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

CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE/
ATAPULGITA E AVALIAÇÃO DOS EFEITOS DO TRATAMENTO ÁCIDO DA CARGA
SOBRE AS PROPRIEDADES DO COMPÓSITO

MARISTELA ALVES DA SILVA

CAMPINA GRANDE - PARAÍBA

DEZEMBRO - 1992



S586c Silva, Maristela Alves da.
Caracterização de compósitos de polietileno de baixa densidade / atapulgita e avaliação dos efeitos do tratamento ácido da carga sobre as propriedades do compósito / Maristela Alves da Silva. - Campina Grande, 1992.
66 f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 1992.
"Orientação : Profa. Laura Kecker de Carvalho, Prof. Estevão Freire".
Referências.

1. Polietileno - Compósitos. 2. Compósitos Poliméricos. 3. Dissertação - Engenharia Química. I. Carvalho, Laura Hecker de. II. Freire, Estevão. III. Universidade Federal da Paraíba - Campina Grande (PB). IV. Título
CDU 678.742.2(043)

CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE/
ATAPULGITA E AVALIAÇÃO DOS EFEITOS DO TRATAMENTO ÁCIDO DA CARGA
SOBRE AS PROPRIEDADES DO COMPÓSITO.

MARISTELA ALVES DA SILVA

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 17/12/92


LAURA HECKER DE CARVALHO

Orientadora



ESTEVÃO FREIRE

Co - Orientador



KEPLER BORGES FRANÇA

Componente da Banca


RAMDAYAL SWARNAKAR

Componente da Banca


RÔMULO FEITOSA NAVARRO

Componente da Banca

CAMPINA GRANDE - PARAÍBA

DEZEMBRO - 1992

MARISTELA ALVES DA SILVA

CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS DE POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE/
ATAPULGITA E AVALIAÇÃO DOS EFEITOS DO TRATAMENTO ÁCIDO DA CARGA
SOBRE AS PROPRIEDADES DO COMPÓSITO

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 DOS MATERIAIS NÃO METÁLICOS

PROFESSORA ORIENTADORA : LAURA HECKER DE CARVALHO

CO - ORIENTADOR: ESTEVÃO FREIRE

CAMPINA GRANDE - PARAÍBA

DEZEMBRO - 1992

DEDICATÓRIA

Aos meus pais:
José Raimundo e Lindinalva
A todos os meus irmãos

AGRADECIMENTOS

- A Deus, por permitir que mais uma etapa fosse vencida.
- A Orientadora, Prof^a **Laura Hecker de Carvalho**, pelo acompanhamento durante a execução do trabalho experimental e pela oportunidade para realização deste trabalho.
- Ao Co-Orientador, Prof^o **Estevão Freire**, pela cooperação no desenvolvimento e revisão final do texto.
- A Coordenação de Pós-graduação em Engenharia Química, na pessoa do professor **Kepler Borges França**, pelas palavras de incentivo que certamente contribuíram para a finalização deste trabalho.
- Ao Prof^o **Heber Carlos Ferreira**, pela realização da análise térmica diferencial e pelas valiosas sugestões durante as atividades de laboratório desenvolvidas.
- As secretárias da Coordenação de Pós-graduação em Engenharia Química, **Maria José Bezerra Cavalcanti**, pela dedicação e incentivo, e **Maricé Pereira da Silva**, pela cooperação.
- Ao Eng^o **Nagel Alves Costa**, pela colaboração no trabalho de digitação.
- Aos professores e colegas do curso de Pós-graduação em Engenharia Química, pela oportunidade de convivência, cooperação e experiência adquirida.
- A Química Industrial, **Crislene Rodrigues da Silva** e a Eng^a Civil **Solange Maria da Rocha Patrício**, pela realização do ensaio de área específica.
- A UBM - União Brasileira de Mineração S/A, pela concessão da atapulgita e carbonato de cálcio..

- A Empresa **Cande S/A**, pela concessão do talco e por facilitar acesso à máquina de impacto.

- Ao **Pro-Curt**, por facilitar acesso à máquina de tração.

- Ao Laboratório de Análises Mineraias, na pessoa do Engº **Antônio Tomás dos Santos**, pela realização da análise química.

- Ao Profº **Ramdayal Swarnakar**, pela realização da análise termogravimétrica e colaboração em alguns resultados experimentais.

- A Industria **Polibrasil S/A**, na pessoa do Engº **Raul San Martin Rivadulla**, pela realização da análise por DSC.

- A **PUC/RJ**, na pessoa do Profº **José Roberto M. D' Almeida**, pela realização das análises de microscopia eletrônica e difração de raios-X.

