	19
2.3.3 Teor de Carga	19
2.3.4 Tratamento Superficial da Carga	20
2.4 Revisão Bibliográfica Específica	25
3. MATERIAIS E MÉTODOS	33
3.1 Introdução	33
3.2 Materiais	33
3.3 Metodologia	34
3.3.1 Tratamento da Argila Esmectítica	34
3.3.2 Preparação dos Compósitos	34

3.4 Caracterização.....	35
3.4.1 Caracterização do Polipropileno.....	35
3.4.2 Caracterização da Argila.....	36
3.4.2.1 Análise Química.....	36
3.4.2.2 Análise Física.....	36
3.4.2.3 Análise Mineralógica.....	41
3.4.3 Caracterização dos Compósitos.....	41
3.4.3.1 Caracterização Mecânica.....	42
3.4.3.2 Caracterização Térmica.....	42
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	44
4.1 Introdução.....	44
4.2 Caracterização do Polipropileno.....	44
4.3 Caracterização da Argila Esmectítica.....	46
4.3.1 Análise Química.....	46
4.3.2 Análise Física.....	48
4.3.3 Análise Mineralógica.....	49
4.4 Caracterização dos Compósitos.....	52
4.4.1 Otimização do Teor de Carga para o Polipropileno.....	52
4.4.1.1 Caracterização Mecânica.....	52
4.4.1.2 Caracterização Térmica.....	55
4.4.2 Efeito do Tratamento da Carga nas Propriedades dos Compósitos.....	58
4.4.2.1 Caracterização Mecânica.....	58
4.4.2.2 Caracterização Térmica.....	64
5. CONCLUSÕES.....	68

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS POSTERIORES.....	70
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	72

1. INTRODUÇÃO

As pesquisas na área de compósitos poliméricos têm crescido muito nos últimos anos. Nesta área, maior atenção vem sendo dada aos compósitos com matriz termoplástica pelo fato de que os termoplásticos apresentam menor densidade, capacidade de processamento em grandes volumes, maior facilidade de moldagem em forma complexas e possibilidade de reciclagem primária e secundária, quando comparados aos termofixos (PINHÃO, 1990).

Dentre os vários estudos realizados com compósitos termoplásticos, aqueles com cargas minerais têm se tornado cada vez mais freqüente (DECKER, 1991). O grande consumo deste tipo de carga pode ser atribuído ao fato de que a incorporação de cargas minerais favorece a obtenção de materiais com boas propriedades mecânicas, térmicas e termomecânicas a custos relativamente baixos (SHEN et al., 1993; DENAULT & VU-KHANH, 1988). Portanto, a necessidade de desenvolver materiais compósitos com boa relação custo/benefício tem resultado no estudo da viabilidade e conveniência da utilização de cargas não convencionais. Com base nisto, o Grupo de Pesquisa de Polímeros do DEMA/CCT/UFPB, vem estudando a influência de cargas minerais regionais como: atapulgita, mica, caulim e carbonato de cálcio nas propriedades dos termoplásticos. O primeiro estudo foi realizado por RABELLO (1989) que avaliou as potencialidades da atapulgita como carga para o polipropileno. Dando continuidade ao estudo de Rabello, LARANJEIRA (1992) avaliou o efeito do tratamento superficial da atapulgita nas propriedades mecânicas do polipropileno. Um outro estudo foi

realizado por SILVA (1992) que investigou compósitos de polietileno de baixa densidade com atapulgita e avaliou o efeito do tratamento ácido (clorídrico e nítrico) na carga nas propriedades mecânicas dos compósitos. RAMOS (1994), estudou o efeito da atapulgita no envelhecimento de compósitos à base de polipropileno moldados por injeção. Mais recentemente PINTO (1994) estudou o efeito do tratamento superficial da mica nas propriedades mecânicas e termomecânicas de compósitos polipropileno/mica, e avaliou também o efeito do tamanho de partículas de mica nas propriedades destes compósitos.

Dando continuidade aos estudos realizados nesta área, objetivou-se neste trabalho, avaliar as potencialidades de uma argila esmectítica como carga para o polipropileno, visto que esta se encontra em grande abundância na região, especificamente, no Estado da Paraíba (distrito de Boa Vista, município de Campina Grande), e com custos inferiores as demais cargas regionais como caulim, atapulgita e mica. Para tanto, inicialmente determinou-se o teor ótimo de carga a ser incorporada ao polipropileno em estudo. Objetivou-se também, avaliar o efeito do tratamento desta carga com os ácidos clorídrico e sulfúrico de diferentes concentrações nas propriedades mecânicas e térmicas dos compósitos de polipropileno/argila esmectítica com teor de carga otimizado.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Introdução

Este capítulo foi dividido em três partes principais. A primeira trata de: a) compósitos poliméricos, b) polímeros geralmente utilizados como matriz para compósitos; sendo dada maior atenção ao polipropileno que foi o polímero usado como matriz polimérica neste estudo e c) cargas minerais comumente incorporadas a polímeros como agente de reforço (carga ativa) ou redutor de custos (carga inerte). A segunda parte diz respeito aos fatores que afetam as propriedades de um compósito. A terceira parte está relacionada com a literatura sobre compósitos de polipropileno/cargas minerais, visando enfatizar e discutir os principais artigos sobre o assunto, os quais servirão de base para a discussão dos resultados obtidos neste trabalho. Devido a pequena quantidade de trabalhos feitos sobre a utilização de argilas esmectíticas como carga para termoplásticos, atenção especial será dada aos compósitos de poliolefinas carregadas com cargas minerais tais como mica, talco, carbonato de cálcio, caulim, sepiolita e atapulgita.

2.2 Fundamentos Teóricos

2.2.1 Compósitos Poliméricos

Compósitos são definidos como uma combinação física de dois ou mais materiais, para produzir um sistema multifásico com propriedades diferentes das dos componentes individuais, onde cada um permanece com suas características (FELDMAN, 1990). Um compósito polimérico é constituído por uma fase contínua, ou matriz polimérica, e uma fase dispersa que é a carga, a qual pode ser de diferentes formas estruturais: esférica (particulada), lamelar (plaqueta) e fibrosa ou acicular (cilíndrica). Os componentes de um compósito não devem dissolver-se, ou fundir-se na faixa de temperatura de processamento do polímero (CASTELLANOS, 1987).

Compósitos poliméricos também podem ser definidos como uma classe de materiais heterogêneos em uma escala microscópica (e às vezes, em escala macroscópica), multifásico, em que um dos componentes, descontínuo, dá a principal resistência ao esforço (componente estrutural), e o outro, contínuo é o meio de transferência desse esforço (componente matricial ou matriz) (NUNES, 1989).

Grande atenção está sendo dada aos materiais compósitos tanto do ponto de vista de propriedades físicas quanto ao ponto de vista econômico. Com base nisto a escolha de materiais a serem utilizados como matriz e como carga é fundamental. Os compósitos poliméricos só apareceram em larga escala na primeira metade do século XX, com o advento da produção comercial de algumas resinas plásticas. Inicialmente essas resinas foram reforçadas com fibras naturais, como madeira, tecido, serragem, entre outras. A partir de 1940, após o desenvolvimento da fabricação de fibras de vidro,

o uso de compósitos poliméricos/fibras de vidro teve um impulso muito grande e deu origem a era dos materiais compósitos avançados. O período pós - segunda guerra mundial proporcionou um grande avanço no uso dos compósitos, principalmente nas indústrias aeroespacial, aeronáutica, automobilística, naval e eletroeletrônica (HAGE JR, 1989).

Nos dias atuais a conjugação de propriedades através de materiais compósitos, atingiu tamanha importância que o futuro das aplicações de materiais está baseado no desenvolvimento dos compósitos. Estes materiais são os responsáveis pelo grande consumo de cargas minerais como, carbonato de cálcio, talco, mica, caulim e vários silicatos (MAITI & LOPEZ, 1992).

A incorporação dessas cargas ao polipropileno tem aumentado, principalmente em aplicações onde grande rigidez e estabilidade dimensional à elevadas temperaturas são requeridas, e mais importante, com um acompanhamento da redução de custos. Além do mais, elevado módulo e resistência específica, em relação aos materiais tradicionais como os metais, são obtidos pela incorporação de cargas a polímeros. Isto é um fator de grande importância, principalmente nas indústrias acima mencionadas (HULL, 1981).

2.2.2 Matriz Polimérica

A matriz polimérica representa a superfície final do artefato, determinando importantes propriedades como resistência a agentes químicos, comportamento térmico e elétrico, aparência superficial e capacidade de transferir as tensões recebidas para a fase dispersa. Os materiais utilizados como matriz polimérica em compósitos podem ser do tipo termoplástico, termofixo ou elastômero. Dentre estes, os termoplásticos são muito

empregados, sendo as poliolefinas, o poli (cloreto de vinila), as poliamidas, o policarbonato, o poli (tereftalato de etileno) e poli (tereftalato de butileno) os mais utilizados, embora, de uma forma geral, todos os termoplásticos comercialmente disponíveis sejam usados em compósitos (GACHTER & MULLER, 1985; FREIRE, 1992).

O grande interesse em se utilizar termoplásticos como matriz para compósitos, diz respeito à sua baixa densidade, capacidade de processamento em grandes volumes (possibilidade de moldagem por extrusão e injeção), maior confiabilidade na reprodução das peças, boa tenacidade e possibilidade de reciclagem primária e secundária destes materiais (PINHÃO, 1990; MIJOVIC, 1989; WORTHY, 1987). Este último fator é de grande relevância nos dias atuais, quer seja em função da preservação do meio ambiente, quer seja em função da redução dos custos para obtenção de novos artefatos.

A estrutura dos materiais termoplásticos é constituída de macromoléculas formadas a partir de ligações covalentes e coesas entre si por fracas interações intermoleculares. Esta última característica estrutural, limita a temperatura de uso destes polímeros comparando-se com outros tipos de materiais, como por exemplo, os termofixos, os metais e as cerâmicas (RABELLO, 1989). Entretanto, quando estes são adequadamente aditivados estas limitações podem ser minimizadas. Por exemplo, a incorporação de cargas a termoplásticos, gerando os compósitos termoplásticos, favorece a obtenção de materiais com ampla faixa de rigidez, elevada resistência mecânica e térmica, boa estabilidade dimensional e tenacidade, além de reduzir a permeabilidade a gases e líquidos, elevando os termoplásticos aos padrões de

desempenho de plásticos de engenharia e ampliando suas faixas de aplicação (DEANIN, 1981; RAMOS, 1994).

Existem vários critérios utilizados na seleção de um termoplástico a ser utilizado como matriz para compósitos. Dentre eles, o custo, a densidade e a facilidade de processamento são de grande importância. Com base nisto, a matriz termoplástica selecionada para este estudo foi o polipropileno, que é um polímero muito utilizado industrialmente devido à sua resistência a produtos químicos e à umidade, além de poder substituir materiais mais caros e possuir um dos valores mais baixos de densidade ($0,902 - 0,905 \text{ g/cm}^3$), em relação a outros termoplásticos (NEUMANN, 1977; DOAK et al., 1986).

2.2.2.1 Polipropileno

O polipropileno foi produzido inicialmente em 1950, na forma de líquido viscoso (pegajoso). A produção deste polímero na forma de um termoplástico sólido ocorreu em 1953, quando o professor K. Ziegler e posteriormente o professor G. Natta descobriram que certas combinações de complexos metálicos alcalinos e halogenetos de metais de transição polimerizam monômeros de forma estereoespecífica gerando polímeros estereoregulares (SCALES, 1990; OGORKIEWICZ, 1970).

A partir de 1957, os polímeros estereoregulares foram então produzidos em escala industrial, onde o polipropileno na presença do sistema catalítico estereoespecífico (tipo Ziegler - Natta) ganhou novas aplicações no mercado, em virtude da maior rigidez, maior facilidade de moldagem, maior resistência mecânica, química e elétrica e maior resistência à oxidação, provocadas pela maior quantidade de material potencialmente

cristalizável apresentada pelo polipropileno isotático em comparação ao polipropileno atático (OGORKIEWICZ, 1970; JJEGERMAN & BARBE, 1985). A reação de polimerização para a obtenção do polipropileno está apresentada na Figura 1.

Na estrutura isotática (Figura 2a), estrutura do polipropileno comercial, os grupos metila estão arranjados predominantemente de um mesmo lado do plano da cadeia principal, embora haja também a presença de pequenas quantidades destes grupos arranjados alternadamente e aleatoriamente ao longo da cadeia, nas formas sindiotática e atática, respectivamente (Figura 2b e 2c) (ODIAN, 1981; RUDIN, 1992). A forma sindiotática tem propriedades similares às da forma isotática, mas só ocorre em pequenas quantidades no processo de polimerização. A forma atática, por outro lado, é indesejável por conferir ao polímero propriedades pouco utilizáveis, reduzindo sua resistência mecânica e estabilidade dimensional entre outras. Durante a síntese do PP isotático, sempre ocorre a formação da estrutura atática (em torno de $\pm 6\%$) que é extraída do polímero na etapa de purificação e vendida para fabricação de colas e adesivos (SCALES, 1990).

Desde a sua introdução e comercialização, o polipropileno isotático estabeleceu-se em aplicações que requeriam uma boa combinação de resistência mecânica, rigidez, resistência ao calor, resistência química e facilidade de fabricação (OGORKIEWICZ, 1970; SCALES, 1990). Para atingir a todos estes objetivos, o polipropileno é utilizado em combinação com estabilizantes, agentes antiestáticos, agentes retardantes de chama e cargas, entre outros. Os estabilizantes são usados para proteção contra a degradação, pois como a maioria dos termoplásticos, o polipropileno é susceptível a degradação quando exposto à luz, oxigênio e calor, apresentando degradação foto-oxidativa, com perda de algumas propriedades mecânicas, tais como

resistência ao impacto e resistência à tração (AGNELLI et al., 1991). Isto é devido à presença de carbonos terciários na estrutura do PP e também a resíduos metálicos dos catalisadores empregados que aceleram a sua degradação quando da armazenagem, processamento, conformação, uso e exposição ambiental (KOEKOTT, 1989; SCHODENBUNG, 1988).

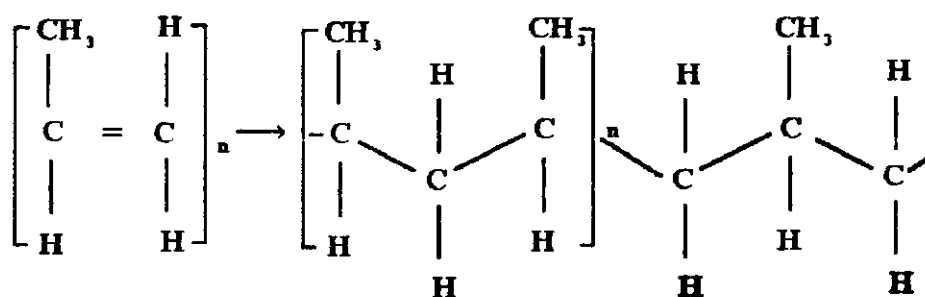
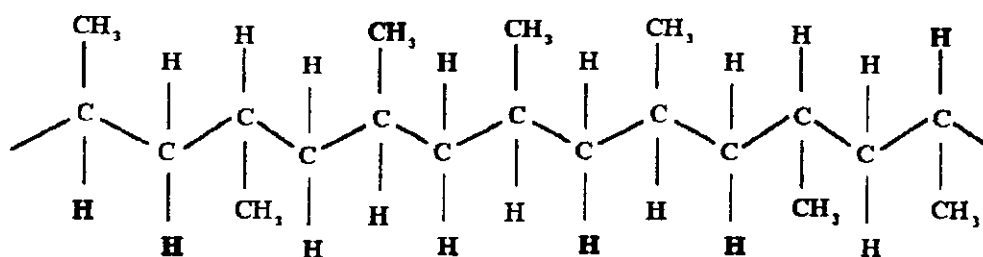


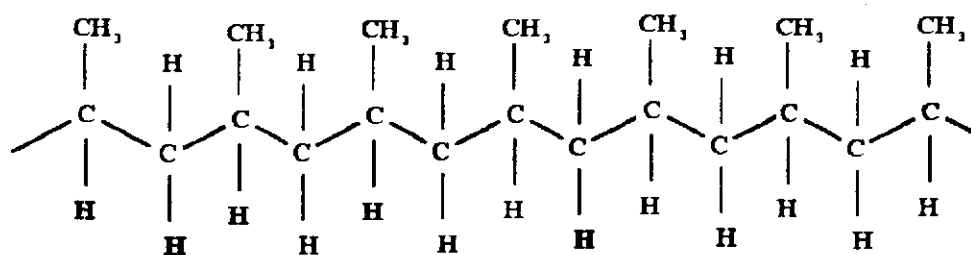
Figura 1 - Reação de polimerização do propileno

O polipropileno isotático tem provado ser um material extremamente versátil com largos usos em muitos setores da indústria. Intrinsecamente ele tem uma combinação muito útil de propriedades e o constante esforço de produzir polímeros, adequados a fins específicos tem aumentado seu campo de aplicação. Uma notável descoberta nos anos 60 foi a introdução de copolímeros os quais melhoram fortemente a resistência ao impacto especialmente a baixas temperaturas, sem significativa redução na dureza.

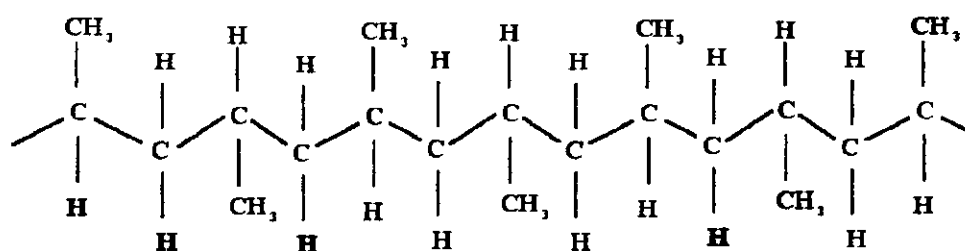
Nos últimos anos, o uso de polipropileno reforçado e carregado tem aumentado, principalmente em aplicações requerendo grande rigidez e estabilidade dimensional à temperaturas elevadas se comparadas aos polímeros básicos. Assim como os copolímeros possibilitam ao polipropileno estender suas aplicações à baixas temperaturas de serviço (inferiores a 0°C) as formulações carregadas e reforçadas são largamente usados em aplicações onde as temperaturas são elevadas (RAMOS, 1994).



a) Estrutura Atática



b) Estrutura Isotática



c) Estrutura Sindiotática

Figura 2 - Formas isoméricas configuracionais do polipropileno

O polipropileno carregado e reforçado está sendo usado em aplicações onde os metais não podem ser usados devido a ambientes corrosivos. Bons exemplos destas aplicações são os componentes principais do corpo para uma unidade de spray de agricultura moldado em polipropileno carregado com talco (REEVES, 1975).

O polipropileno é facilmente processado por técnicas convencionais. Pode ser moldado por injeção, extrusão ou compressão. A moldagem por compressão, embora não econômica em escala comercial, pode ser usada para fazer blocos e folhas para protótipo de trabalho. Este polímero, com sua combinação de alto peso molecular, tenacidade, resistência à altas temperaturas, rigidez e excelente resistência ao ataque químico, pode ser usado para uma extensa faixa de aplicações, incluindo utensílios domésticos, móveis, componentes automotivos, engradados, brinquedos, conexões, tubos, recobrimento de fios, chapas, folhas, tarugos, garrafas, potes, entre outras (OGORKIEWICZ, 1970; FERRARO JR., 1990). Além disso, a adição de cargas, tais como carbonato de cálcio, talco e mica, ao polipropileno tem recebido considerável atenção para várias aplicações de engenharia por causa da sua influência positiva nas propriedades de rigidez (dureza), temperatura de distorção térmica e custo (SHEN et al., 1993; DENAULT & VU-KHANH, 1988).

2.2.3 Cargas

A palavra carga tem sido geralmente aplicada a todas as substâncias inertes, naturais ou sintéticas, orgânicas ou inorgânicas que quando adicionadas a polímeros provoca a modificação das características físico-químicas desses materiais ou reduz os custos dos mesmos (DELPHIN, 1991). Desta forma, as cargas podem ser definidas como substâncias sólidas, compostas de partículas insolúveis, não voláteis e inertes aos polímeros na faixa de temperatura de processamento dos mesmos. Elas podem ter muitas funções quando incorporadas a polímeros, como por exemplo, introduzir variações no volume, melhorar propriedades e reduzir os custos do produto final (MUSHACK et al., 1991).

De acordo com a sua ação, as cargas são geralmente classificadas como inertes e ativas. No caso de cargas ativas pode-se esperar que a carga influencie não somente o processo de cristalização e fusão mais também a estrutura e morfologia na interação polímero-carga (RYBNIKÅR, 1991).

As cargas para polímeros, incluem minerais não-metálicos, pós-metálicos e materiais orgânicos adicionadas em concentrações acima de 5% sobre um volume base da resina. Nas últimas décadas, o grande consumo de cargas minerais foi destinado à obtenção de compósitos poliméricos. Segundo DECKER (1991), a indústria de plásticos é a terceira maior consumidora de cargas minerais depois das indústrias de papel e tinta. Elas cobrem uma larga variedade de tamanhos, formas de partículas e composição química. As formas têm variado de simétricas à irregulares, de granular a plaquetas ou mesmo fibrosas e a composição química cobre muitas classes diferentes, tais como óxidos, carbonatos e silicatos (MORALES, 1988). As cargas mais comumente utilizadas em polímeros são: caulim, carbonato de cálcio, talco e mica (MUSHACK et al., 1991).

Estas cargas proporcionam aumento na rigidez, na dureza e, algumas vezes, na temperatura de distorção térmica dos polímeros (HAGE JR., 1989; MORALES et al., 1992). Algumas cargas minerais como talco, carbonato de cálcio e caulim são utilizados geralmente para diluir os custos dos compósitos. Entretanto, estas cargas podem ser consideradas reforçantes sob alguns aspectos. O talco, por exemplo, é um forte nucleante para o PP provocando aumento na cristalinidade, rigidez e módulo em flexão e tração dos compósitos em relação ao PP puro. Produtos sintéticos como sílica, dióxido de titânio, alumina trihidratada e negro de fumo (para borracha) são também utilizados como carga (DECKER, 1991).

A incorporação de cargas minerais a termoplásticos é uma prática comum em tecnologia de plásticos. Essas cargas melhoram as propriedades físicas dos polímeros virgens, ajudam a reduzir os custos de produtos moldados e também na adaptação do material para as qualidades exigidas (XAVIER et al., 1990). Entretanto, o uso de cargas é delicado por duas razões principais. Primeiro, sua ação é muitas vezes específica a um tipo de polímero. Segundo, a carga pode promover uma ação favorável em uma característica particular, enquanto causa efeito adverso em outra. Apesar disto, as cargas estão se tornando indispensáveis para muitos materiais plásticos. As cargas particuladas tendem a aumentar a rigidez da matriz polimérica, mas podem ou não aumentar a tenacidade ou a resistência à tração, dependendo da ductilidade da matriz e do grau de adesão na interface carga-matriz (DELPHIN, 1991).

Freqüentemente a compatibilidade da superfície da carga com o polímero é muito baixa. Neste caso a melhor solução para o problema é promover ligações entre a carga e a matriz. Isto pode ser feito através da modificação superficial da carga com agentes de acoplamento bifuncionais, que são materiais capazes de reagir com a superfície da carga e com a matriz polimérica; modificação superficial da carga através de tratamentos ácidos, pois isto contribui para o aumento da área específica das cargas e modificação da própria matriz polimérica, entre outros (MUSHACK et al., 1991).

A influência da presença de cargas particuladas em compósitos de matriz polimérica não é importante somente com relação às propriedades mecânicas. Várias outras propriedades físicas podem ser afetadas pela incorporação de cargas particuladas, como permeabilidade, condutividade térmica e elétrica, coeficiente de expansão térmica e densidade (AHMED & JONES, 1990). A adição de partículas rígidas a polímeros pode produzir um número de efeitos desejáveis, por exemplo, um aumento na dureza, uma

redução do coeficiente de expansão térmica e melhoramento na resistência a fissuramento e tenacidade na fratura (JIAN & YUANFU, 1992). As cargas particuladas estão se tornando muito importantes, além do ponto de vista econômico, pois estas melhoram o processamento pelo seu efeito na condutividade térmica. Carbonato de cálcio, talco, sílica e wolastonita são minerais com uma elevada condutividade térmica. A incorporação desses minerais no composto auxiliará na transferência de calor e resulta em uma produção mais rápida (DECKER, 1991).

Além da capacidade de melhorar algumas propriedades particulares do polímero base, os seguintes atributos são frequentemente requeridos de uma carga: baixo custo, disponibilidade, baixa gravidade específica, facilidade de moagem e classificação, facilidade de mistura e moldagem e sua ação não abrasiva ou ataque químico no misturador ou equipamento de moldagem (RABELLO, 1989). O custo da carga e seu efeito no custo do compósito é uma das considerações mais importantes na escolha da carga particular para os termoplásticos. O custo das cargas em relação aos custos do polímero em um dado volume do composto é particularmente importante na decisão, se ocorre economia ou se algum custo adicional pode ser justificado pelo melhoramento nas propriedades do compósito. A utilização de uma carga de baixo custo tende a diminuir o custo do compósito. Desta forma, a carga utilizada para este estudo foi uma argila esmectítica que apresenta custo inferior as demais cargas regionais. A importância desta para o desenvolvimento de compósitos poliméricos deve-se a sua abundância relativa e baixo custo, bem como à capacidade de melhorar certas propriedades, como dureza, estabilidade dimensional, entre outras.

2.2.3.1 Argila Esmectítica

As argilas esmectíticas são constituídas predominantemente por argilominerais do grupo da montmorilonita ou esmectita, que compreende os seguintes argilominerais: montmorilonita propriamente dita, beidelita, nontronita, saponita, hectorita e sauconita. Estes argilominerais são constituídos por duas camadas de silicato tetraédrica, com uma camada central octaédrica, unidas entre si por oxigênios comuns às camadas (SOUSA SANTOS, 1992).

A estrutura cristalina dos argilominerais esmectíticos, usualmente aceita, é aquela chamada Marshall-Hendricks, semelhante à da mica moscovita, ou seja, possui por camada unitária um terço da carga da moscovita em função das substituições isomórficas, como por exemplo, Mg^{+2} substituindo Al^{+3} na camada octaédrica da montmorilonita propriamente dita; cada substituição dá origem a uma unidade de carga elétrica negativa que é balanceada pelo cátion trocável existente entre as camadas lamelares estruturais.

As argilas esmectíticas naturais possuem com maior frequência como cátions trocáveis o Na^+ , H_3O^+ , Mg^{+2} , Ca^{+2} , Al^{+3} e Fe^{+3} . A ocorrência mais comum é de esmectíticas policatiônicas com predominância de um cátion como o Na^+ nas bentonitas (argila esmectíticas cujo argilomineral predominante é a montmorilonita propriamente dita) de Wyoming (EUA) ou Ca^{+2} nas bentonitas do Mississippi (EUA). Os cátions trocáveis são os fatores determinantes para os usos industriais das argilas esmectíticas (SOUSA SANTOS, 1976).

A fórmula teórica do grupo da esmectita é $Al_4Si_8O_{20}(OH)_4.nH_2O$ (n = água interlamelar). Entretanto, os argilominerais naturais sempre diferem dessa composição

devido às substituições isomórficas no reticulado cristalino e à presença dos cátions trocáveis (SOUSA SANTOS, 1992).

As argilas esmectíticas brasileiras estudadas, são normalmente policatiônicas, sendo geralmente cálcio e magnésio os cátions predominantes (ZANDONADI, 1972). A única argila brasileira contendo parte apreciável de sódio como cátion trocável é a de Boa Vista (PB) (SOUSA SANTOS, 1992).

As reservas brasileiras de argilas esmectíticas estão localizadas em sua maioria (cerca de 75%) no estado da Paraíba (distrito de Boa Vista, município de Campina Grande), sendo encontradas também nos estados de São Paulo (13%), Bahia (10%), Paraná e Minas Gerais (1%) (CHAVES, 1991).

As argilas esmectíticas de Boa Vista são de origem sedimentar, tendo como argilomineral predominante uma montmorilonita sódio-cálcica, sendo normalmente usadas na perfuração de poços de petróleo do norte e nordeste do Brasil (SOUSA SANTOS, 1992).

As jazidas esmectíticas da Paraíba reúnem condições que lhes asseguram importância econômica entre as demais do nordeste. Dentre essas condições favoráveis, pode-se citar o volume explorável de elevada grandeza, capaz de suportar um processo de lavra contínuo e intenso por um prolongado período e a boa qualificação das argilas presentes nas jazidas, fator que as torna aptas a utilização como matéria-prima de base para produtos homogêneos e de alto padrão técnico (CHAVES, 1991). Os depósitos paraibanos de esmectíticas estão favoravelmente ao alcance de boas rodovias pavimentadas e de ferrovias com tráfego regular. O centro de distribuição das jazidas situam-se próximo aos centros consumidores do nordeste e aos portos marítimos de Recife, Cabedelo e Natal.

As argilas esmectíticas, principalmente a bentonita, são amplamente usadas em aplicações tecnológicas e industriais. Dentre as aplicações mais importantes pode-se citar: em engenharia civil como aditivo para cimentos, concretos e argamassas; como agente descorante, após ativação, de óleos vegetais, animais e minerais; em catálise como agente catalítico de craqueamento; no espessamento de tintas em cerâmica e esmaltes, como agente plastificante ou suspensor; em papel, para prevenir aglomeração de polpa de ceras e resinas; em borrachas como agente estabilizador e espessador (SOUSA SANTOS, 1992). Além disso, a bentonita tem sido também avaliada como agente de nucleação para o polipropileno (KHUNOVÁ et al., 1988).

2.3 Interação Polímero - Carga

A interação polímero - carga é influenciada por fatores como: características da carga, características do polímero, teor de carga, tratamento superficial da carga, bem como, pelas condições de processamento utilizadas. Isto porque os materiais compósitos, conforme já mencionado, são separados por uma interface ou região interfásica que depende desses fatores. A influência desta região nas propriedades dos compósitos é significativa. A interface transfere esforços recebidos pela matriz para fase dispersa. Portanto, ela tem uma importante influência nas propriedades mecânicas dos compósitos (CHEN et al., 1995). Desta forma, numerosos estudos foram conduzidos nos últimos anos para investigar o efeito da interface polímero-carga no comportamento de compósitos (MIKATA & TAYA, 1985; MIKATA & TAYA, 1986; PAGANO & TANDON, 1990; CHEN & YANG, 1990; QIU & WENG, 1991).

2.3.1 Características da Carga

As características da carga que exercem maior influência nas propriedades dos compósitos são a constituição química e mineralógica e o tamanho e a forma das partículas. A constituição química e mineralógica são muito importantes, já que elas têm efeito na afinidade com o polímero e sua eficiência em nuclear polímeros cristalizáveis. A adesão polímero-carga, a morfologia cristalina e o grau de cristalinidade dos compósitos dependerá desses fatores. O tamanho das partículas de carga também tem grandes efeitos nas propriedades dos materiais compósitos. Cargas particuladas de pequenos tamanhos proporcionam maior eficiência na interação polímero-carga, pois grandes áreas superficiais proporcionam um maior número de sítios ligantes e bons níveis de resistência são atingidos devido à adsorção mais eficiente e até difusão das macromoléculas na estrutura da carga, permitindo o agarramento mecânico. Por outro lado, se as partículas apresentarem tamanhos muito pequenos, menores que 1 μm , elas tendem a interagir fortemente e se aglomerar, diminuindo assim a interação polímero-carga (MANRICH, 1982).

Embora as cargas particuladas de pequenos tamanhos proporcionem uma maior interação carga-matriz, os compósitos com cargas particuladas (razão de aspecto aproximadamente igual a unidade) não apresentam boa resistência mecânica já que o esforço aplicado ao compósito não é transmitido diretamente para as inclusões, e quando a falha ocorre a mesma será geralmente na interface ou na matriz (assumindo-se que as partículas de carga são mais fortes do que a matriz). No outro extremo, quando a razão de aspecto tende a infinito (fibras contínuas), é possível assumir que as fibras e a matriz apresentam a mesma deformação, sendo a carga aplicada dividida entre as duas fases em

proporções relativas à área da seção transversal e ao módulo elástico. Neste caso, pode-se notar que a incorporação de um elevado teor de fibra de elevada resistência e elevado módulo a uma matriz plástica, torna possível o uso de sua resistência e dureza. No caso intermediário, fibras curtas e plaquetas, embora o esforço seja aplicado diretamente à matriz, ele pode ser dividido com as fibras curtas ou plaquetas, desde que a ligação ou a fricção interfacial entre a matriz e as fibras seja suficientemente elevada para permitir a transferência de tensão da matriz para as fibras ou plaquetas (AHMED & JONES, 1990). Assim sendo, em geral a resistência à tração aumenta e a resistência ao impacto diminui com o aumento da razão de aspecto (razão entre a maior e menor dimensão da partícula) da carga (RAMOS, 1994).

2.3.2 Características do Polímero

Existem vários tipos de polímeros desenvolvidos para atender aos diversos processos de transformação e as necessidades de amplas faixas de aplicações finais. Para se obter um determinado desempenho, é importante a escolha do tipo adequado de polímero. Na prática, isto envolve a escolha de homopolímeros e copolímeros, a definição do índice de fluidez e a seleção dos aditivos adequados, pois estes influenciam as propriedades de adesão polímero-carga no compósito final (MACHION & SIMIELLI, 1980).

2.3.3 Teor de Carga

A concentração de carga é provavelmente uma das principais variáveis a ser considerada quando uma nova carga mineral é avaliada no desempenho de um compósito.

O nível ótimo de carga para cada sistema polímero - carga dependerá de vários fatores, tais como: aplicação final do compósito, custo da carga e do polímero e fração máxima de empacotamento da carga. Partículas de cargas em elevadas concentrações no polímero, geralmente têm uma grande tendência a formar aglomerados. A proximidade das partículas aumenta o efeito das forças de atração que existem entre elas. Sendo assim, as cargas não são totalmente recobertas pelo polímero, o que gera uma menor interação polímero - carga e, conseqüentemente, uma maior concentração de tensão no material o que fragiliza o mesmo (LEE, 1985).

O efeito da concentração de carga na resistência à tração no escoamento de materiais compósitos é visto geralmente como uma diminuição desta propriedade com o aumento da concentração de carga. A resistência ao impacto do compósito também apresenta o mesmo comportamento. Outra propriedade que diminui com o aumento da concentração de carga é o alongamento no escoamento. Isto é explicado com base no aumento da concentração de tensões (RAMOS, 1994).