RESUMO

As propriedades mecânicas dos compósitos de polietileno de baixa densidade com diferentes cargas, convencionais (talco e carbonato de cálcio) e não convencionais (atapulgita tratada com ácidos minerais e não tratada), foram estudadas. As propriedades avaliadas foram a resistência à tração, o módulo de flexão e a resistência ao impacto. Foram estudadas também a dureza e o grau de cristalinidade do polímero e seus compósitos. Os resultados experimentais mostraram que a atapulgita, devido à sua constituição fibrosa, atuou como carga reforçante para o polietileno, o que foi comprovado pelo aumento na resistência à tração dos compósito com até 30%, em peso, de carga incorporada. Comparações feitas com compósitos de polietileno de baixa densidade, utilizando cargas como talco e carbonato de cálcio, classificadas como inertes, mostraram que apenas a dureza e a resistência ao impacto apresentaram um aumento, sendo que o compósito que apresentou maior energia absorvida no teste de impacto foi o de 20%, em peso, de carga (talco) incorporada. Estudou-se o efeito de tratamentos da atapulgita com os ácidos clorídrico e nítrico, e comprovou-se, após o tratamento, uma maior porosidade da carga e um aumento da resistência mecânica do compósito, atribuído ao fenômeno do "acoplamento mecânico" e maior adsorção física da carga ao polímero. O tratamento com ácido nítrico foi o que promoveu uma maior resistência mecânica aos compósitos, e o efeito da adição de cargas no polietileno mostrou que apenas para 10%, em peso, de carga incorporada houve aumento no grau de cristalinidade e que, para as demais percentagens (20 a 40%, em peso), as cargas agiram como inibidoras de cristalização.

SIMBOLOGIA

σ_f = Resistência à tração da fibra

E_f = Módulo de elasticidade

E_m = Módulo de elasticidade da matriz

σ_c = Resistência à tração do compósito

G_m = Cisalhamento da matriz

r_f / r_1 = Distância entre as fibras

L_t = Comprimento crítico

τ = tensão

ε_c = Deformação do compósito

PEBD = Polietileno de baixa densidade

PP = Polipropileno

D = Densidade

P_1 = Peso do picnômetro vazio

P_2 = Peso do picnômetro + amostra

P_3 = Peso do conjunto (Picnômetro + amostra) + querosene

P_4 = Peso do picnômetro + querosene

$d_{\text{querosene}}$ = Densidade do querosene (0,78 g/cm³)

ABNT = Associação brasileira de normas técnicas

ATG = Análise térmica gravimétrica

ATD = Análise térmica diferencial

T_v = Temperatura de amolecimento (Vicat)

DSC = Calorimetria diferencial de varredura

g_c = grau de cristalinidade

ΔH_{fam} = Entalpia de fusão da amostra

$\Delta H_{100\%}$ = Entalpia de fusão do PEBD puro.

ÍNDICE

1	- INTRODUÇÃO	1
2	- FUNDAMENTOS TEÓRICOS	3
2.1	- Compósitos	3
2.2	- Propriedades dos compósitos	4
2.3	- Polietileno	6
2.3.1	- Polietileno de baixa densidade	7
2.3.2	- Polietileno linear de baixa densidade	7
2.3.3	- Polietileno de alta densidade	7
2.4	- Cargas	9
2.4.1	- Carga utilizada - atapulgita	10
2.5	- Região interfacial	11
2.5.1	- Aspectos práticos da interface	14
2.6	- Mecanismo de transferência de tensões	15
2.7	- Ensaio mecânico	17
2.7.1	- Resistência a tração	17
2.7.2	- Módulo de elasticidade	18
2.7.3	- Resistência ao impacto	18
2.7.4	- Dureza	19
3	- REVISÃO DA LITERATURA	20
4	- MATERIAIS E MÉTODOS	30
4.1	- Equipamentos utilizados	30
4.2	- Produtos químicos utilizados	30
4.3	- Métodos experimentais	31
4.3.1	- Preparação das soluções (HCl e HNO ₃)	31
4.3.2	- Tratamento da atapulgita	31
4.3.3	- Caracterização da atapulgita	34
4.3.3.1	- Determinação da massa específica	34
4.3.3.2	- Determinação da área específica	34
4.3.3.3	- Análise química	35

4.3.3.4	- Análise térmica diferencial (ATD)	35
4.3.3.5	- Análise termogravimétrica(ATG)	35
4.3.4	- Preparação e moldagem dos compósitos	36
4.3.5	- Caracterização dos compósitos	37
4.3.5.1	- Caracterização mecânica	37
4.3.5.2	- Caracterização física	38
4.3.5.3	- Caracterização térmica	39
4.3.5.4	- Caracterização morfológica	40
5	- RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
5.1	- Caracterização da atapulgita	41
5.1.1	- Caracterização térmica	41
5.1.1.1	- Análise térmica diferencial	41
5.1.1.2	- Análise térmica gravimétrica	43
5.1.2	- Caracterização física	45
5.1.1.3	- Área específica	45
5.2	- Caracterização dos compósitos	46
5.2.1	- caracterização térmica	46
5.2.1.1	- Análise por (DSC)	46
5.2.1.1	- Temperatura de amolecimento (VICAT)	49
5.2.2	- Caracterização física	49
5.2.2.1	- Dureza	49
5.2.3	- Caracterização mecânica	50
5.2.3.1	- Ensaio de tração	51
5.2.3.1	- Ensaio de flexão	52
5.2.3.3	- Ensaio de impacto	53
5.2.4	- Caracterização morfológica	56
6	- Conclusões	58
7	- Sugestões	59
8	- Referências bibliográficas	60

Anexos

INTRODUÇÃO

1 - INTRODUÇÃO

É fato amplamente conhecido que a adição de cargas a polímeros altera de modo significativo suas propriedades, de modo que, nos últimos anos, os compósitos poliméricos tem sido estudados de maneira sistemática, para um melhor entendimento de suas propriedades térmicas, mecânicas e elétricas. Une-se a este fato o crescente avanço de utilização de materiais compósitos em estruturas de alto desempenho, nas quais se requer alta responsabilidade estrutural.