2.3.4 Tratamento Superficial da Carga

A adesão entre a carga e a matriz afeta fortemente a resistência dos materiais compósitos (XAVIER et al., 1990). A adesão inadequada entre as fases envolvidas na interface poderão provocar o início de falhas, comprometendo o desempenho do material (HAGE JR., 1989). Portanto boa adesão e/ou compatibilidade são fatores que devem promover melhoramentos nas propriedades mecânicas de um compósito (ACOSTA et al., 1986).

A interação entre os componentes depende na prática de dois fatores: o grau de contato (molhabilidade) das superfícies na interface e das forças coesivas (adesividade) nesta região. Estes dois fatores são interdependentes pois se não houver uma área de contato suficiente entre os componentes será difícil assegurar boa adesividade entre as fases. A molhabilidade de uma superfície pela outra depende por sua vez da energia superficial e da área superficial de contato (HAGE JR., 1989).

As características da superfície da carga em contato com a matriz é um parâmetro fundamental no processo de interação entre as fases. A natureza de uma carga inorgânica impõe propriedades intrínsecas à superfície da partícula (energia livre de superfície, molhabilidade, presença de grupos hidroxilas, entre outras) e por consequência influencia a qualidade da ligação entre a matriz e a carga (TROTIGNON, 1991). Além da boa adesão, compatibilidade e satisfatório acoplamento mecânico devido às tensões produzidas no encolhimento da matriz, é necessário considerar que a superfície de uma carga contém asperezas, que o estado de conformação da matriz pode ser diferente na interface e que várias imperfeições e gradientes de tensão ou singularidades podem existir na região interfacial. Por isso o conceito de interfase ou mesofase tem sido introduzido para refletir a presença de uma camada interfacial com suas próprias propriedades e sua própria interface com a matriz (MANSON, 1985).

As interações polímero-carga podem ser aumentadas pelo tratamento superficial da carga (BISSAAD & BENISKA, 1989). Estas modificações podem ser feitas através de tratamentos superficiais específicos. Existem basicamente dois tipos de tratamentos: a alteração da característica superficial da carga e o recobrimento da carga com uma substância de característica bifuncional (PINTO, 1994). A primeira alternativa

consiste em modificar o tamanho das partículas de carga (área superficial) através da alteração de sua estrutura. A formação de partículas de pequenos tamanhos aumenta a área superficial favorecendo uma maior interação com a matriz. A segunda alternativa consiste em revestir superficialmente o reforço com uma camada ultra fina, de poucos ângstrons, de uma substância denominada agente de acoplamento (HAGE JR., 1989), sendo os mais comuns os silanos e os titanatos.

Em se tratando de cargas minerais, uma das formas de se alterar a área superficial das mesmas é ativando-as com ácidos. O processo de ativação consiste no aumento da área específica de um sólido pela diminuição do tamanho das partículas do mesmo em partículas de tamanhos coloidais. A formação dessa área específica consome energia que fica armazenada na forma de energia livre superficial, que confere uma "atividade" ou reatividade à superfície do sólido particulado que determina as propriedades cinéticas das reações sólido-sólido e fluido-sólido (SOUSA SANTOS, 1975). A ativação de argilas (cargas minerais) pela ação de ácidos é uma técnica muito empregada na indústria, para aumentar sua capacidade adsorvente, descorante e catalítica, principalmente para o processo de craqueamento do petróleo (ALVAREZ & CHESA, 1962). Além do aumento na área específica, a ativação ácida de argilas tem sido utilizada com objetivo de se eliminar cátions como ferro, alumínio e magnésio das suas estruturas. Estas cargas são adicionadas aos polímeros para a obtenção dos compósitos poliméricos, e a presença de cátions metálicos (alumínio, ferro e magnésio) são os responsáveis pela rápida degradação dos compósitos poliméricos (JIANGQING, 1991). Portanto, a remoção destes cátions metálicos tem por consequência o aumento da vida útil dos artigos plásticos.

ESCARD et al. (1950) e TECHNER (1950), observaram que as argilas tratadas com ácido sofrem transformação em sua composição química e estrutura, podendo atingir atividade máxima. Este estado ótimo de transformação depende de determinados parâmetros tais como: natureza e concentração do ácido, tempo de tratamento, temperatura do processo, relação argila/volume de líquido e tamanho da partícula. Como consequência, existem diversos métodos de ativação nos quais cada autor elege as variações que considera mais adequadas, de acordo com a natureza do material original, a influência dos diferentes parâmetros sobre o processo e o fim a que se propõe. Os ácidos mais largamente usados são os ácidos clorídrico e sulfúrico.

Segundo regra geral, o ácido atua extraindo progressivamente os cátions Al^{+3} , Fe^{+3} e Mg^{-2} , principais componentes da camada octaédrica das argilas, uma vez que substitui os cátions trocáveis por hidrogênio. Por outro lado, a intensidade do ataque ácido aumenta o conteúdo de sílica amorfa devido a uma alteração sofrida pela camada tetraédrica com a consequente peptização da sílica resultante (ALVAREZ & CHESA, 1962).

Estas variações na composição química da argila são acompanhadas de mudanças estruturais constatadas por ALVAREZ et al. (1963-a). Eles observaram que de acordo com a evolução da estrutura, a superfície específica correspondente ao silicato deve aumentar com a intensidade do ataque ácido até certo limite, que corresponde a uma máxima separação das lâminas dentro da partícula sem grande destruição. Por outro lado, deve diminuir quando o ataque ácido for muito intenso, por consequência da destruição parcial da estrutura das partículas. Como consequência, o material ativado constitui-se de três fases: 1) material intacto e portanto sem sílica amorfa; 2) sílica amorfa, formada durante a destruição de uma parte do silicato original; 3) fase

intermediária, formada por partículas constituídas por menor número de lâminas e menor conteúdo de Al^{+3} , Fe^{+3} e Mg^{-2} , mas conservando a estrutura original. O conteúdo das três fases dependerá da intensidade do ataque ácido.

Quanto às modificações morfológicas, ALVAREZ et al. (1963-b) observaram uma mudança progressiva na morfologia do sólido em função da intensidade do ataque ácido. Primeiramente ocorre a formação de géis e, para concentrações crescentes do ácido, predomina o ataque de partículas, caracterizado pela maior transparência das mesmas, sendo detectada a formação de novos cristais com um ataque ácido mais severo.

O tratamento da carga, com ácidos, pode aumentar ou diminuir a resistência tênsil do compósito, dependendo essencialmente da eficiência da transferência de tensões na interface carga-matriz. Além disso, o efeito da dispersão da carga, diâmetro da partícula, razão de aspecto, capacidade de nucleação, entre outros fatores, têm grande influência na morfologia do polímero e conseqüentemente nas propriedades macroscópicas apresentadas pelo mesmo. Entretanto, é geralmente observado que a ductilidade é reduzida na presença de cargas, as quais agem como concentradores de tensão promovendo a iniciação da fratura em deformações macroscópicas menores do que aquela do material não carregado (TROTIGNON & VERDU, 1992).

A resistência ao impacto é uma propriedade mecânica importante, que é difícil de ser predita em um polímero carregado. A resistência ao impacto de um polímero carregado também depende de grau de adesão polímero-carga, mas de uma maneira mais complexa que a resistência tênsil. Outros fatores, tais como variações morfológicas da matriz em microescalas, causadas pela carga, afetam a resistência ao impacto dos polímeros carregados. A presença de carga pode também causar uma

variação no mecanismo de fratura em testes de impacto. Quanto ao módulo, esta propriedade é mais facilmente estimada por ser uma propriedade mássica, que depende principalmente da geometria, módulo, distribuição do tamanho de partículas e concentração de carga.

2.4 Revisão Bibliográfica Específica

Junto com o intenso esforço para desenvolvimento de diversos tipos de materiais específicos, têm-se observado a tendência de se combinar dois ou mais materiais a fim de proporcionar, quando da sua aplicação, propriedades superiores àquelas dos componentes individuais. A prática de materiais compósitos ou conjugados não é recente, porém vem conquistando amplo espaço no âmbito dos materiais avançados, devido à possibilidade de suprir necessidades específicas em diversas aplicações nas tecnologias de ponta, em especial nas indústrias bélica, aeroespacial e automobilística (PINHÃO, 1990).

A utilização de cargas em materiais plásticos tem avançado espetacularmente nos últimos anos. Isto tem sido motivado por duas razões: a primeira de ordem econômica, levando em consideração a crise do petróleo que repercutiu de forma ostensiva nos preços dos monômeros, solventes e energia; e a segunda de ordem tecnológica, dada a necessidade de se manufaturar plásticos com propriedades cada vez mais específicas (LINARES & ACOSTA, 1983).

Em razão das diferentes naturezas químicas dos componentes de um material compósito, torna-se extremamente difícil à predição das propriedades desses materiais

em função do grande número de parâmetros que influenciam essas propriedades. A estrutura, morfologia e as propriedades resultantes, dependem principalmente do tamanho, forma, orientação, quantidade e distribuição das partículas da carga. Para um dado sistema polimérico, o conhecimento desses fatores é de grande importância.

A importância das cargas minerais para materiais plásticos tem sido extensivamente revisada na literatura por diferentes autores. Dentre estes podemos citar o trabalho de BURDITT (1991), que fez uma avaliação geral das cargas utilizadas em matrizes poliméricas termoplásticas e termorrígidas, enfatizando seus efeitos nas propriedades físicas do produto final. DELPHIN (1991), publicou um excelente trabalho sobre os melhoramentos impostos pelas cargas nas propriedades físico-químicas dos materiais plásticos. Outra importante publicação foi feita por MUSHACK et al. (1991), na qual foi feita uma revisão geral do uso de cargas brancas nos compósitos poliméricos. DECKER (1991), publicou um trabalho sobre o desenvolvimento do uso de cargas minerais para plásticos no mercado europeu.

Muitos estudos tratando de compósitos de polipropileno com cargas minerais têm sido realizados. XAVIER et al. (1990) estudaram as propriedades mecânicas de fratura de compósitos de polipropileno com diferentes cargas minerais. Os autores analisaram a influência do tipo de carga e da sua granulometria (no caso da mica) nas características de propagação de fratura dos compósitos. Os testes mecânicos mostraram que das cargas utilizadas, somente o carbonato de cálcio apresentou falha catastrófica a $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$. À temperatura ambiente todos os compósitos não apresentaram a fratura frágil, o que não ocorreu com o polipropileno puro. O talco levou a produtos com módulos mais altos em todas as faixas de temperatura estudadas, enquanto a mica ficou em posição intermediária e o carbonato de cálcio promoveu um aumento

insignificante nesta propriedade. A incorporação de mica com maior tamanho das lâminas, gerou produtos com módulo elevado em comparação ao obtido com lâminas pequenas.

LAGUNA et al. (1987), estudaram a influência do conteúdo, geometria e tamanho de partículas de carga nas propriedades mecânicas de compósitos de polipropileno/talco. Concluíram que o módulo, a resistência à tração e a temperatura de deflexão térmica aumentaram em função do aumento do conteúdo de carga, enquanto que a resistência ao impacto e o alongamento na ruptura apresentaram valores inferiores ao polipropileno puro. Observaram também que para tamanhos menores de partículas de talco houve um aumento nas propriedades investigadas para um mesmo conteúdo de carga, o que foi atribuído à mudanças produzidas na interface. Propriedades como o módulo, tendem a aumentar com a diminuição do tamanho de partículas, já que as partículas pequenas têm maior área superficial, o que proporciona uma maior interação polímero - carga para o mesmo conteúdo de carga. Além disso, o valor do módulo depende também do fator de empacotamento e da distância interparticular das cargas. (TROTIGNON et al., 1992).

As propriedades tênsis de compósitos de polipropileno/caulim foram analisadas por MAITI & LOPEZ (1992). Os autores concluíram que o módulo tênsil aumentou com o conteúdo de carga e a resistência à tração e o alongamento na ruptura diminuíram. O aumento do módulo foi atribuído à restrição na mobilidade molecular do polímero imposta pelas partículas do caulim. A diminuição do alongamento foi também um efeito desta restrição juntamente com a interferência da transferência de tensão pelas partículas. A geração de descontinuidade na estrutura do compósito pela formação de pontos de concentração de tensão é a explicação para a queda na resistência à tração. O

estudo morfológico feito através de microscopia eletrônica de varredura (SEM), confirmou a presença de vazios e partículas de caulim não aderidas à matriz polimérica e seus aglomerados com cantos vivos nesses compósitos.

No estudo realizado por FAULKNER & SCHMIDT (1977), pérolas de vidro foram incorporadas ao polipropileno e as propriedades mecânicas e reológicas do compósito com diferentes teores de carga foram avaliadas. Os autores constataram um aumento significativo na viscosidade da massa fundida com a adição da carga. Em termos de propriedades mecânicas, observaram uma diminuição na resistência à tração com o aumento na fração volumétrica da carga, fato atribuído pelos autores à fraca força de adesão entre as fases. Foram também realizados testes de tração em diferentes taxas de deformação, e concluiu-se que em baixas taxas de deformação, as pérolas de vidro reforçam o retículo emaranhado, o que não ocorre em altas taxas. Este mesmo efeito foi observado por MITSUICHI et al. (1985) em compósitos de polipropileno e carbonato de cálcio.

O grande desenvolvimento da aplicação de cargas minerais em compósitos poliméricos inclui a necessidade do conhecimento da natureza da interação entre a carga e a matriz e de sua influência nas propriedades mecânicas dos produtos poliméricos (IL'ICHEV et al., 1991). Assim, muitos trabalhos têm sido publicados sobre o tratamento superficial de cargas e sua influência nas propriedades finais de compósitos poliméricos. MANRICH et al. (1988) utilizaram escamas de vidro (EV) não tratadas e tratadas com agente silano como carga para o polipropileno. Observaram que a adição de escamas de vidro ao polipropileno proporcionou um aumento máximo de 40 % no módulo de elasticidade, obtido para o compósito com 30 % de EV não tratadas e tratadas. A resistência à tração diminuiu com a presença de EV, sendo essa diminuição

mais acentuada para os compósitos contendo cargas não tratadas. A temperatura de deflexão térmica aumentou significativamente quando comparadas ao polipropileno puro. Observaram também um aumento significativo na resistência ao impacto para baixos teores de EV, enquanto que para altas concentrações ocorreu diminuição não significativa.

LARANJEIRA (1992) avaliou o efeito de um tratamento superficial na atapulgita com agente de acoplamento titanato no sistema PP/atapulgita e observou que com o tratamento superficial da carga houve uma diminuição das propriedades mecânicas do compósito, quando comparadas com compósitos com a carga não tratada. Neste caso, o agente de acoplamento não foi eficaz e agiu como um lubrificante.

SILVA (1992) realizou um tratamento à base de ácidos minerais (inorgânicos) na atapulgita e preparou compósitos com PEBD. Com relação às mudanças sofridas pela carga, foi observado que o tratamento químico aumentou a área específica da carga, notadamente quando o tratamento foi realizado com ácido nítrico. Quanto às propriedades mecânicas, SILVA observou um aumento na resistência à tração com o aumento do teor de carga para os compósitos com atapulgita tratada com ácido nítrico quando comparada com o sistema com atapulgita tratada com ácido clorídrico, o que foi atribuído à melhor adesão entre a carga e o polímero devido ao maior aumento da área específica das partículas. A resistência ao impacto diminuiu para todos os compósitos com o aumento do teor de carga, já que este aumento causa uma maior fragilização do material.

PINTO (1994) realizou um tratamento superficial na mica com dois tipos de agente silano no sistema PP/mica, verificando que o tratamento superficial com agente silano UCARSIL PC1A/PC1B elevou as propriedades mecânicas dos compósitos à

níveis consideráveis, com teores de carga de até 20% em peso. O agente silano A-174 não se mostrou eficiente para este sistema. Neste mesmo trabalho, a autora observou que o tamanho das partículas de carga afetou as propriedades dos compósitos, sendo os melhores resultados obtidos para partículas com tamanho na faixa 75 μm . Esse efeito foi atribuído a uma melhor interação carga-polímero, melhor dispersão das partículas na matriz e a uma estrutura cristalina com maior número de moléculas atadoras.

TARANCO et al. (1993) estudaram o efeito da modificação superficial do talco com n-butilamina em compósitos à base de polipropileno. Verificaram que o tratamento provocou uma mudança significativa no comportamento mecânico desses compósitos. Essas mudanças foram atribuídas à modificação na atividade interfacial entre o talco e o polipropileno com relação ao mesmo sistema com talco não tratado. Observaram também um nível crescente de interação interfacial com o tempo de tratamento, concluindo que a máxima interação polímero-carga é atingida para um tempo de tratamento de trinta minutos.

ACOSTA et al. (1986a-1986c), desenvolveram um amplo estudo para analisar o potencial da sepiolita como carga para o polipropileno. Os autores utilizaram sepiolita modificada com diferentes ácidos orgânicos e estudaram o efeito desse tratamento na microestrutura dos compósitos (ACOSTA et al., 1986a), constatando que a sepiolita produz uma mesofase na matriz polimérica, cuja estrutura varia em função do tratamento superficial e, conseqüentemente todas as propriedades também são alteradas. Verificaram que tanto a sepiolita não tratada como a tratada apresentaram boa adesão e compatibilidade com o polipropileno. Com relação as propriedades tênséis, a resistência à tração apresentou um aumento significativo para uma fração em peso da carga acima de 25% para os compósitos com sepiolita não modificada. Os compósitos com sepiolita

modificada apresentaram uma diminuição dessa propriedade com relação aos compósitos com sepiolita não modificada. Foi observado também um aumento do módulo de elasticidade e temperatura de amolecimento Vicat. A resistência ao impacto diminuiu significativamente. Os autores estudaram ainda as propriedades térmicas (ACOSTA et al., 1986b) e o processo de cristalização isotérmica e não isotérmica dos mesmos sistemas (ACOSTA et al., 1986c).