Compósitos são materiais multifásicos, heterogêneos, nos quais estão presentes um componente matricial - no caso, um polímero, e um componente estrutural - a carga. Os compósitos, bem como os polímeros chamados de engenharia, vêm desempenhando um importante papel na vida moderna, encontrando aplicações variadas na substituição de materiais de engenharia tradicionais como o vidro, a madeira e o couro (Theocaris, 1987; Rodrigues, 1984).

As propriedades dos compósitos são determinadas não só pelas propriedades dos componentes individuais, mas também pela geometria da carga, pela morfologia do sistema e pela natureza da interface. Dessa forma uma grande variação de propriedades morfológicas da interface pode ser obtida, causando profundas alterações nas propriedades finais dos compósitos (Acosta et.al., 1986).

Um importante parâmetro que pode afetar o comportamento mecânico é a adesão entre as fases. Para que as cargas tenham boa adesão à matriz é necessário, além da afinidade carga-matriz, que haja um molhamento eficiente destas pela matriz. Esta afinidade depende da forma geométrica das partículas, da porosidade e da natureza da carga (Manrich, 1984). Diferentes maneiras de se alterar a adesão interfacial tem sido utilizadas, como a ligação da carga ao polímero por meio de agentes de acoplamento, ou tratamento ácido da carga.

As cargas inorgânicas não tratadas superficialmente, geralmente dificultam o molhamento pelo polímero, impossibilitando a formação de uma interface forte. Por isso, muitas vezes são vistas como cargas inertes que reduzem drasticamente

a resistência do polímero puro quando incorporadas em teores elevados (Rabello, 1989).

O objetivo deste trabalho é dar continuidade à pesquisas sobre compósitos de matriz polimérica utilizando a atapulgita, um argilomineral fibroso, como reforço em estudos anteriores em que as propriedades mecânicas do sistema PP/atapulgita foram analisadas. No presente trabalho estudou-se as propriedades mecânicas de compósitos em que empregou-se o PEBD como matriz e a atapulgita como carga . A influência de dois tratamentos superficiais da carga, a) ácido clorídrico e b) ácido nítrico, nas propriedades finais dos compósitos também foram determinados e os resultados comparados com o sistema polietileno de baixa densidade com cargas convencionais (talco e carbonato de cálcio), bem como as propriedades da matriz pura.

2 - FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 - COMPÓSITOS

Existem inúmeras definições na literatura sobre o que seja um material compósito. Um compósito pode ser definido como qualquer substância que é feita por combinação física de dois ou mais materiais para produzir um sistema multifásico com propriedades diferentes dos iniciais, mas no qual os constituintes retêm suas identidades (Feldman, 1990). Um compósito polimérico é constituído por uma fase contínua, ou matriz, e uma fase dispersa, que pode ser de diferentes formatos geométricos: laminar, particulada ou fibrosa. Os componentes de um compósito não devem dissolver-se, ou fundir-se completamente uns com os outros (Castellanos, 1987). Sua caracterização, e sua interface, devem ser possíveis de se identificar por meios físicos. As propriedades do compósito não só dependem das propriedades de seus componentes, mas também das características da interface e da morfologia do sistema (Acosta et al., 1986a).

A função de cada componente de um compósito dependerá de suas características individuais. A matriz polimérica envolve as partículas das cargas, e tem como principais funções proteger a carga da ação corrosiva do ambiente externo, e ser suficientemente rígida para manter a estabilidade dimensional (Rabello, 1989).

O componente estrutural deve ter um alto ponto de fusão, baixa densidade específica, mínima solubilidade na matriz, alta estabilidade química, ausência de transformação de fase e não apresentar toxidez durante a fabricação e durante o uso (Rabello, 1989).

Um compósito dito avançado ou de alto desempenho é composto de uma matriz polimérica de alta resistência mecânica e térmica reforçada com fibras de alta resistência. Estas fibras são, em geral, vidro, carbono, aramida ou boro e são usualmente arrançadas em camadas formando uma estrutura extremamente rígida e forte. Dentre os fatores importantes que afetam as propriedades destes compósitos estão:

- a forma geométrica
- o diâmetro, que afeta a flexibilidade e deformação na ruptura

- a textura superficial, que afeta as propriedades da interface matriz-fibra e determina a capacidade da matriz transferir esforços mecânicos para as fibras, além do custo (Rosato, 1970).

A desvantagem de compósitos reforçados com fibras é que as fibras transmitem resistência unicamente na direção de seu eixo, enquanto a resistência é menor na direção perpendicular ao eixo, podendo, em alguns casos, causar a fragilização do material (Theocaris, 1987).