BISSAAD & BENISKA (1989) efetuaram uma modificação química do polipropileno com anidrido maleico e introduziram em compósitos de PP/carbonato de cálcio. Foi constatado o aumento da resistência quando da adição de 2% do polipropileno modificado. Em outra publicação (1990), os autores estudaram a influência do m-fenilbismaleimida como agente de acoplamento nas propriedades do sistema PP/talco. Concluíram que o m-fenilbismaleimida intensificou a interação entre o polipropileno e o talco, pois um aumento das propriedades mecânicas foi observado quando da comparação com o mesmo sistema não contendo o m-fenilbismaleimida. Este reagente também atuou como agente de nucleação heterogênea.

KHUNOVA et al. (1988) realizaram um estudo sobre a influência de diferentes tipos de cargas na cinética de cristalização do polipropileno. Foi verificado que a incorporação de carbonato de cálcio, zeólita e argila da china provocou uma diminuição do grau de cristalinidade do PP, quando do aumento do teor de carga. Isto foi atribuído à redução da mobilidade e mudança da densidade das macromoléculas na interface polímero-carga. Essas cargas não influenciaram o mecanismo de crescimento, mais modificaram a taxa de nucleação. No caso da bentonita, foi observado um aumento do grau de cristalinidade na matriz polimérica para baixos teores de carga. Altos teores de bentonita (5, 10 e 20% em peso) provocou uma diminuição da resistência e do grau de

crystalinidade. A diminuição da resistência tênsil foi atribuída à formação de um maior número de aglomerados, bem como à desintegração das partículas. Esses efeitos são causados pelo tamanho das partículas da carga utilizada. Em ambos os casos, a carga atua como um concentrador de tensões.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Introdução

Neste capítulo descreveremos os materiais utilizados neste estudo, a metodologia empregada para o tratamento da carga (ativação ácida) e para preparação dos compósitos, bem como as técnicas empregadas para a caracterização do polímero, da carga e dos compósitos.

3.2 Materiais

O polímero utilizado neste estudo foi o polipropileno KM6100, fornecido pela Polibrasil S.A. Indústria e Comércio - Camaçari/BA.

A argila esmectítica, fornecida pela União Brasileira de Mineração - Distrito de Boa Vista/PB, foi utilizada como carga. Esta argila foi incorporada ao polipropileno KM6100 de forma não tratada e após ser tratada com dois tipos de ácidos (ácido clorídrico e ácido sulfúrico) de diferentes concentrações.

3.3 Metodologia

3.3.1 Tratamento da Argila Esmectítica

No tratamento da argila esmectítica com ácido clorídrico (HCl) e ácido sulfúrico (H₂SO₄), nas concentrações de 2,5; 5; 10; 15 e 25% em peso, empregou-se o seguinte procedimento: em um balão de fundo chato adicionou-se 100g de argila e 500 ml de solução de ácido clorídrico (ou sulfúrico) para cada uma das concentrações empregadas. Conectou-se ao balão um condensador de Liebig e aqueceu-se até ebulição durante 2 horas. Em seguida, a argila foi filtrada a vácuo e lavada com água destilada a quente para eliminar o excesso de ácido. Este método baseia-se no descrito por ALVAREZ (1962). A argila tratada foi mantida a $110 \pm 5^\circ\text{C}$ em estufa por um período de 24 horas, suficiente para secagem, em seguida desaglomerada em almofariz, passada em peneira ABNT N° 200 ($D = 74 \mu\text{m}$) e seca em estufa por 72 horas, a $110 \pm 5^\circ\text{C}$. Após secagem, a argila está pronta para ser incorporada ao polipropileno para a preparação dos compósitos.

3.3.2 Preparação dos Compósitos

As argilas esmectíticas natural e tratada, passadas em peneira ABNT N° 200 ($D = 74 \mu\text{m}$) e secas em estufa, a $110 \pm 5^\circ\text{C}$ por 72 horas, conforme já mencionado, foram incorporadas ao polipropileno KM6100 (previamente triturado em moinho de facas, modelo B5611088 - marca NBR 7094) em teores de 10,20, 30 e 40% em peso (no caso da argila natural) e em teor otimizado (no caso da argila tratada) através de uma mistura dispersiva realizada em um misturador interno, com rotores tipo roller, do

Reômetro de Torque System 90 da Haake-Buchler. As condições de homogeneização foram: velocidade de rotação de 80 rpm, temperatura de $180^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$, volume de cada amostra de 46 ml e um tempo de mistura de 10 min. Os compósitos homogeneizados foram resfriados à temperatura ambiente e, posteriormente triturados no moinho de facas (modelo B5611088) para se obter o material com tamanho médio de partículas em torno de 3mm. As amostras trituradas foram moldadas por compressão em moldes vazados na forma de corpos de prova de tração segundo ASTM D-638. Para tanto, utilizou-se prensa hidráulica uniaxial operando a uma temperatura $180^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$ e pressão de 100 kgf/cm^2 . O procedimento utilizado foi o seguinte: Os moldes vazados contendo o material, foram colocados entre folhas finas de alumínio, recobertas por uma fina película de desmoldante. Em seguida, todo o conjunto foi transferido para a prensa, operando na temperatura de $180^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$ e mantido nesta temperatura durante 5 minutos, seguido de uma prensagem a 100Kgf/cm^2 por 5 minutos na mesma temperatura. Os moldes foram então resfriados à temperatura ambiente, e posteriormente, os corpos de prova foram desmoldados e sofreram acabamento final.

3.4 Caracterização

3.4.1 Caracterização do Polipropileno

Testes físicos foram conduzidos no Laboratório da Polibrasil S.A. Indústria e Comércio - Camaçari/BA, visando caracterizar o polipropileno em estudo. As

propriedades avaliadas foram: resistência à tração, módulo de flexão, resistência ao impacto Izod a 23 °C, dureza, índice de fluidez, temperatura de amolecimento Vicat e temperatura de distorção térmica. Este polímero também foi caracterizado no Laboratório de Engenharia de Materiais da Universidade Federal da Paraíba - Centro de Ciências e Tecnologia. Neste último caso, as propriedades avaliadas foram: resistência à tração na ruptura, módulo de elasticidade, alongamento na ruptura e dureza. O objetivo desta última caracterização foi avaliar as propriedades do polipropileno KM6100 nas mesmas condições empregadas para preparação de todas os compósitos em estudo.

3.4.2 Caracterização da Argila

Para caracterização da argila em estudo utilizou-se os métodos de análise química, física (área específica) e mineralógica (difração de Raios-X).

3.4.2.1 Análise Química

As amostras da argila esmectítica natural e tratada foram submetidas à análise química, segundo o método Nº 88 do Ministério do Interior - Superintendência do Desenvolvimento do Nordeste - DRN/Divisão de Geologia/SAN. A referida análise foi realizada no Laboratório de Análises Mineraias da Universidade Federal da Paraíba.

3.4.2.2 Análise Física

O método de análise física foi empregado visando determinar as áreas específicas da argila esmectítica natural e tratada. O termo "área específica" refere-se a

área externa total das partículas de um sólido pulverulento referido à unidade de massa e mais raramente à unidade de volume. É normalmente expressa m^2/g ou cm^2/g (BRITO, 1984).

As argilas e caulins apresentam vários hábitos cristalinos e uma variada gama de valores das dimensões das partículas, além da forma anisométrica (placas e tubos), o que dificulta a determinação de sua área específica, fazendo com que surja um grande número de métodos para sua determinação, métodos esses que fornecem resultados nem sempre concordantes (FERREIRA et al., 1972).

As áreas específicas da argila esmectítica natural e tratada foram determinadas pelo método do Permeômetro de Blaine descrito por BLAINE (1943) e RIDGEM (1943), pelo método de B.E.T. descrito por BRUNAUER et al. (1938).

3.4.2.2.1 Método do Permeômetro de Blaine

Este método consiste em fazer passar uma quantidade determinada de ar, através de uma camada do pó, de porosidade bem definida. O número e tamanho dos poros da camada são função do tamanho das partículas e determinam a velocidade com que o ar atravessa a camada. Essa velocidade é traduzida, nas expressões que dão a área específica, pelo tempo de fluxo de ar através da amostra (ABNT, 1966).

As áreas específicas foram obtidas segundo ASTM-C204 e NBR-7224. Utilizou-se como padrão, uma amostra de cimento fornecida pela Associação Brasileira de Cimento Portland, de área específica igual a $0,342 m^2/g$ e densidade $3,24 g/cm^3$. O equipamento utilizado foi um Aparelho Blaine de permeabilidade ao ar.

A equação utilizada para o cálculo das áreas específicas foi a seguinte:

$$S_e = \frac{S_p \cdot \rho_p (1 - e_p) \sqrt{e^3} \cdot \sqrt{T} \cdot \sqrt{n_p}}{\rho (1 - e) \sqrt{e_p^3} \cdot \sqrt{T_p} \cdot \sqrt{n}} \quad (01)$$

onde:

- S_e:** é a área (superfície) específica da amostra em ensaio, em cm²/g;
- S_p:** é a área (superfície) específica do padrão em cm²/g ;
- ρ:** é a massa específica da amostra em estudo em g/cm³;
- ρ_p:** é a massa específica do padrão em g/cm³;
- T:** é o intervalo de tempo medido devido a queda do manômetro na amostra em ensaio, em segundos;
- T_p:** é o intervalo de tempo medido devido à queda do manômetro no padrão, em segundos;
- n:** é a viscosidade do ar na temperatura de determinação na amostra em ensaio, em Poise;
- n_p:** é a viscosidade do ar na temperatura de determinação em ensaio, em Poise;
- e:** é a porosidade da camada preparada com a amostra em ensaio, adimensional;
- e_p:** é a porosidade da camada preparada com o padrão, adimensional.

3.4.2.2.2 Método de B. E. T.

O método descoberto por BRUNAER, EMMET & TELLER (1938), baseia-se na determinação do volume de nitrogênio adsorvido fisicamente, a diversas pressões

3.4.2.2.2 Método de B. E. T.

O método descoberto por BRUNAER, EMMET & TELLER (1938), baseia-se na determinação do volume de nitrogênio adsorvido fisicamente, a diversas pressões parciais, na temperatura de nitrogênio líquido (cerca de $-195\text{ }^{\circ}\text{C}$), empregando-se nos cálculos uma equação por eles estabelecida. Essa equação permite, a partir de algumas experiências em aparelhagem especial, determinar o volume de nitrogênio necessário para formar uma camada monomolecular sobre o material que adsorve o nitrogênio. A teoria de B.E.T., como é designada, leva realmente à equação linear com duas constantes e emprega as mesmas considerações feitas por LANGMUIR, que assumia uma adsorção em multicamada, pois o tratamento da monocamada localizada pode ser estendido a diversas camadas do seguinte modo: cada espécie adsorvida na primeira camada serve como sítio para a adsorção na segunda camada e cada espécie adsorvida na segunda camada como sítio de adsorção para a terceira camada e assim por diante.

A equação B.E.T., que foi, possivelmente, o maior fator de progresso no campo da catálise heterogênea e que permite a medida da área específica e de calores de adsorção, é:

$$\frac{P}{V_g(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (02)$$

onde:

V_g : é o volume de N_2 adsorvido à pressão parcial P ;

P_0 : é a pressão de saturação do N_2 líquido;

V_m : é o volume de N_2 para cobrir a superfície livre do adsorvente com uma camada monomolecular;

C : é uma constante na qual intervém a energia de condensação do N_2 líquido.

A função linear que resulta da equação anterior é do tipo: $y = a + bx$

onde:

$$y = \frac{P}{V_g(P_0 - P)}$$

$$a = \frac{1}{V_m C}$$

$$x = \frac{P}{P_0}$$

$$b = \frac{C-1}{V_m C}$$

Determina-se experimentalmente $y = \frac{P}{V_g(P_0 - P)}$ para os diversos valores

de $\frac{P}{P_0}$ inferiores a 0,3. Tabela-se os resultados e determina-se gráfica ou analiticamente

os valores de "a" e "b" e a partir destes o valor de " V_m ".

$$V_m = \frac{1}{a+b}$$

O cálculo da área específica é feito segundo a equação:

$$S_e = S_o \cdot V_m = S_o \cdot \frac{1}{(a+b)} \quad (03)$$

onde:

S_e : é a área específica do pó, em cm^2/g

S_o : é a área coberta em cm^2/cm^3 de N_2 nas CNTP.

As determinações das áreas específicas, através deste método, foram realizadas no Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais - UFSCar/UNESP. O equipamento utilizado foi um medidor de área específica ASAT 2000 Micromeritice.

3.4.2.3 Análise Mineralógica

A composição mineralógica média da bentonita natural e tratada foi determinada através da análise de Difração de Raios-X, realizada no Laboratório de Ciência dos Materiais e Metalurgia, PUC/RJ, utilizando-se um Difratorômetro de Raios-X, modelo kristalloflex D5000 da SIEMENS, operando a 40 kV e 30 mA com intervalo $\Delta\theta$ de $0,5^\circ$.

3.4.3 Caracterização dos Compósitos

Os compósitos em estudo foram caracterizados mecânica e termicamente. Na caracterização mecânica determinou-se a resistência à tração na ruptura, alongamento na ruptura, módulo de elasticidade e dureza. Na caracterização térmica determinou-se a temperatura de fusão (T_m), temperatura de cristalização (T_c) e o grau de cristalinidade (g_c).

3.4.3.1 Caracterização Mecânica

Os testes de resistência à tração foram conduzidos em uma máquina Universal de ensaio tipo Testometric Micro 350, a uma velocidade de deformação de 50 mm/min, temperatura de $23\text{ }^\circ\text{C} \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$ e umidade relativa do ar em torno de $50\% \pm 5\%$, segundo ASTM D-638 com corpos de prova tipo I (com dimensões de 110 mm de comprimento, 13 mm de largura e 2 mm de espessura).

O módulo de elasticidade e o alongamento na ruptura foram determinados no mesmo equipamento a partir das curvas tensão x deformação obtidas durante os testes de tração.

Os ensaios de dureza foram realizados em um durômetro Shore Wulstest, modelo MP-20 escala D, com o tempo de aplicação da carga de 5 segundos, com corpos de prova de tração tipo I, baseado nas normas ASTM D-2240.

3.4.3.2 Caracterização Térmica

As curvas de calorimetria diferencial de varredura (DSC), também denominada de calorimetria exploratória diferencial, foram obtidas através de um calorímetro Thermal Analyst 2000 - DSC 10, operando a uma taxa de aquecimento e resfriamento de 10 °C/min. As amostras, com peso médio de 5 mg, foram colocadas em panelinhas de alumínio (não-herméticas) e submetidas a aquecimento (de 30 °C até 200 °C) e mantidas a 200 °C por 5 min e resfriadas (de 200 °C até 60 °C) nas taxas de aquecimento e resfriamento acima mencionadas. A cristalinidade foi calculada de acordo com a equação abaixo:

$$g_c(\%) = \frac{\Delta_s^1 H(\text{am})}{\Delta_s^1 H(100)} \cdot 100\% \quad (06)$$

onde:

g_c: é o grau de cristalinidade do polímero, $\Delta_s^1 H(\text{am})$ é a variação da entalpia de fusão da amostra e $\Delta_s^1 H(100)$ é a variação da entalpia de fusão para o mesmo polímero 100% cristalino, sendo considerado para o cálculo o valor de 39,42 cal/g (HAGE JR. et al., 1988). Considerando o teor de polímero no compósito, foi feita uma correção no valor da entalpia de fusão da amostra, uma vez que o calor de fusão é inversamente proporcional a massa da amostra. Por exemplo, no compósito com 80% de polipropileno, a entalpia de fusão foi dividida por 0,8.

A partir desta análise determinou-se também a temperatura de fusão cristalina (T_m) e a temperatura de cristalização (T_c) de todas as amostras em estudo.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Introdução

Os resultados obtidos através deste estudo estão apresentados neste capítulo. Serão mostrados inicialmente os resultados obtidos para a caracterização do polipropileno KM6100 e da argila esmectítica. Em seguida, serão avaliadas os efeitos da concentração de argila esmectítica nas propriedades mecânicas e térmicas do polipropileno onde determinar-se-á o teor ótimo de carga para o mesmo. A argila em teor otimizado foi incorporada ao polipropileno de forma natural e quando tratada (com os ácidos clorídrico e sulfúrico de diferentes concentrações). O efeito deste tratamento nas propriedades mecânicas e térmicas do polipropileno em estudo, foi avaliado.

4.2 Caracterização do Polipropileno

As propriedades físicas do polipropileno KM6100, fornecidas pelo Laboratório da Polibrasil S.A. Indústria e Comércio - Camaçari/BA estão apresentadas na Tabela 1.

A Tabela 2, apresenta os resultados das propriedades físicas do polipropileno KM6100 moldado por compressão. Estes resultados foram obtidos através das análises realizadas no Laboratório de Engenharia de Materiais do CCT/UFPB.

Tabela 1 - Propriedades físicas do polipropileno KM6100 moldado por injeção

PROPRIEDADES	POLIPROPILENO KM6100
Índice de fluidez (g/10min)	3,5
Módulo de flexão (GPa)	1,30
Temp. de amolecimento Vicat (°C)	152
Resistência à tração na ruptura (MPa)	34
Resistência ao impacto à 23 °C (J/m)	30
Dureza (Shore D)	70
Temperatura de distorção térmica	
455 KPa (°C)	105
1820 KPa (°C)	57

Tabela 2 - Propriedades físicas do polipropileno KM6100 moldado por compressão

PROPRIEDADES	POLIPROPILENO KM6100
Resistência à tração na ruptura (MPa)	33,7
Módulo de elasticidade (GPa)	1,38
Alongamento na ruptura (%)	12,5
Dureza (Shore D)	64,1

4.3 Caracterização da Argila Esmectítica

4.3.1 Análise Química

Os resultados da análise química da argila esmectítica natural e tratada estão apresentados na Tabela 3, onde verifica-se o predomínio de óxido de silício e presença dos óxidos de alumínio e ferro, em teores consideráveis, para o caso onde a carga não foi tratada. Os resultados apresentados para a argila esmectítica tratada com os ácidos clorídrico e sulfúrico de diferentes concentrações, mostram que o tratamento ácido promove uma alteração na composição química da argila, sendo esta alteração intensificada à medida que se aumenta a concentração dos ácidos. A extração crescente dos óxidos de alumínio e magnésio, indica que o ácido ataca fortemente a estrutura do material argiloso, pois esses óxidos são os constituintes da camada octaédrica da montmorilonita (principal constituinte da argila esmectítica em estudo). A extração do óxido de ferro também aumenta com a intensidade do ataque ácido e, como resultado foram obtidas argilas esmectíticas de coloração bem mais claras. Isto se justifica pelo fato de que o ferro é o principal responsável pela cor escura da argila esmectítica em estudo.

A eliminação dos óxidos ferro, alumínio e magnésio, representa portanto, uma grande vantagem para os artigos em plástico pois, além de favorecer a obtenção de artefatos mais claros, contribui para uma maior vida útil desses materiais. Segundo JIANGQING et al. (1991), a foto-oxidação do polipropileno é acelerada por estes elementos (principalmente pelo ferro) que absorvem a luz ultra-violeta e induzem reações fotoquímicas secundárias. Conforme estudos realizados por RAMOS (1994), a presença desses elementos afetou fortemente a vida útil dos compósitos de

polipropileno/atapulgita. A autora verificou que períodos de 1200 h de envelhecimento natural, 720 h de envelhecimento acelerado (Weather-o-Meter) e 48 h de envelhecimento térmico a 150°C, foram suficientes para tornar o compósito de polipropileno com 5 % em peso de atapulgita inadequado para ser utilizado em serviço.

Tabela 3 - Análise química da argila esmectítica tratada com ácido sulfúrico e clorídrico de diferentes concentrações

ARGILA ESMECTÍTICA	TEOR (%)								
	PR	RI	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
NATURAL	7,60	0,42	64,36	7,72	16,03	2,05	1,97	0,06	0,03
T-H ₂ SO ₄ 2,5%	7,00	0,39	66,70	7,80	16,16	Nihil	1,93	Nihil	Nihil
T- H ₂ SO ₄ 10%	6,13	1,29	71,67	4,90	14,52	Nihil	1,45	Nihil	Nihil
T- H ₂ SO ₄ 25%	6,22	1,39	79,14	2,17	10,40	Nihil	0,71	Nihil	Nihil
T-HCl 2,5%	6,08	0,71	68,09	7,16	16,01	Nihil	1,93	Nihil	Nihil
T-HCl 10%	7,44	1,08	75,48	2,72	12,00	Nihil	1,20	Nihil	Nihil
T-HCl 25%	5,54	0,79	86,69	0,77	5,48	Nihil	0,48	Nihil	Nihil

Com relação ao conteúdo de sílica, verifica-se um aumento percentual com o aumento da intensidade do ataque ácido devido a uma lixiviação parcial das camadas tetraédricas e octaédricas da montmorilonita, o que resulta no aumento percentual da sílica combinada (camada tetraédrica) e da sílica livre que é pouco atacada pelo ácido. Estes resultados estão de acordo com os obtidos por ALVAREZ (1963), que atribuiu o aumento da quantidade de sílica amorfa à intensidade do ataque ácido na estrutura da bentonita utilizada por ele. Observa-se ainda na Tabela 3, que os cátions trocáveis (Ca⁺², Na⁺ e K⁺²) foram substituídos pelo hidrogênio do ácido.

Comparando-se os resultados obtidos com a argila esmectítica tratada com os ácidos sulfúrico e clorídrico, conclui-se que o tratamento da carga com ácido clorídrico, para todas as concentrações do ácido em estudo, foi mais eficiente, pois este promoveu um maior ataque na estrutura da argila, o que foi observado através da maior redução dos teores de óxido de ferro, alumínio e magnésio (Tabela 3).

4.3.2 Análise Física

Os valores das áreas específicas, determinados pelos métodos do Permeâmetro de Blaine e B.E.T. para a argila esmectítica natural e tratada estão apresentados na Tabela 4. Através desta tabela verifica-se que a área específica da argila determinada pelos dois métodos empregados, aumenta com a intensidade do ataque ácido, sendo este aumento mais significativo para o caso onde o ácido clorídrico foi empregado. Isto pode ser atribuído ao fracionamento das partículas e também a destruição progressiva das lâminas, liberando sílica amorfa (Tabela 3) com grau de polimerização crescente conforme mencionado por ALVAREZ (1969), visto que nos materiais argilosos de estrutura lamelar, a área superficial depende respectivamente da área das lâminas acessíveis à substância adsorvida e do teor de sílica amorfa presente. Desta forma, o aumento da área específica em função da intensidade do ataque ácido depende fortemente das mudanças sofridas pelo material. Fica evidenciado que dos métodos utilizados, o que apresentou melhor reprodutibilidade foi o B.E.T. por este ser mais eficiente e confiável. entretanto, existe boa concordância entre os resultados obtidos pelos dois métodos.

Tabela 4 - Área específica da argila esmectítica natural e tratada

ÁREA ESPECÍFICA (m ² /g)		
ARGILA ESMECTÍTICA	BLAINE	BET
NATURAL	0,2133	82,5
T- H ₂ SO ₄ 2,5%	0,3199	91,8
T- H ₂ SO ₄ 10%	0,3979	181,7
T- H ₂ SO ₄ 25%	0,3914	217,7
T-HCl 2.5%	0,4009	106,6
T-HCl 10%	0,3794	206,9
T-HCl 25%	0,4177	217,6

4.3.3 Análise Mineralógica

Os resultados de difração de Raios-X da argila esmectítica natural e tratada com os ácidos clorídrico e sulfúrico estão mostrados nas Figuras 3,4,5 e 6.

A Figura 3, mostra o difratograma da argila esmectítica natural. Através desta observou-se a presença de picos característicos da montmorilonita e picos característicos do quartzo- α .

O difratograma da argila esmectítica tratada com ácido clorídrico de concentração 2,5% está apresentado na Figura 4. Observa-se a presença de picos característicos da montmorilonita e picos característicos de quartzo- α , apresentando as mesmas características da argila esmectítica natural.

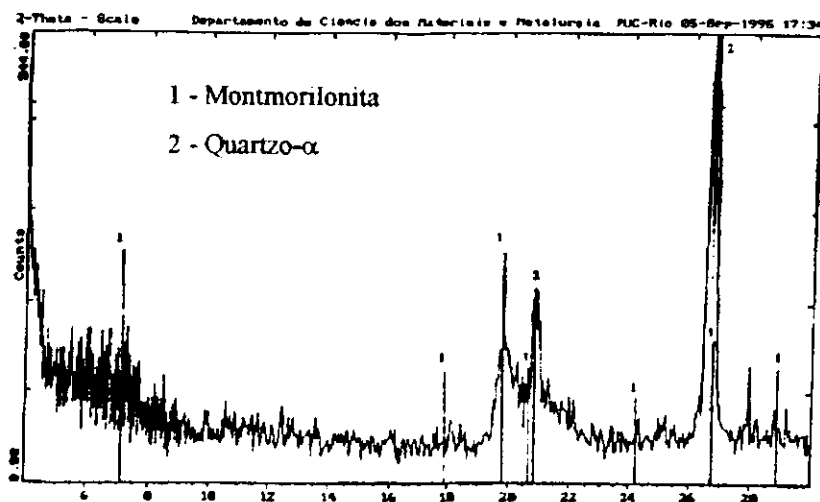


Figura 3 - Difratoograma da argila esmectítica natural

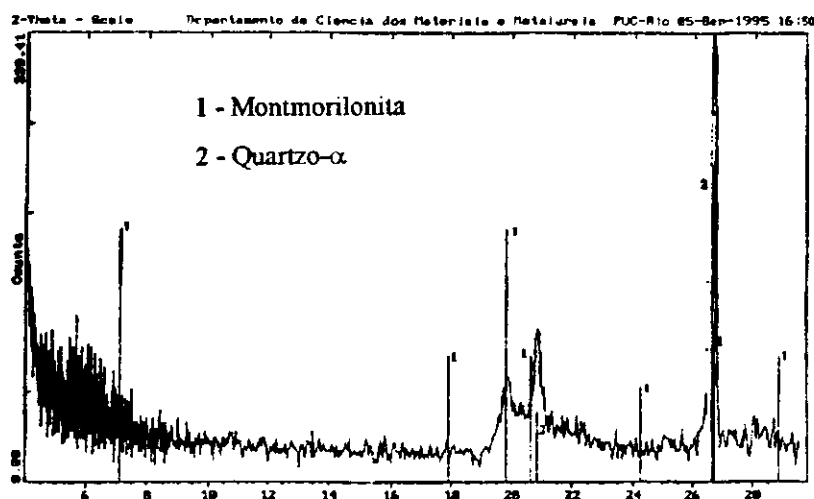


Figura 4 - Difratoograma da argila esmectítica tratada com ácido clorídrico de concentração 2,5 %

A Figura 5, mostra o difratograma da argila esmectítica tratada com ácido clorídrico de concentração 25%. Observa-se picos característicos da montmorilonita e picos característicos de quartzo- α . Observa-se também, picos mal definidos e com pequena intensidade, o que provavelmente deve-se a destruição das camadas tetraédricas

e octaédricas da argila pelo ataque ácido, o que foi verificado pela análise química (Tabela 3) onde se observa uma maior extração de óxidos ferro, alumínio e magnésio e um conseqüente aumento percentual de sílica da estrutura da argila para concentrações crescentes do ácido.

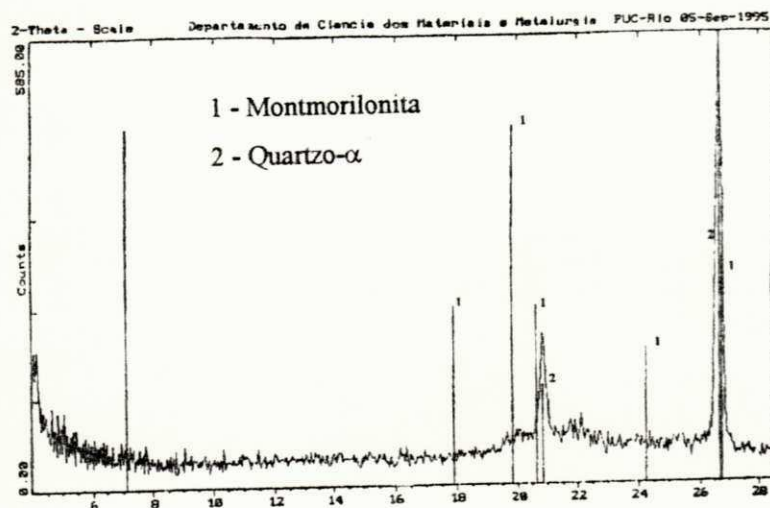


Figura 5 - Difratograma da argila esmectítica tratada com ácido clorídrico de concentração 25 %

A Figura 6, apresenta o difratograma da argila esmectítica tratada com ácido sulfúrico de concentração 25%. Foram observados picos característicos da montmorilonita e picos característicos do quartzoz- α . Observou-se também, picos mal definidos e de pequena intensidade, o que provavelmente deve-se a uma perda parcial da estrutura da argila, devido ao ataque ácido nas camadas tetraédricas e octaédricas da argila.

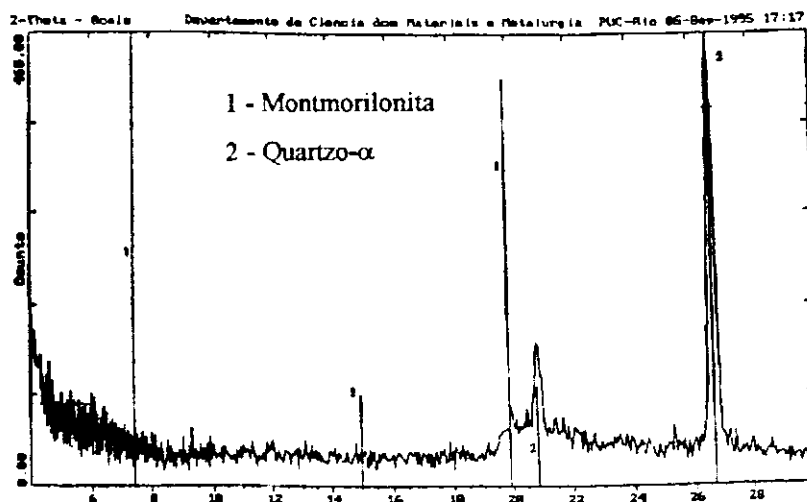


Figura 6 - Difratoograma da argila esmectítica tratada com ácido sulfúrico de concentração 25 %

4.4 Caracterização dos Compósitos

4.4.1 Otimização do Teor de Carga para o Polipropileno

Para se avaliar o teor ótimo de carga (argila esmectítica) a ser incorporada ao polipropileno em estudo, os compósitos de PP/argila esmectítica natural, com teores de carga variando de 0 a 40 % em peso, foram caracterizados mecânica e termicamente.

4.4.1.1 Caracterização Mecânica

A influência do teor de argila esmectítica natural, nas propriedades mecânicas dos compósitos à base de polipropileno moldados por compressão, estão apresentados na Tabela 5 e Figuras 7, 8, 9 e 10.

Tabela 5 - Propriedades mecânicas dos compostos de PP/argila esmectítica natural a diferentes teores de carga

TEOR (%)	R.T. (MPa)	M.E. (GPa)	AIONG. (%)	DUREZA (Shore D)
0	33,7	1,38	12,50	64,1
10	32,2	1,47	6,27	71,1
20	29,8	2,44	6,02	71,2
30	26,7	2,52	4,32	72,4
40	24,0	2,69	3,73	73,6

Através da Tabela 5 e das Figuras 7 e 8, verifica-se que o módulo de elasticidade e a dureza aumentam com o conteúdo de carga. Estes aumentos podem ser atribuídos à restrição na mobilidade molecular do polímero imposta pelas partículas de argila.

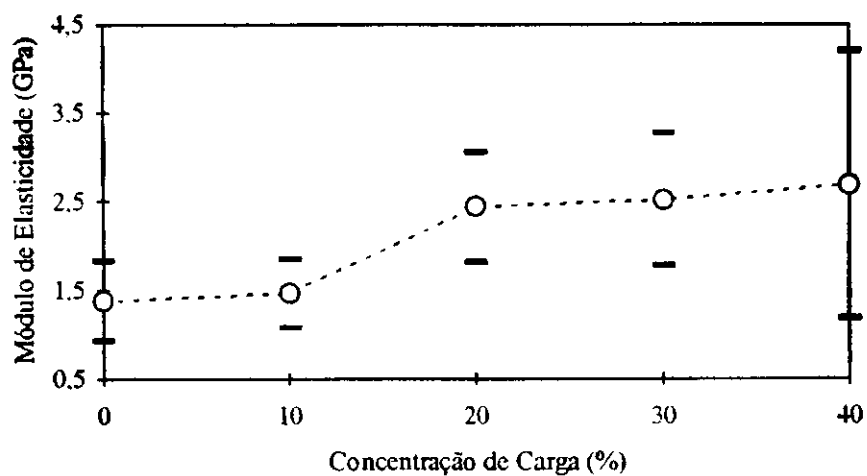


Figura 7 - Módulo de elasticidade dos compostos polipropileno/argila esmectítica a diferentes teores de carga

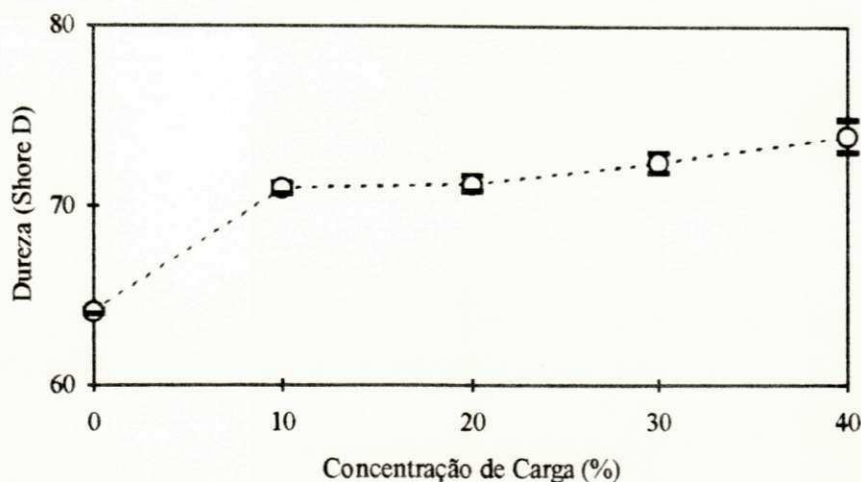


Figura 8 - Dureza dos compostos polipropileno/argila esmectítica a diferentes teores de carga

A resistência à tração e o alongamento na ruptura, por outro lado, diminuem com o aumento do teor de carga (Figuras 9 e 10, respectivamente). A diminuição do alongamento também pode ser atribuída ao efeito da restrição molecular do polímero, juntamente com a interferência da transferência de tensão pelas partículas de carga. A geração de descontinuidade na estrutura dos compostos pela formação de pontos de concentração de tensões é a explicação para a queda na resistência à tração. Estes resultados estão de acordo com os obtidos por MAITI & LOPEZ (1992), em um estudo realizado sobre as propriedades tênsis de compostos de PP/caulim. Outros autores (MITSUICHI, 1985; FAULKNER & SCHMIDT, 1977) também observaram uma diminuição na resistência à tração e no alongamento e aumento no módulo e na dureza do polipropileno pela incorporação de cargas particuladas (esferas de vidro e carbonato de cálcio).