2.2 - PROPRIEDADES DOS COMPÓSITOS

As propriedades dos compósitos dependem basicamente dos seguintes fatores (Richardson; 1977 & Bader; 1977):

a) Propriedades dos componentes individuais - o reforço deve possuir alta resistência e dureza, e a matriz, que é o veículo de transferência de tensões para a fibra, deve possuir características adequadas ao seu uso final, assim como facilidade de processamento. As propriedades dos compósitos dependerão também se a matriz é termoplástica ou termorrígida, dúctil ou frágil;

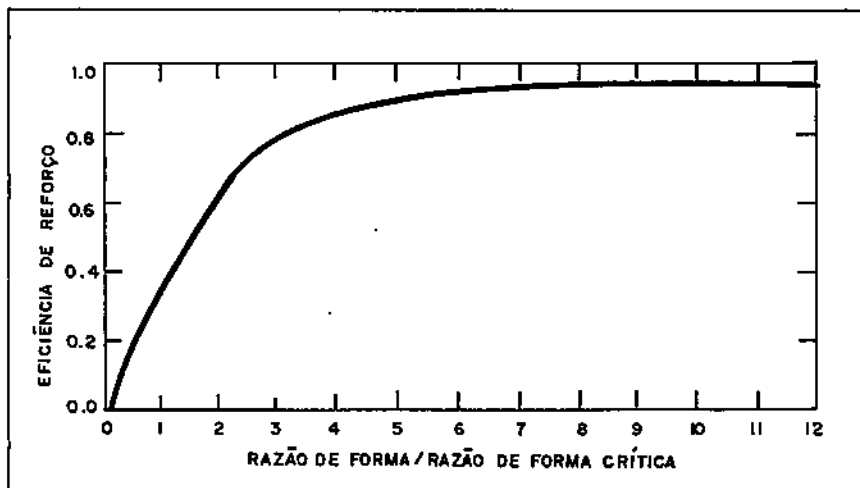
b) Grau de afinidade entre as fases - mesmo quando não há afinidade natural entre a matriz e o reforço, pode-se melhorar a adesão polímero - carga fazendo uso de agentes de acoplamento do tipo silano ou titanato. Estas substâncias usualmente tem uma dupla reatividade, contendo diferentes tipos de grupamento químicos em suas extremidades: uma extremidade inorgânica que possui afinidade com a carga, e outra orgânica que possui afinidade com o polímero, portanto, o agente de acoplamento funciona como uma ponte entre as superfícies da matriz polimérica e da carga (Han, 1981). Em termos gerais, um agente de acoplamento do tipo silano pode ser representado por $YRSiX_3$ no qual Y representa uma cadeia de radical organofuncional que está selecionada para reagir ou aderir a fase orgânica. O grupamento R representa radicais alquila, Si é o silício, e a unidade X são grupos hidrolisáveis, como cloro, alcoxi, ou grupos acetoxi, que melhoram a adesão para a fase inorgânica (partículas de carga). A modificação superficial da partícula da carga também afeta a reologia do polímero, através da influência na dispersão da partícula. Os agentes de acoplamento, muitas vezes melhoram a processabilidade do material polimérico

carregado, por exemplo, nas etapas de composição e moldagem por injeção (Boiara, 1977 & Han, 1978).

c) Razão de aspecto da carga (relação comprimento/diâmetro) - o melhoramento nas propriedades mecânicas de polímeros carregados com fibras é devido a capacidade da fibra resistir à tensões sofridas pelo compósito. Um tamanho de fibra mínimo é requerido para produzir transferência de tensões da matriz para o reforço. Dessa forma, a transferência de tensão ocorre unicamente se o comprimento da fibra excede um certo comprimento crítico, e por isso é comum estabelecer um parâmetro chamado razão de aspecto crítico para várias combinações polímero-fibra. Fibras que são menores do que a razão de forma crítica serão puxadas da matriz quando sob tensão. Métodos experimentais demonstraram que a fibra necessita ser no mínimo 10 vezes maior do que o comprimento crítico para que se consiga o máximo efeito reforçante, como mostra a Figura 1 (Bigg, 1985). As cargas particuladas possuem razão de aspecto igual a 1.

Figura 1

Eficiência do reforço em função da razão de aspecto da fibra.



d) Porosidade da carga - a porosidade da carga está relacionada com a adesão mecânica entre as fases, pois o polímero preenche os poros da carga provocando um melhor acoplamento mecânico.

e) Grau de homogeneização e mistura entre os componentes - uma boa dispersão das cargas na matriz é fundamental para que as propriedades do material se mantenham constantes. Caso não haja uma boa dispersão das cargas, estas gerarão aglomerados que causam concentrações excessivas de tensão, e irão causar fragilização do material. Para se obter uma boa dispersão, é necessário analisar os seguintes parâmetros: forma das partículas, tamanho das partículas, tendência a se agregar ou a interagir com o polímero, e molhabilidade da carga pela matriz. Algumas condições básicas devem ser alcançadas durante a etapa de mistura:

- o polímero deve envolver completamente todas as partículas de carga, sem a existência de aglomerados;
- as cargas devem estar uniformemente dispersa na matriz;
- a razão de aspecto das cargas não devem ser alteradas durante a etapa de mistura.