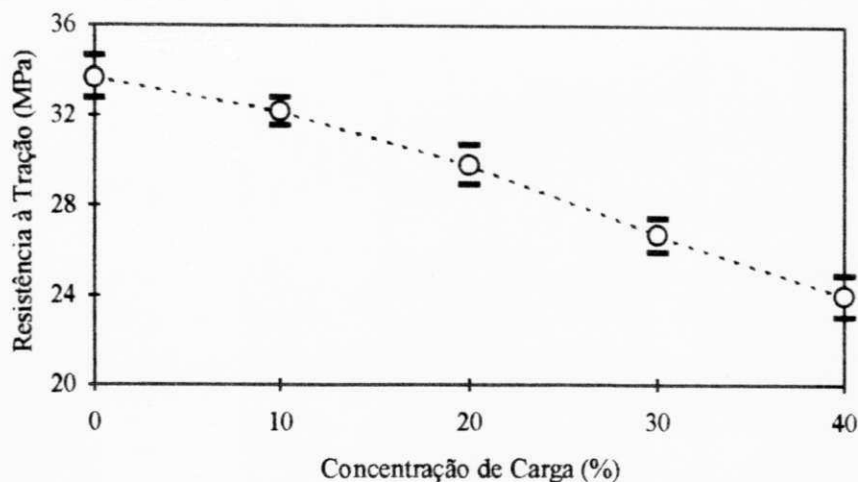


Figura 9 - Resistência à tração na ruptura dos compósitos polipropileno/argila esmectítica a diferentes teores de carga

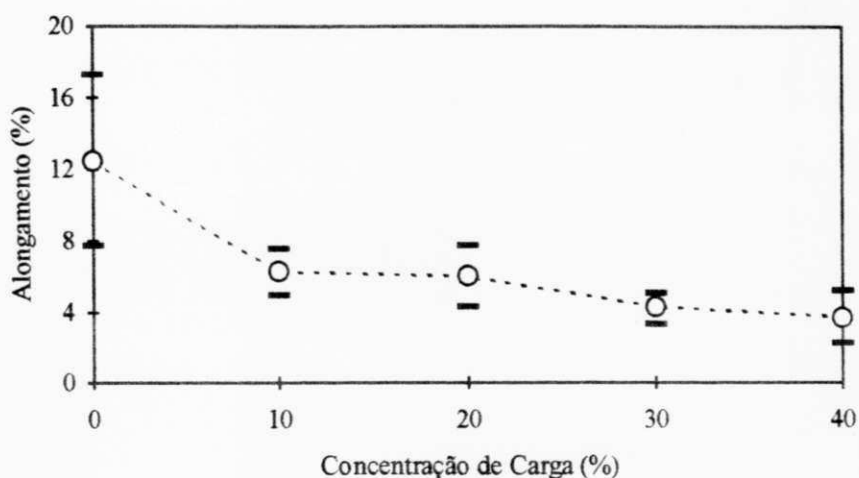


Figura 10 - Alongamento na ruptura dos compósitos polipropileno/argila esmectítica a diferentes teores de carga

4.4.1.2 Caracterização Térmica

Os resultados desta análise estão apresentados na Tabela 6 e Figuras 11, 12 e 13. Através da Tabela 6 e Figura 11, verifica-se que a temperatura de fusão do polipropileno não sofreu alteração em função da incorporação da argila esmectítica nos teores estudados. Por outro lado, a temperatura de cristalização aumenta

progressivamente com o teor de carga (Figura 12), evidenciando o efeito nucleante desta carga para o polipropileno.

Tabela 6 - Propriedades térmicas de compósitos de PP/argila esmectítica natural a diferentes teores de carga

TEOR(%)	$T_m(^{\circ}\text{C})$	$T_c(^{\circ}\text{C})$	$\Delta S^1_{H(am)}$	gc(%)
0	162,47	111,35	73,01	44,76
10	161,00	110,50	80,33	48,71
20	161,00	113,00	74,56	45,20
30	161,00	114,00	71,77	43,52
40	161,00	115,50	71,67	43,45

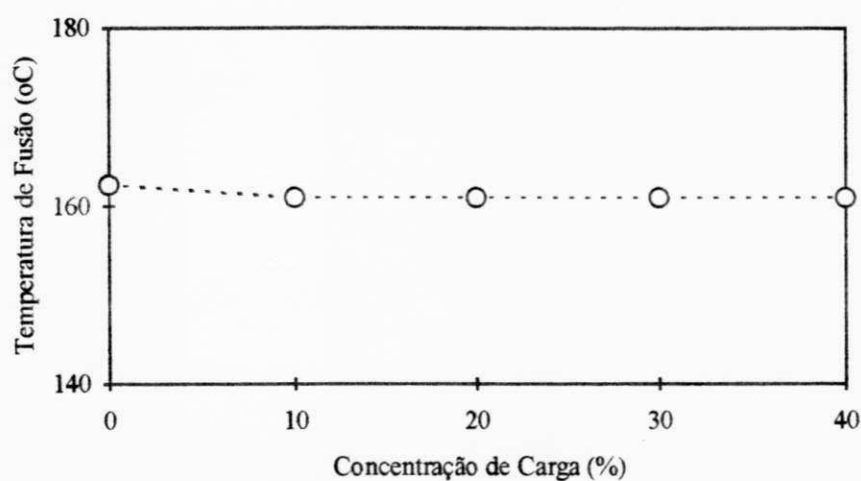


Figura 11 - Temperatura de fusão dos compósitos polipropileno/argila esmectítica a diferentes teores de carga

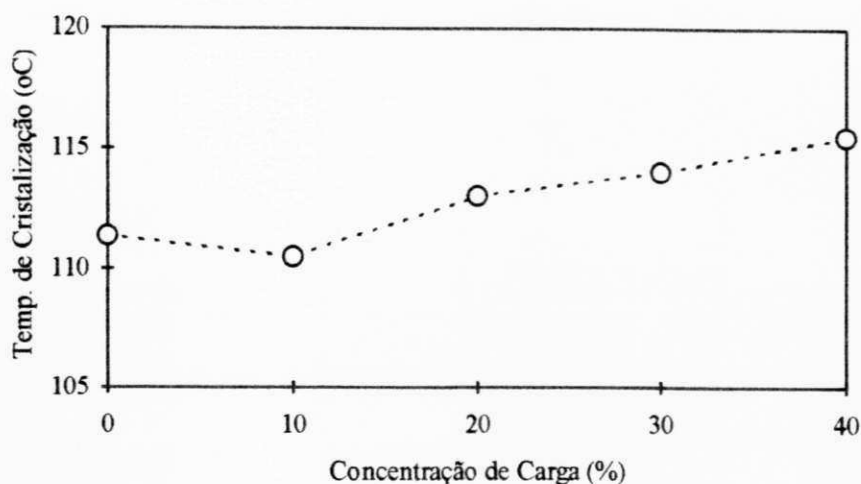


Figura 12 - Temperatura de cristalização dos compósitos polipropileno/argila esmectítica a diferentes teores de carga

Este comportamento também foi observado por KHUNOVÁ et al. (1988), no estudo sobre a influência da bentonita na estrutura do polipropileno. Estes autores observaram que o aumento de concentração da bentonita favorece a cinética de cristalização e, portanto, o tempo médio para cristalização diminui com o aumento da concentração de carga, indicando um aumento na taxa de cristalização. Os autores observaram também que o grau de cristalinidade atingiu um valor máximo quando baixos teores de bentonita foram incorporados ao polipropileno. Concentrações mais elevadas de bentonita (10 e 20 % em peso) diminuem a cristalinidade da fase polipropileno com uma correspondente diminuição da resistência tênsil. Essa tendência foi similar ao sistema estudado por nós, onde fica evidenciado pela Figura 13, um máximo grau de cristalinidade para teores de argila esmectítica na faixa de 10 % em peso. Teores acima deste valor diminuem a cristalinidade do polipropileno.

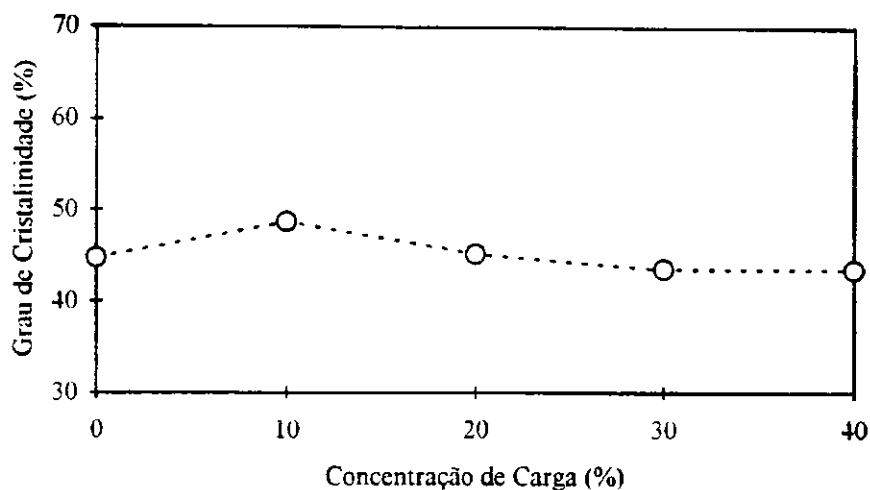


Figura 13 - Grau de cristalinidade dos compósitos polipropileno/argila esmectítica a diferentes teores de carga

Com base nesses resultados, conclui-se que o teor ótimo de argila esmectítica para o polipropileno em estudo, situa-se na faixa de 10 % em peso. Desta forma, os compósitos de polipropileno com argila esmectítica tratada com os ácidos sulfúrico e clorídrico de diferentes concentrações, foram preparados para este teor de carga.

4.4.2 Efeito do Tratamento da Carga nas Propriedades dos Compósitos

O efeito do tratamento ácido na argila esmectítica nas propriedades dos compósitos à base de polipropileno, pode ser observado através dos resultados apresentados pelas propriedades mecânicas e térmicas dos mesmos.

4.4.2.1 Caracterização Mecânica

Os resultados obtidos para as propriedades mecânicas dos compósitos de polipropileno com 10 % em peso da argila esmectítica tratada com os ácidos (sulfúrico e

clorídrico) de diferentes concentrações, estão mostrados na Tabela 7 e Figuras 14, 15, 16 e 17.

Com base na Tabela 7 e Figura 14, observa-se que a resistência à tração dos compósitos com a argila tratada, com os ácidos sulfúrico e clorídrico, diminui com a intensidade do tratamento ácido. Isto pode ser atribuído ao fato de que o ácido atua na estrutura da argila, provocando uma diminuição progressiva no tamanho das partículas da carga (como visto através do aumento da área específica, Tabela 4) com a intensidade do ataque ácido e, portanto, estas tendem a interagir fortemente e se aglomerar. Estes aglomerados agem como partículas de grandes tamanhos, as quais geram descontinuidade ao longo da estrutura, aumentando a probabilidade de ocorrência de grandes falhas, que leva a uma diminuição da resistência tênsil do material. Observa-se também, que os compósitos com carga tratada com ácido clorídrico apresentam menores valores de resistência à tração para todas as concentrações do ácido, exceto para a concentração de 25 %, cujo pequeno aumento da resistência não é claro. Isto pode ser atribuído a uma maior redução do tamanho das partículas da carga quando tratada com o ácido clorídrico, conforme observado pelo aumento progressivo da área específica com a intensidade do ataque ácido (Tabela 4).

Tabela 7 - Propriedades mecânicas dos compósitos de PP com 10 % em peso de argila esmectítica tratada com ácidos sulfúrico e clorídrico de diferentes concentrações

COMPÓSITOS PP/10% DE ARGILA ESMECTÍTICA	R.T. (MPa)	M.E. (GPa)	AIONG. (%)	DUREZA (Shore D)
NATURAL	32,2	1,31	6,27	71,1
T-H ₂ SO ₄ 2,5%	29,0	0,69	12,01	69,2
T-H ₂ SO ₄ 5%	27,8	0,67	12,12	65,2
T-H ₂ SO ₄ 10%	25,2	0,55	9,21	65,7
T-H ₂ SO ₄ 15%	23,3	0,52	9,07	65,5
T-H ₂ SO ₄ 25%	20,6	0,46	7,32	66,7
T-HCl 2,5%	29,1	0,63	10,98	69,4
T-HCl 5%	26,2	0,66	10,25	69,6
T-HCl 10%	23,6	0,57	8,15	69,1
T-HCl 15%	23,4	0,50	7,48	69,2
T-HCl 25%	25,2	0,57	7,91	68,4

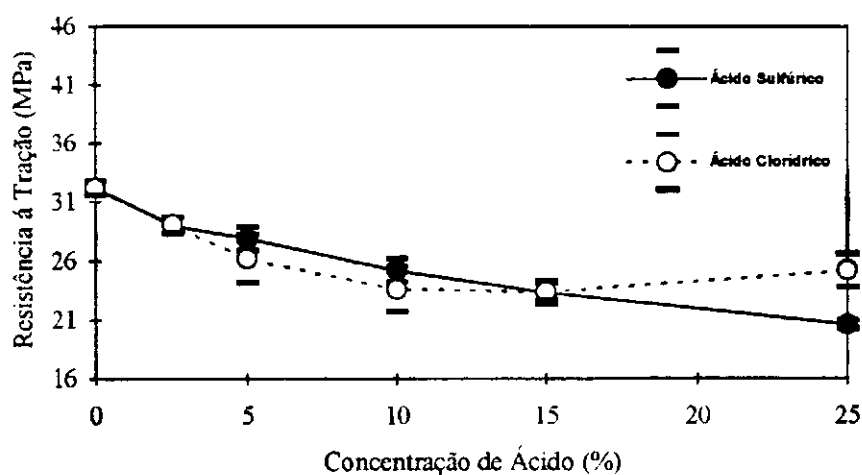


Figura 14 - Resistência à tração dos compósitos de polipropileno com 10 % em peso de argila esmectítica tratada com os ácidos sulfúrico e clorídrico de diferentes concentrações

A influência do tratamento ácido no módulo de elasticidade está mostrada na Tabela 7 e Figura 15. Verifica-se uma diminuição desta propriedade com a intensidade

do tratamento ácido. Isto pode ser atribuído ao fato de que o tratamento ácido leva a diminuição do tamanho das partículas da carga, conforme observado através do aumento da área específica (Tabela 4) e, conseqüentemente, elas tendem a se interagir fortemente (devido aos tamanhos muito pequenos apresentados pelas partículas da argila esmectítica), e se aglomerar. Os aglomerados agem como partículas de grandes tamanhos, e, partículas de grandes tamanhos diminuem a adesão carga-matriz e como resultado se tem uma diminuição no módulo de elasticidade. Esta diminuição foi muito brusca (50 % de perda) quando do tratamento ácido da carga de concentração 2,5 %. Para concentrações de ácido maiores (até 25 %), esta queda foi menos acentuada (70 % de perda na proporção a concentração de ácido de 25 %). HARDY (1983) entre outros autores, estudaram o efeito do tamanho de partículas de carga no módulo elástico de compósitos poliméricos e os resultados mostraram um aumento no módulo de elasticidade com o decréscimo do tamanho de partículas, o oposto do observado em nosso estudo. Uma possível explicação para esta discrepância é que, naquele estudo as partículas apresentavam tamanhos superiores a $1\mu\text{m}$, enquanto que em nosso estudo, acredita-se que as partículas da argila apresentam-se com tamanhos predominantemente inferiores a $1\mu\text{m}$. Segundo FERRIGNO (1978) e BIGG (1983), quando as partículas tornam-se muito pequenas os campos de força (força de Van der Waals, forças de pontes de hidrogênio, forças eletrostáticas e de dipolo-dipolo) tornam-se mais eficientes, daí a tendência a formar aglomerados.