2.3 - POLIETILENO

O polietileno é um termoplástico cristalino resultante de polimerização através do mecanismo de radical livre de etileno ($\text{CH}_2 = \text{CH}_2$), sob alta pressão. O polímero resultante é uma mistura de macromoléculas com vários comprimentos de cadeia, com ramificação de comprimentos diferentes, e vários tipos de ramificação lateral. A presença dessas cadeias laterais limita a capacidade do polímero para cristalizar e eleva a densidade de 0.910 para 0.955 g/cc. O polietileno ramificado possui um valor de grau de cristalinidade que varia de 40 a 60% e uma temperatura de fusão (T_m) na faixa de 105 a 115 °C. Através da diminuição da temperatura de reação e do aumento da pressão, o índice de fluidez pode ser diminuído. A família do polietileno é composta pelos polietilenos de baixa, média e alta densidade. Pode-se dizer que as propriedades específicas de cada um dos tipos de polietileno são uma combinação de quatro características: densidade, peso molecular, distribuição de peso molecular, presença e quantidade de aditivos (Mills, 1990).

2.3.1 - Polietileno de baixa densidade

O polietileno de baixa densidade é um membro da família do polietileno que combina características tais como boa aparência superficial, inércia química, e facilidade de processamento, o que o torna um dos materiais mais usados nos vários setores da vida moderna. O polietileno de baixa densidade pode ser fabricado por dois processos: a) em reator tubular e b) em autoclave. Em ambos os processos, etileno de alta pureza é introduzido dentro de um reator a alta pressão e temperatura, com um iniciador que pode ser de oxigênio ou um peróxido orgânico, o produto assim gerado é bastante ramificado. Esta resina é feita através do equilíbrio e controle de três parâmetros: peso molecular, cristalinidade, e distribuição do peso molecular. O grau de cristalinidade do polietileno de baixa densidade é uma função da quantidade das ramificações presentes na cadeia principal. Neste tipo de polietileno a cristalinidade normalmente varia de 30 a 40% (Mills, 1990).

2.3.2 - Polietileno linear de baixa densidade

Este polímero difere estruturalmente do polietileno de baixa densidade devido a ausência de longas cadeias ramificadas. A linearidade da cadeia resulta dos diferentes processos de fabricação desses polietilenos. Quando o polietileno de baixa densidade é produzido sob baixas temperatura e pressão, o processo de copolimerização produz um polietileno de baixa densidade linear que tem uma estreita distribuição de peso molecular em relação ao polietileno de baixa densidade convencional, o que juntamente com a estrutura linear, produz propriedades reológicas significativamente diferentes. Encontra aplicações em todas as áreas onde atua o polietileno de baixa densidade (Mills, 1990).

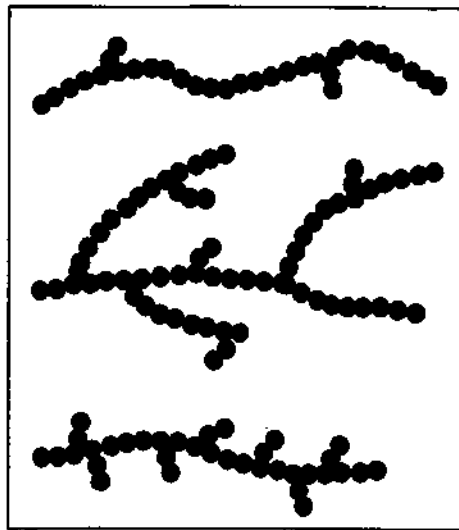
2.3.3- Polietileno de alta densidade

É altamente cristalino, não polar, com a aparência branco leitosa, possuindo excelente resistência química. Este polímero não absorve umidade e possui boas propriedades elétricas, especialmente dielétrica.

A Figura 2 a seguir, mostra a estrutura dos três tipos de polietileno a) PEAD, b)PEBD e c) PELBD.

Figura 2

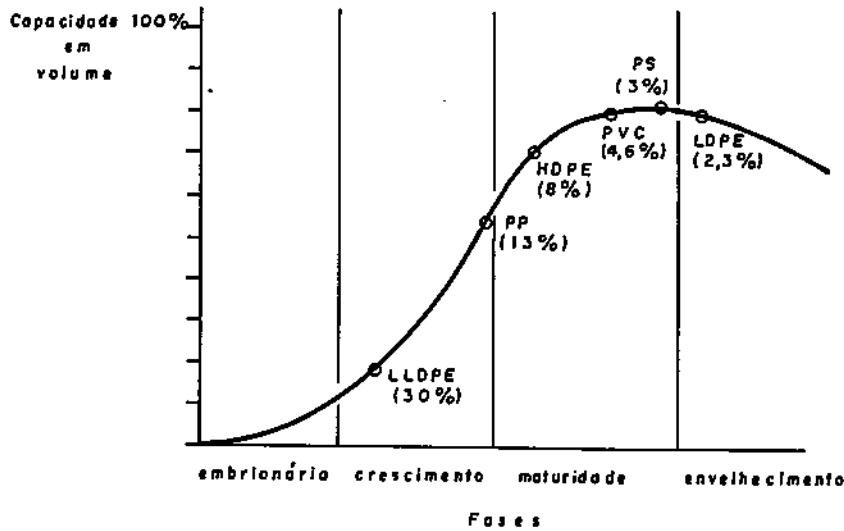
Estruturas das cadeias de polietileno, Taylor (1990).



A Figura 3, a seguir, mostra a curva do ciclo de vida de alguns termoplásticos, inclusive o polietileno de baixa densidade. Pode ser observado que o polietileno de baixa densidade se encontra na fase de envelhecimento, ou seja, nesta fase o polímero está sendo substituído por outro mais versátil.

Figura 3

Ciclo de vida de alguns polímeros termoplásticos (Freire, 1992)



onde a capacidade em volume representa o nível de utilização do polímero, e o valor da porcentagem entre parênteses se refere à taxa de crescimento média entre 1982 e 1986.

2.4 - CARGAS

Os termoplásticos podem ser misturados com cargas particuladas ou fibrosas, as quais são usualmente de origem mineral inorgânica. As cargas particuladas são extensivamente utilizadas e podem ser adicionadas mesmo em quantidades acima de 40% por volume. Talco, mica, sílica, vidro em forma de camada ou ballotini (pequenas partículas esféricas) e negro de fumo (usado principalmente como pigmento em termoplásticos, agindo como carga reforçante em borrachas) são as mais comumente utilizadas. O efeito da adição de cargas particuladas é complexo e depende da natureza da carga, o tamanho e forma da partícula, e da natureza da interface formada entre a partícula e a matriz polimérica. As cargas fibrosas são usadas principalmente para aumentar a dureza e a resistência mecânica, além de conferir melhor estabilidade dimensional e temperatura de serviço mais elevada aos compósitos poliméricos (Bader, 1977).

As cargas podem ser classificadas como ativas ou inertes. No caso de um compósito que tenha cargas ativas, tem-se um material com resistência à tração maior do que a do polímero puro, o que é possível pela transferência de tensões da matriz para a carga através da interface, como resultado de uma boa adesão entre as fases. Se a resistência à tração for menor do que a do polímero puro, a carga é dita inerte, atuando como enchimento, mas podendo alterar outras propriedades, como estabilidade dimensional, propriedades reológicas e mesmo o custo (Carvalho, 1991). Nos dois casos, as cargas também limitam a mobilidade da matriz polimérica.

Dentre os vários tipos de cargas que encontram aplicações na indústria de borracha, o negro de fumo ocupa a primeira posição com 6% do total de carga consumida. Em segundo lugar vem o caulim, seguido por sílica, carbonatos, talco, etc. Todas as cargas anteriormente citadas são cargas particuladas. As cargas fibrosas podem ser agrupadas conforme o tipo e características (Theocaris, 1987):

- fibras de vidro - melhora as propriedades mecânicas dos plásticos pois, a mesma possui alta área superficial (razão de aspecto).
- fibras de carbono - Existem três tipos: a fibra de alta resistência tênil, a de alto módulo, e a de módulo ultra alto. As fibras de carbono conferem maior dureza, resistência à fadiga superior, baixo encolhimento, baixo coeficiente de expansão, alta resistência ao calor e boa resistência química aos compósitos.
- fibras de aramida - são caracterizadas pela alta estabilidade ambiental e térmica, alta resistência a fadiga estática e dinâmica, e alta resistência ao impacto.
- fibras de boro - as características das fibras de boro são a alta razão resistência / peso, alta temperatura de fusão, alto módulo de elasticidade, e retenção de resistência mecânica acima de 1000 °C. Existem ainda as fibras de metal e as fibras cerâmicas.

2.4.1 - Carga utilizada - atapulgita

A atapulgita é uma espécie de mineral que teve seu nome dado primeiro por Laparente (1953) a uma terra fuller descoberta em Attapulgis Geórgia (USA). Segundo a classificação mineralógica de Grim (1968), este mineral pertence ao grupo das hormitas (paligorsquita, sepiolita), cuja fórmula mais apropriada de

cada célula unitária é: $R_5Si_8O_{20}(OH)_2(OH)_4H_2O$, onde R é o cátion Mg^{2+} que pode ser parcialmente substituído por Al^{3+} , Fe^{2+} e Fe^{3+} .

A atapulgita é utilizada principalmente em fluidos de perfuração de poços de petróleo em ambientes marinhos, possuindo também emprego em descoramentos de óleos vegetais e minerais. Existem poucos registros do uso da atapulgita como carga para polímero a nível de laboratório, já que a mesma não tem uso comercial na indústria de polímeros.

2.5 - REGIÃO INTERFACIAL

A interação da superfície da carga com a matriz é usualmente mais do que um simples efeito mecânico. A carga limita a mobilidade molecular da matriz polimérica (Theocaris, 1977).

O comportamento físico e mecânico dos compósitos depende das características dos seguintes componentes:

- carga - tamanho, a distribuição na matriz, a forma geometria e o estado físico.
- matriz - o estado físico-químico da matriz, o grau de polimerização (matriz polimérica), a cristalinidade e o grau de ligações cruzadas.
- mesofase - nesta fase há uma interação entre a matriz e as partículas de carga. O termo "interação de fases" refere-se ao grau de contato e a força coesiva que são desenvolvidas sobre a interface das duas fases principais. A interface é um fator dominante na propriedade de resistência a fratura do compósito e na sua resposta a ambientes aquosos e corrosivos.