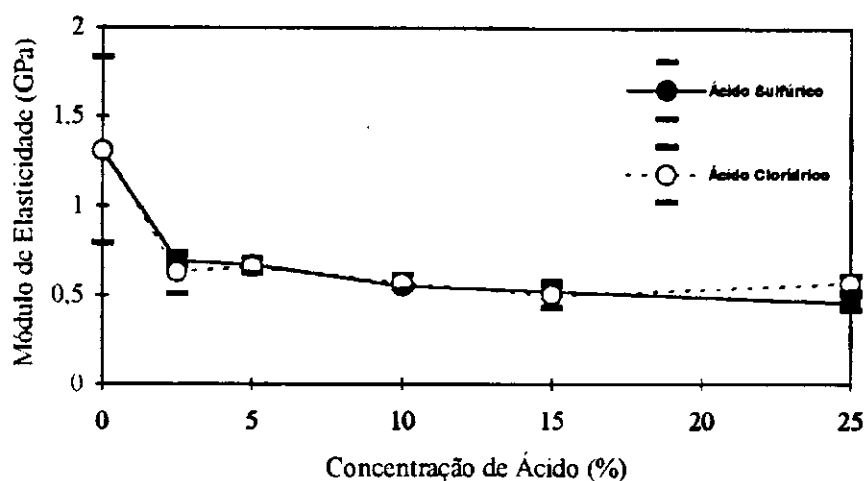


Figura 15 - Módulo de elasticidade dos compostos de polipropileno com 10% em peso de argila esmectítica tratada com os ácidos sulfúrico e clorídrico de diferentes concentrações

A Figura 16 e Tabela 7, mostram o comportamento do alongamento na ruptura para os compostos de PP/10 % de argila esmectítica tratada com os ácidos sulfúrico e clorídrico. Fica evidenciado que o tratamento ácido na argila tende a aumentar esta propriedade quando o tratamento é efetuado com os ácidos de concentração 2,5 e 5 %. A explicação para este aumento não é bem clara. Em concentrações do ácido acima de 5 %, esta propriedade tende a diminuir devido provavelmente a diminuição da interação carga-matriz com a intensidade do ataque ácido. Verifica-se uma dispersão considerável nesses resultados pois, como visto por BENACHOURS et al. (1990), microheterogeneidades afetam mais determinadas propriedades como, por exemplo, alongamento na ruptura e no escoamento e resistência ao impacto do que outras propriedades como resistência à tração na ruptura e no escoamento.

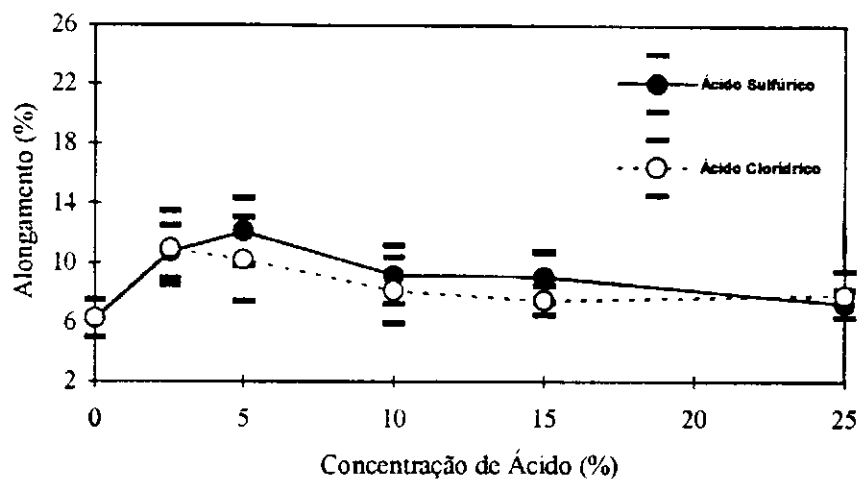


Figura 16 - Alongamento na ruptura dos compostos de polipropileno com 10 % em peso de argila esmectítica tratada com os ácidos sulfúrico e clorídrico de diferentes concentrações

O efeito do tratamento ácido da carga na dureza dos compostos à base de polipropileno com 10% em peso de argila esmectítica, está mostrado na Tabela 7 e Figura 17. Observa-se que esta propriedade apresentou uma diminuição mais significativa para a carga tratada com ácido sulfúrico.

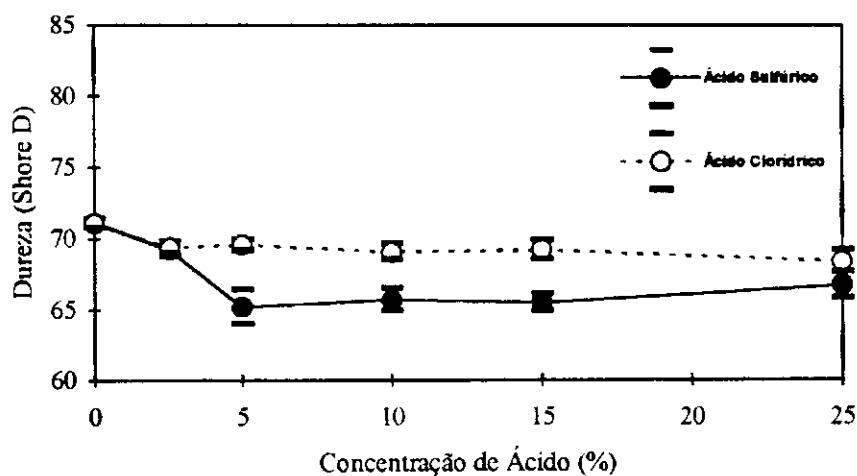


Figura 17 - Dureza dos compostos de polipropileno com 10% em peso de argila esmectítica tratada com os ácidos sulfúrico e clorídrico de diferentes concentrações

4.4.2.2 Caracterização Térmica

Na Tabela 8 e nas Figuras 18, 19 e 20, estão mostrados os resultados das propriedades térmicas (T_m , T_c e g_c), para os compósitos de polipropileno com 10 % em peso de argila esmectítica tratada. Através desta tabela e da Figura 18, observa-se que a temperatura de fusão cristalina praticamente não foi afetada pelo tratamento da carga com os ácidos em estudo. Por outro lado, verifica-se que a temperatura de cristalização tende a aumentar com a intensidade do ataque ácido (Figura 19), o que pode ser atribuído ao aumento do número de centros de nucleação pelo fracionamento das partículas da argila, conforme evidenciado pelo aumento da área específica da mesma (Tabela 4).

Tabela 8 - Propriedades térmicas dos compósitos de PP com 10 % em peso de argila esmectítica tratada com ácidos sulfúrico e clorídrico de diferentes concentrações

COMPÓSITOS PP/10% DE ARGILA ESMECTÍTICA	T_m (°C)	T_c (°C)	$\Delta S^1H(am)$	$g_c(\%)$
NATURAL	161,0	110,50	80,33	48,71
T- H ₂ SO ₄ 2,5 %	157,64	111,41	88,30	53,53
T- H ₂ SO ₄ 5 %	160,77	115,09	89,30	54,14
T- H ₂ SO ₄ 10 %	159,14	115,42	72,32	43,85
T- H ₂ SO ₄ 15 %	160,02	115,76	70,43	42,70
T- H ₂ SO ₄ 25 %	159,71	115,43	70,98	43,04
T-HCl 2,5 %	161,09	114,71	83,36	50,54
T-HCl 5 %	160,06	115,44	70,71	42,87
T-HCl 10 %	159,05	115,51	78,06	47,33
T-HCl 15 %	159,54	115,83	77,88	47,23
T-HCl 25 %	159,93	116,13	83,43	50,58

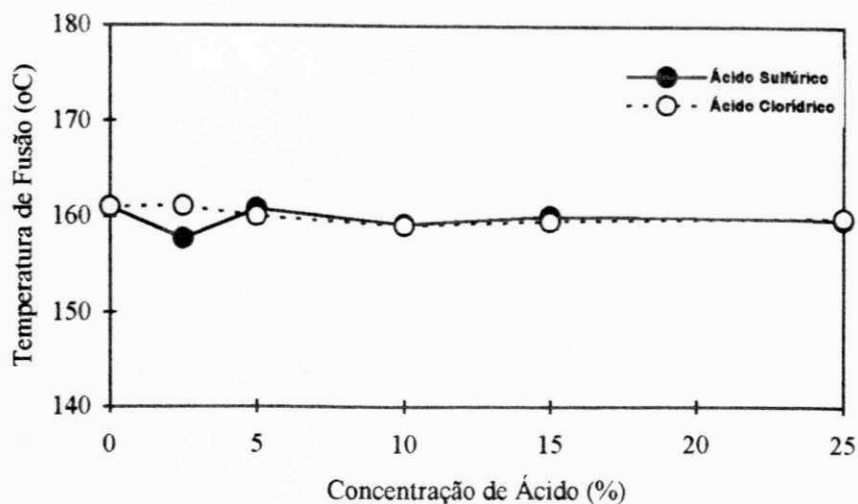


Figura 18 - Temperatura de fusão dos compostos de polipropileno com 10% em peso de argila esmectítica tratada com os ácidos sulfúrico e clorídrico de diferentes concentrações

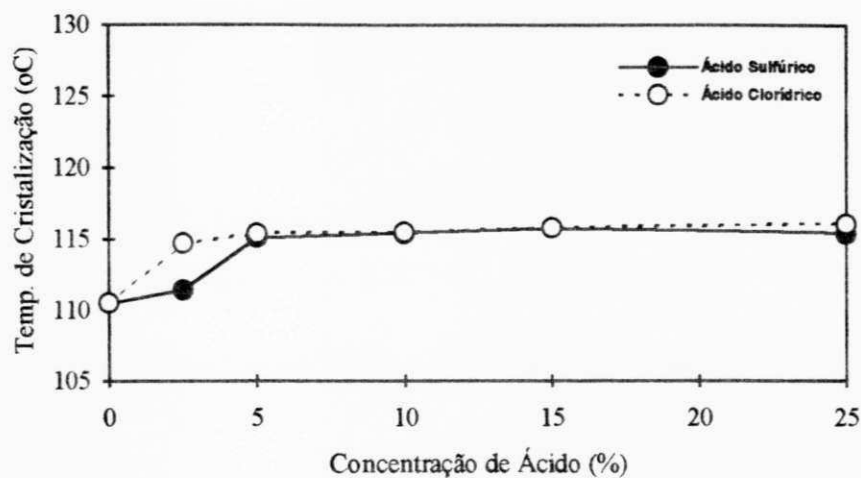


Figura 19 - Temperatura de cristalização dos compostos de polipropileno com 10% em peso de argila esmectítica tratada com os ácidos sulfúrico e clorídrico de diferentes concentrações

Os valores do grau de cristalinidade para os compostos de polipropileno com 10 % em peso de argila esmectítica tratada, estão mostrados na Tabela 8 e Figura 20. Observa-se que o tratamento ácido provoca uma diminuição do grau de cristalinidade. Isto pode ser atribuído ao aumento do número de centros de nucleação,

como já descrito anteriormente, o que provoca uma diminuição no tamanho dos cristais e, conseqüentemente, na perfeição dos mesmos, uma vez que um número maior de zonas cristalinas seriam nucleados, havendo, portanto, maior número de impedimentos ao seu crescimento, resultando eventualmente num decréscimo do grau de cristalinidade. Isto foi também observado por KHUNOVÁ et al. (1988), em um estudo sobre a influência de cargas na estrutura do polipropileno. Observa-se também, que para a argila esmectítica tratada com ácido clorídrico os valores do grau de cristalinidade diminuem para concentrações de ácido em torno de até 15 % e, voltam a aumentar para concentrações superiores. Isto pode ser explicado pela tendência de aglomeração das partículas de bentonita com a severidade do ataque ácido. Aglomerados funcionam como partículas de grandes tamanhos, levando, conseqüentemente, a formação de um menor número de centros de nucleação e, portanto, a formação de cristais maiores e mais perfeitos.

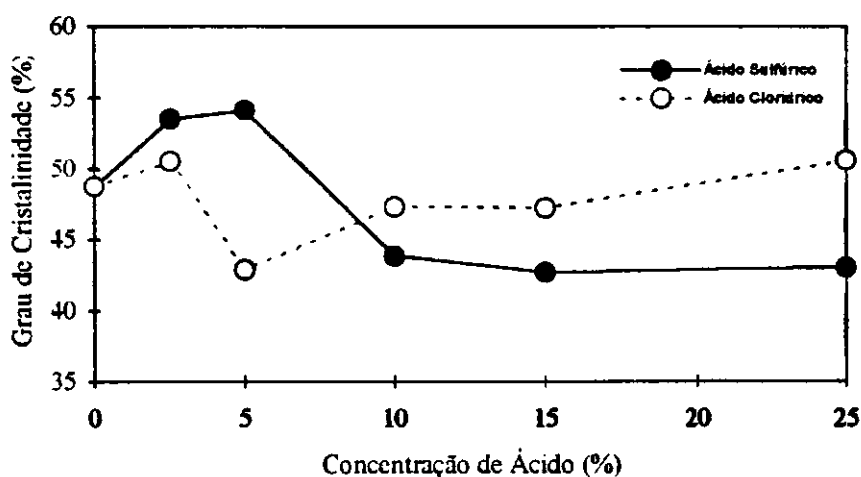


Figura 20 - Grau de cristalinidade dos compósitos de polipropileno com 10% em peso de argila esmectítica tratada com os ácidos sulfúrico e clorídrico de diferentes concentrações

Com base nos resultados apresentados, fica evidenciado que o tratamento ácido na argila esmectítica tem um efeito significativo nas propriedades do polipropileno.

Todas as propriedades mecânicas em estudo apresentaram melhores resultados para os compósitos com carga tratada com os ácidos de concentração 2,5 e 5 %. Entretanto, melhor relação propriedade/vida útil dos artigos em plástico pode ser obtida para os compósitos com carga tratada com o ácido clorídrico de concentração 10 %, pois neste caso, há uma eliminação considerável dos óxidos de ferro, alumínio e magnésio da estrutura da argila sem perdas significativas das propriedades mecânicas e térmicas dos materiais. Isto é uma grande vantagem para os artigos em plástico, pois além de favorecer a obtenção de artefatos mais claros contribui para uma maior vida útil dos mesmos.

5. CONCLUSÕES

A argila esmectítica é uma das cargas minerais de maior abundância na região Nordeste, especificamente no estado da Paraíba (distrito de Boa Vista, município de Campina Grande) e mais importante, de custo mais baixo (R\$ 70/tonelada) em comparação as outras cargas regionais, como por exemplo, atapulgita (R\$ 300/tonelada) e caulim (R\$ 250/tonelada). Com base nisto, avaliou-se neste trabalho as potencialidades desta argila como carga para o polipropileno. Os resultados obtidos neste estudo levaram às seguintes conclusões:

- a argila esmectítica natural não atua como carga reforçante para o polipropileno. Este efeito foi verificado através da resistência mecânica do material;

- a argila esmectítica natural atua como agente de nucleação para a cristalização do polipropileno em todos os teores de carga estudados. Isto foi verificado pelo aumento da temperatura de cristalização do polímero;

- a argila em estudo pode ser utilizada como carga potencial para compósitos à base de polipropileno, desde que incorporada ao polímero em teores de 10% em peso, embora não sejam verificadas perdas significativas nas propriedades estudadas para teores de carga até 20 % em peso;

- o tratamento da argila com os ácidos sulfúrico e clorídrico promoveu a eliminação dos óxidos de ferro, alumínio e magnésio da estrutura da argila. Esta eliminação aumentou com a intensidade do ataque ácido (ácidos de maior concentração) e foi mais pronunciada para a carga tratada com o ácido clorídrico;

- o tratamento da argila com os ácidos sulfúrico e clorídrico proporcionou um aumento da área específica da argila, que também aumentou em função da

concentração dos ácidos. Os maiores valores desta propriedade foram obtidos para a carga tratada com o ácido clorídrico;

- o aumento da área superficial da argila com o tratamento ácido não proporcionou aumento na interação polímero-carga devido, provavelmente, a tendência que as partículas da argila esmectítica têm de se aglomerar por serem de tamanhos muito pequenos (provavelmente inferiores a $1\mu\text{m}$);

- as propriedades mecânicas dos compósitos de PP/10% de argila esmectítica diminuíram com o tratamento ácido na carga, sendo esta diminuição mais pronunciada à medida que se aumenta a concentração dos ácidos. As propriedades apresentadas pelos compósitos com carga tratada com os ácidos sulfúrico e clorídrico mantiveram-se em níveis muito próximos;

- o tratamento da argila esmectítica com os ácidos sulfúrico e clorídrico intensificou o efeito nucleante desta carga para a cristalização do polipropileno, estando este aumento no mesmo nível para os dois ácidos e sendo mais pronunciado para concentrações dos ácidos em torno de 5 %. Concentrações acima deste valor não apresentaram efeitos significativos nesta propriedade;

- os compósitos de polipropileno com 10 % em peso de argila esmectítica tratada com ácido clorídrico de concentração 10 % apresentaram melhor relação custo/benefício, pois neste caso, houve uma eliminação considerável de ferro, alumínio e magnésio da estrutura da argila sem perdas significativas das propriedades mecânicas e térmicas do material;

- a eliminação de ferro, alumínio e magnésio da estrutura da argila esmectítica é uma grande vantagem para os artigos em plástico, pois além de favorecer a obtenção de artefatos mais claros contribui para uma maior vida útil destes materiais.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS POSTERIORES

- Fazer um estudo comparativo dos compósitos de polipropileno/argila esmectítica com sistemas utilizando carbonato de cálcio e caulim.

- Avaliar o efeito nucleante da argila esmectítica para o polipropileno (teores de 0 a 5% em peso da carga).

- Estudar as propriedades dos compósitos de polipropileno/argila esmectítica moldados por extrusão e injeção.

- Fazer um estudo de envelhecimento nos compósitos de polipropileno/argila esmectítica natural e tratada com ácido clorídrico de diferentes concentrações.

- Fazer uma avaliação mais completa do efeito do tratamento ácido na carga através de análise térmica diferencial (ATD), termogravimetria (ATG) e microscopia eletrônica de varredura (SEM).