Compósitos, em geral, são formados por materiais de propriedades mecânicas bastante distintas e a interface é responsável pela transferência de tensões entre as duas fases quando o sistema é submetido a solicitações mecânicas. Na modelização matemática destes sistemas visando a previsão de suas propriedades mecânicas, faz-se uma série de suposições sobre as características da interface:

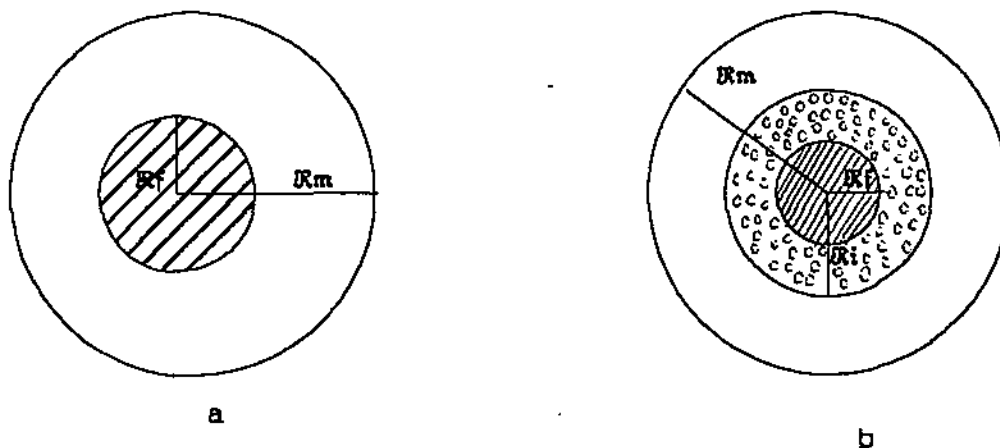
- a matriz e a fibra se comportam como materiais elásticos;
- a interface é infinitesimalmente fina;
- as fibras são colocadas em um arranjo regular ou repetido.

- a ligação entre a fibra e a matriz é perfeita, o que implica que neste local não há descontinuidade de forças através da interface.

Compósitos com interfaces fracas possuem relativamente baixa resistência têstil e dureza, mas alta resistência ao impacto. O efeito está relacionado com o alívio de descolamento ("debonding") e fibras puxadas ("pulled-out") da matriz durante a propagação de fendas.

Para caracterizar o comportamento termomecânico de um compósito particulado, pode ser usado o modelo de Hashin-Rosen de esferas concêntricas (Figura nº 4 a e b). A fase intermediária, ou mesofase, representa a zona de imperfeições em torno da inclusão e é considerada como consistindo de um material homogêneo isotrópico de espessura finita.

Figura 4 (a e b)



onde R_m , R_i e R_f representam os raios da região polimérica, da mesofase e da carga, respectivamente.

Se as propriedades termomecânicas dos materiais constituintes, bem como as do compósito, são conhecidas, as propriedades respectivas e a fração volumétrica da mesofase podem ser avaliadas. Contudo, somente sob a suposição de que existe adesão perfeita entre as duas fases, a espessura da mesofase pode ser desprezada e a camada mesofase pode ser considerada como uma interface.

A mesofase aparece porque as superfícies dos componentes são mutuamente insolúveis e constituem fases quimicamente distintas, que estão em equilíbrio uma em relação a outra. O comportamento mecânico dos compósitos dependem, em grande parte, da interação entre as fases. Se não existem ligações (químicas ou físicas) ou forças de valência secundárias, entre as fases, a resposta mecânica dos materiais seria igual à de uma matriz com vazios.

Se os esforços solicitantes são pequenos, tanto pior será a resposta mecânica. Para um grande esforço o comportamento mecânico é melhor, pois a matriz poderá emaranhar-se com a carga produzindo algo equivalente a uma "reticulação temporária" ou agarramento mecânico. Sendo a carga mais rígida, produzir-se-á um atrito mecânico que permitirá detectar uma maior influência da carga no comportamento mecânico do compósito.

Se ao contrário houver união entre as fases, as deformações são transferidas através da interfase, mesmo para pequenos esforços; e a carga toma parte na distribuição do esforço e atua como reforçante.

Se as interações forem muito fortes, a interfase será muito rígida, e existe a possibilidade de que haja diminuição de algumas propriedades que requeiram interfaces mais flexíveis para uma melhor dissipação de energia. Para conseguir este equilíbrio entre as forças interfaciais podem utilizar-se distintos procedimentos:

- ataque químico superficial de matriz e/ ou reforço;
- modificação ou funcionalização de matrizes e reforços.
- adição ao sistema de um terceiro componente que "compatibilize" as diferentes fases (agente de acoplamento);

2.5.1 - Aspectos práticos da mesofase

O problema prático se centra em dois pontos principais: a umidificação (molhabilidade) e aderência, e a adsorção do polímero por outra fase.

A aderência do reforço à matriz depende da boa umectação do primeiro pela matriz, já que uma má umectação produz "vazios" na interfase, que dão lugar a concentração de tensões e a iniciação de fissuras ou rupturas (Theocaris, 1977).