- Estudar outras propriedades mecânicas dos compósitos de polipropileno/argila esmectítica tais como, módulo de flexão e resistência ao impacto, além de propriedades termodinâmicas como temperatura de distorção térmica (HDT) e temperatura de amolecimento Vicat.

- Realizar um estudo da microestrutura dos compósitos polipropileno/argila esmectítica natural e tratada.

- Variar as condições de resfriamento após a moldagem por compressão para verificar a influência no grau de cristalinidade.

- Avaliar as propriedades elétricas dos compósitos em estudo.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACOSTA, J. L., MORALES, E., OJEDA, M. C. & LINARES, A. The effect of interfacial adhesion and morphology on the mechanical properties of polypropylene composites containing different acid surface treated sepiolites. *Journal of Materials Science*. Vol.21, p.725-728, 1986a.

_____. Morphological, structural, and interfacial changes produced in composites on the basis of polypropylene and surface-treated sepiolite with organic acids. II. Thermal properties. *Journal of Applied Polymer Science*. Vol.31, p.1869- 1878, 1986b.

_____. Morphological, structural, and interfacial changes produced in composites on the basis of polypropylene and surface-treated sepiolite with organic acids I. Surface treatment characterization of the sepiolites. *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 31, p.2351-2359, 1986.

_____. Morphological, structural, and inteial changes produced in composites on the basis of polypropylene and surface- treated sepiolite with organic acids. III. Isothermal and nonisothermal cristallization. *Journal of Applied Science*. Vol.32, p.4119-4126, 1986c.

AGNELLI, J. A. M., SOUSA, J. A., CANEVAROLO Jr., S. V. Noções sobre degradação e estabilização de polímeros. *Boletim da ABpol*. p.24-30, Maio, 1991.

AHMED, S. & JONES, F. R. A review of particulate reinforcement theories for polymer composites. *Journal of Materials Science*, n.25, p.4933-4942, 1990.

ALVAREZ, T.F. & CHESA, A. H. Accion del acido sobre los minerales de la arcilla I. Cambios en la composicion quimica y en la capacidad de cambio ionico. *Anales de Edafologia y Agrobiologia*. Tomo XXI. n.3. Madrid, 1962.

_____, VICENTE, J.G. & CHESA, A. H. Accion del acido clorhidrico sobre los minerales de la arcilla. III. Cambios estruturais. *Anales de Edafologia y Agrobiologia*. TomoXXII, ns.3-4, Madrid, 1963a.

- _____, PASCUAL, A. J. J & CHESA, A. H. Accion del acido clorhidrico sobre los minerales de la arcilla. III. Cambios morfologicos. Anales de Edafologia y Agrobiologia. Tomo XXII, ns. 5-6, Madrid, 1963b.
- BENACHOUR, D.; ACHACKI, F. & CHOULI, B. Proceedings of SPE. "Impact-strenght, hardness and tensile properties of low density polyethylene - polypropylene blends", 1990
- BISSAAD, D. E. & BENISKA, J. Polymer- filler interaction in polypropylene composites. International Polymer Science and Tecnology. Vol.16, n.11, p.70-72, 1989.
- BIGG, D.M. Rheological Behaviour of highly filled polymer melts. Polym. Engn. Sci, n. 23, p. 206 - 210, 1983.
- BRITO, L.P., Caracterização de Pós através de Área Específica - Aplicação a solos lateríticos da região Nordeste do Brasil. Campina Grande, UFPB, 1984. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química).
- BLAINE, R. L. A simplified air permeability fineness apparatus, ASTM, Boletin, 1943.
- BRUNAUER, S., EMMET, P. H. & TELLER, R. Asorption of gases in multimolecular layers. J. Am. Chem. Soc. , 60 (309), 1938.
- BURDITT, N. Overview of "functional" fillers in plastics. Mineral Fillers in Polymers. p.237-251, 1991.
- CASTELLANOS, O. L. Materials compuestos termoplasticos matrices, particulas y fibras cortas 4-9, 1991.
- CHAVES, T. R. Estudo de esmectítica sódica para uso em coagulação e floculação no tratamento de águas residuárias. Natal, UFRN, 1991. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química).
- CHEN, H. R. & YANG, Q. S. J. Theor. Appl. Mech., 4, 53, 1990. In: CHEN, H. R. , SU, X. F. & Williams, F.W. Effect of imperfect interphase on overall average mechanical properties and local stress fields of multiphase composite materials. Composites, vol.26, p.347-353, 1995.

- CHEN, H. R., SU, X. F. & Williams, F.W. Effect of imperfect interphase on overall average mechanical properties and local stress fields of multiphase composite materials. *Composites*, vol.26, p.347-353, 1995.
- DEANIN, R. D. History of engineering thermoplastics. *J. Macromol. Sci.-chem.*, vol.6, p.1201-1209, 1981.
- DECKER, M. Market developments in filler minerals for plastics in Western Europe. *Minerals in Polymers*. p.32-36, 1991.
- DELPHIN, J. Fillers for the improvement of the physico-chemical properties of plastics. *Minerals Fillers in Polymers*. p.29-31, 1991.
- DENAULT, J. & VU-KMANH. Role of morphology and coupling agent in fracture performance of glass-filled polypropylene. *Polymer Composites*, vol.9, 1988.
- DOAK, K. W., JAMES, D. E., BEACH, D. J., KISSIN, Y. V. Ethylene polymers, em Mark, H. F.; BIKALES, N. M.; OVERBERGER, C. G.; MENGES, G. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, John Wiley, New York, vol.6, p.386-490, 1986.
- ESCARD, J., MERING, J. & MUE, I. PERRIN-BONNET, J. *Chim. Phys.*, vol.47, n.234, 1950. In: ALVAREZ, T.F. & CHESA, A. H. Accion del acido sobre los minerales de la arcilla I. Cambios en la composicion quimica y en la capacidad de cambio ionico. *Anales de Edafologia y Agrobiologia*. Tomo XXI. n.3. Madrid, 1962.
- FAULKNER, D. L. & SCHMIDT, L. R. Glass bead-filled polypropylene. Part I. Rheological and mechanical properties. *Polymer Engineering and Science*. vol.17, n.9, 1977.
- FELDMAN, D. Some consideration on thermosetting polymer as matrices for composites. *Prog. Polym. Sci*, n.15, p.603-628, 1990.
- FERRARO JR., D. PP quer exorcizar o perigo da superoferta. *Revista de Plásticos Modernos*. p.8-12, 1990.
- FERREIRA, C. H., CHEN, T. J., SOUSA SANTOS, P. Correlações lineares entre áreas específicas de caulins determinadas por diversos métodos- Aplicação a alguns do nordeste brasileiro (Estados da Paraíba e Rio Grande do Norte). *Cerâmica*, 18 (71), p.333- 345, 1972.

- FERRIGNO, T.H. A New role for fillers. *Plast. Engn.*, p. 29 - 31, 1978.
- FREIRE, E. Caracterização e análise estrutural de polipropileno reforçado com fibra de vidro através de elementos finitos. Rio de Janeiro, IMA-UFRJ, 1992. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)
- GACHTER, R. & MULLER. *Plastics Additives Handbook*. Hanser Publishers, Munich, 1985.
- HAGE JR., E. *Compósitos e blendas poliméricas*. Campinas, 1989 (apostila)
- _____, GHIDELLI, L. C., D'AMICO, P. Influência da nucleação heterogênea na cristalização de polipropileno isotático. *Anais do 8º CBCIMAT, UNICAMP, Campinas, São Paulo*, p. 392-395, 1988.
- HARDY, J. The influence of mineral fillers a the processing and Mechanical properties of polypropylene. Ph.D. , Thesis, Cranfield Institute of Technology, England, 1983.
- HULL, D. *An Introduction to composites materials*. Cambridge University Press, New York, 1981.
- IL'CHEV, I. E., BUKHANOVA, T. G. & MUKHACHEVA, V. D. Hydrophificity of mineral fillers. *International Polymer Science and Tecnology*, vol.18, n.11,1991.
- JIAN, S., GENDING, Ji & YUANFU, H. A new method for surface modification of wolastonite. *Journal of Materials Science Letters*, vol. 11, p.409-410, 1992.
- JIANGQING, P.; HONGMEI, X.; JUYING, Q.; JINFEN; C. & ZHENMIN, M. Study of CaCO₃ Filler Polypropylene Composite with long use Life time. *Polymer Degradation and Stability*, 33, p. 67 - 75, 1991.
- JJEBERMAN, R. B. & BARBE, P. C. Polypropylene polymers, em Mark, H. F. ; OVERBERGER, C. G. & MENGES, G. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, John Wiley, New York, vol.13, p.465-531, 1985.
- KOEKOTT, O. Natural and artificial wethering of polymers. *Polymer degradation and Estability*, 25, p. 181-208, 1985.
- KHUNOVÁ, V. ; SMATKO, V.; HUDEC, I. & BENISKA, J. Influence of filler on the polypropylene structure. *Progr. Colloid. Polym. Sci.* , n.78, p.188-191, 1988.

- LAGUNA, O., VIGO, J. P. & COLLAR, E. P. Influencia del porcentaje de carga y de la forma y tamaño de partícula, sobre las propiedades de materiales compuestos de pp e talcos. *Revista de Plásticos Modernos*, n.325, p.43-56, 1987.
- LARANJEIRA, E. Avaliação dos efeitos do agente de acoplamento (Titanato) no sistema polipropileno / atapulgita. Campina Grande, UFPB, 1992. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)
- LEE, B. The relationships between mixing and properties of filled polymers and forms. *Polymer Composites*, n. 6, p. 115 - 122, 1985.
- LINARES, A. & ACOSTA, J. L. Influencia de compuestos organominerales en las propiedades químicas, tecnológicas y reológicas de composites. IV. Obtenção y caracterização de sepiolitas organofilizadas com diferentes aldeídos y ácidos. *Revista Plásticos Modernos*, n.325, p.43-56, 1983.
- MACHION, P. & SIMIELLI, E. Informações gerais sobre polipropileno. Apostila Interna da Polibrasil S.A., 1980.
- MAITI, S. N. & LOPEZ, B. H. Tensile properties of polypropylene / kaolin composites. *Journal of Applied Polymer Science*, vol.44, p.353-360, 1992.
- MIKATA, Y. & TAYA, M. J. *Compos. Mater*, vol.19, 554, 1985. In: CHEN, H. R. , SU, X. F. & Williams, F.W. Effect of imperfect interphase on overall average mechanical properties and local stress fields of multiphase composite materials. *Composites*, vol.26, p.347-353, 1995.
- _____. *Appl. Compos. Sci. Technol.*, vol. 38, 247, 1986. In: CHEN, H. R. , SU, X. F. & Williams, F.W. Effect of imperfect interphase on overall average mechanical properties and local stress fields of multiphase composite materials. *Composites*, vol.26, p.347-353, 1995.
- MANRICH, S. Efeito da terra diatomácea nas propriedades de polietileno de baixa densidade. *Anais do 5º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais*, Porto Alegre, p.633-639, 1982.
- _____. ROSALINI, A. & PEREIRA, W. Comportamento físico de compósitos poliméricos polipropileno / escamas de vidro. *Anais do 8º Congresso Brasileiro de Engenharia dos Materiais*. Campinas, p.475-478, 1988.

- MANSON, J. A. Interfacial effects in composites. *Pure and Applied Chemistry*, vol.57, p.1667-1678, 1985.
- MIJOVIC, J. Thermoplastic matrices for advanced composites. *Polymers News*, vol.14, p. 177-186, 1989.
- MITSUICHI, M., KODAMA, S. & KAWASAKI, H. Mechanical properties of polypropylene filled with calcium carbonate. *Polymer Engineering and Science*, vol.25, n.17, p.1069-1073, 1985.
- MORALES, E. & WHITE, J. R. Injection-moulded sepiolite filled polypropylene mechanical properties and dimensional stability. *Journal of Materials Science*, n.23, p.4225-4533, 1988.
- _____, LINARES, A. & ACOSTA, J. L. Dynamic mechanical analysis of polypropylene composites based surface-treated sepiolite. *Polymer Engineering and Science*, vol.32, n.12, 1992.
- MUSHACK, R., LÜTTCH, R. & BACHMANN. White fillers in polymers. *Mineral fillers in Polymers*, p.32-36, 1991.
- NEWMANN, E. "Termoplásticos reforzados". *Revista Plástico Moderno*, vol 34, n 103-104, 1977
- NUNES, R. C. Celulose regenerada em compósitos poliméricos. Tese de Doutorado, IMA/UFRJ, Rio de Janeiro, 1989.
- ODIAN, G. G. Principles of polymerization. John Wiley & Sons, New York, 1981.
- OGORKIEWICZ, R. M. Engineering properties of thermoplastics. Wiley-Interscience, London, p.12-69, 1970.
- PAGANO, N. J. & TANDON, G. P. *Compos. Sci. Technol.*, vol.31, 273, 1988. In: CHEN, H. R. , SU, X. F. & Williams, F.W. Effect of imperfect interphase on overall average mechanical properties and local stress fields of multiphase composite materials. *Composites*, vol.26, p.347-353, 1995.
- PINHÃO, C. M. A. M., PEITER, C. C. & NETO, H. L. Compósito de matriz polimérica: Panorama e perspectivas no Brasil. II Simpósio Latino-americano de Polímeros. México, p.1190-1194, 1990.

- PINTO, M. R. O. Compósitos polipropileno/mica. Efeito da granulometria no tratamento de acoplagem na carga. Campina Grande, UFPB, 1994. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química).
- QIU, Y. P. & WENG, G. J. J. Appl. Mech., vol.58, 388, 1991. In: CHEN, H. R. , SU, X. F. & Williams, F.W. Effect of imperfect interphase on overall average mechanical properties and local stress fields of multiphase composite materials. Composites, vol.26, p.347-353, 1995.
- REEVES, J. H. Why fill and reinforce polypropylene ?. Polym. Age. , vol.231, p.232-234, 1975.
- RIDGEM, P. J. The specific surface of powders. - A modification of the air permeability method of routine testing. Journal of the Society of Chemical Industry, 1943.
- RÖSCH, J. & MÜLHAUPT, R. Deformation behavior of polypropylene / polyamide blends. Journal of Applied Polymer Science, vol.56, p.1607-1613, 1995.
- RUDIN, A. The elements of polymer science and engineering. Academic Press, INC. Orlando, 1992.
- RYBNIKAR, F. Interactions in the system isotatic polypropylene / calcite. Journal of Applied Polymer Science, vol.42, p.2727-2737, 1991.
- RABELLO, M. Comportamento físico de compósitos de polipropileno/atapulgita. Um estudo comparativo. Campina Grande, UFPB, 1989. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química).
- SCALES, R. E. PP homopolymer. Modern Plastics Encyclopedia Issue, p.98-102, 1990.
- SCHODENBUG, G.E. A study of the ultra-violet degradation embrittlement of polypropylene polymer. Drukkdlekief Luma Negre. bv, 1988.
- SHEN, J., JI, G., HU, B. & HUANG, Y. Effect of filler size and surface treatment on impact and rheological properties of wollastonite-polypropylene composite. Journal of Materials Science Letters, n.12, p.1344-1345, 1993.

- SILVA, M. A. Caracterização de compósitos de polietileno de baixa densidade / atapulgita e avaliação dos efeitos do tratamento ácido da carga sobre as propriedades do compósito. Campina Grande, UFPb, 1992. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)
- SOUSA SANTOS, P. Ciências e tecnologia das argilas. 2.ed. rev. ampl. São Paulo: Edgard Blücher LTDA, 1992, vol.1.
- SOUSA SANTOS, P. Ciências e tecnologia das argilas. 2.ed. rev. ampl. São Paulo: Edgard Blücher LTDA, 1992, vol.2.
- _____. Estudo tecnológico de argilas montmoriloníticas do distrito de Boa Vista, Município de Campina Grande, Paraíba. Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S/A. n.862, 1976.
- TARANCO, J., LAGUNA, O., ARTIAGA, R. P., COLLAR, E. P. & MARTINEZ, J.M.G. Modificación superficial de talco com n-butilamina para su utilizacion como refuerzo de polipropileno. Revista de Plásticos Modernos, n.448, p.415-424, 1993.
- TECHNER, S. J. Chim. Physc., vol. 47, n.244, 1950. In: ALVAREZ, T.F. & CHESA, A. H. Accion del acido sobre los minerales de la arcilla I. Cambios en la composicion quimica y en la capacidad de cambio ionico. Anales de Edafologia y Agrobiologia. Tomo XXI. n.3. Madrid, 1962.
- TROTIGNON, J. P. Mechanical reinforcing mineral fillers in polymers. Anais do 1º Congresso Brasileiro de Polímeros, São Paulo, p.391-398, 1991.
- _____, DEMDOUM, L. & VERDU, J. Effect of mineral fillers in low concentration on the mechanical properties of polymeric materials. Part 2. Fatigue of polypropylene kinetic aspects. Composites, vol.23, n.5, p.319-325, 1992.
- XAVIER, S. F., SCHULTZ, J. M. & FRIEDRICH, K. Fracture propagation in particulate filled polypropylene composites. Part I. Influence of Filler nature. Journal of Materials Science, n.25, p.2411-2420, 1990.
- ZANDONADI, A.R., Estudo Tecnológico de argilas montmoriloníticas brasileiras. Tese (Doutorado, Instituto de Química da USP, São Paulo, 1982)
- WORTHY, W. Wide variety of applications spark polymer composites growth. Chem. & Eng. News, p.7-13, 1987.