A umectação de um sólido por um líquido vem definida pelo ângulo de contato (Θ) entre ambas superfícies:

$$W_A = \gamma_{LV} (1 + \cos \Theta) \quad (1)$$

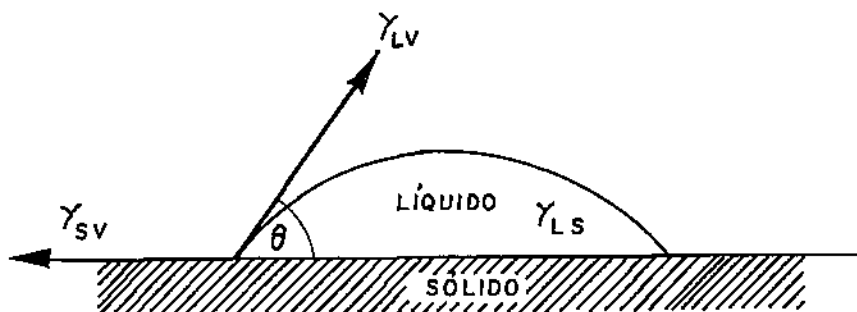
onde W_A o trabalho de adesão, que por sua vez vem dado por:

$$W_A = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} + \gamma_{SL} \quad (2)$$

sendo γ_{LV} a tensão superficial do líquido e γ_{SL} a tensão superficial na interface

Figura 5

Molhamento de um sólido por uma gota de líquido em contato com seu vapor.



Se o ângulo Θ é pequeno, a umectação é boa. considerando um estado ideal, então $\Theta = 0$.

Para obter valores elevados de propriedades mecânicas do compósito, não é suficiente uma boa umectação, é necessário também uma boa aderência. A simples adsorção física não é suficiente para manter a união adequada, pois isto só seria obtido quando a umidificação fosse total.

A união deve conseguir-se por ligações intermoleculares, bem como de caráter elétrico, químico ou físico-químico:

- ligações eletrostáticas;
- difusão entre as moléculas dos planos superficiais de ambas fases;
- adsorção termodinâmica - a aderência tem lugar mediante um equilíbrio entre a energia superficial de reforço (de alta energia) e da matriz (baixa energia). Ambas dependem de forças de Van der Waals.
- ligação química - através de ligações covalentes. Geralmente se realiza com produtos intermediários (agentes de acoplamento) com grupos capazes de reagir com a matriz e o reforço.

2.6 - MECANISMO DE TRANSFERÊNCIA DE TENSÕES

O mecanismo de transferência de tensões na interface fibra-matriz foi desenvolvido inicialmente por Cox (1952) e por Kelly e Tyson (1965). Embora eles tenham abordado o problema sob diferentes pontos de vista o resultado é essencialmente similar do ponto de vista prático. Considerando uma fibra curta embebida em uma matriz homogênea, a tensão de tração tende para um máximo na porção central da fibra. De acordo com o modelo de Cox, a distribuição de tensão da fibra segue uma lei exponencial.

$$\sigma_f = \frac{(E_f - E_m) \sigma_c}{E_m} \left[1 - \frac{\cosh \beta(\frac{1}{2} L - x)}{\cosh \beta(\frac{1}{2} L)} \right] \quad (3)$$

onde:

$$\beta = [2 G_m / (E_f r_f^2 \ln(r_f/r_1))]^{1/2} \quad (3.1)$$

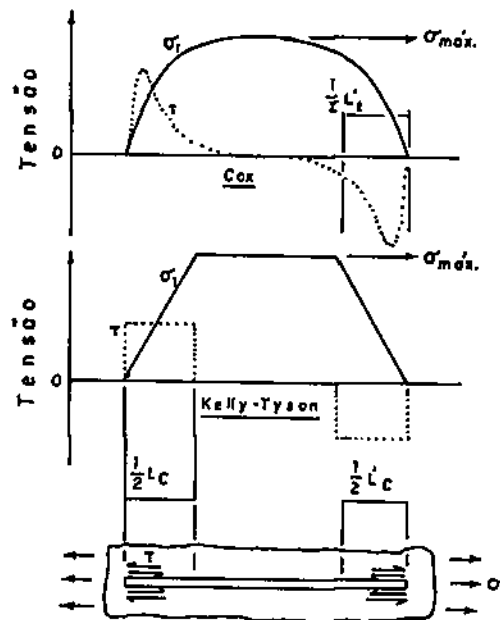
O conceito de Kelly-Tyson propõe uma tensão de cisalhamento constante para a interface da extremidade da fibra; assim, a força tênsil cresce linearmente até um máximo a qual então permanece constante sobre a porção central da fibra, e o comprimento de transferência inicial é dado por:

$$L_t = \sigma_t r_f / 2 \tau = \epsilon_c E_f r_f / 2 \tau \quad (4)$$

Ambos os modelos mostram que se a fibra é longa, comparada com a região de transferência de tensão para as extremidades da fibra, esta reforçará quase tão bem quanto uma fibra contínua, mas se o comprimento da fibra é menor do que aproximadamente 10 vezes esse comprimento de transferência, a eficiência do esforço será significativamente reduzida (Bigg, 1987 & Bader, 1983).

A Figura 6 mostra a variação das tensões na fibra segundo Cox e Kelly-Tyson (Freire, 1992).

Figura 6
Distribuição de tensões na fibra, segundo Cox e Kelly-Tyson



2.7 - ENSAIOS MECÂNICOS

A determinação das propriedades mecânicas de um material é realizada por meio de vários ensaios. Em geral esses ensaios são destrutivos, pois promovem a ruptura ou inutilização do material. Existem ainda os ensaios chamados de não destrutivos, utilizados para a determinação de algumas propriedades físicas do material, em serviço, bem como detectar falhas internas nos mesmos. Na categoria dos ensaios destrutivos, estão classificados, entre outros, os ensaios de tração, dobramento, flexão, compressão e impacto. O ensaio de dureza, que embora possa em certos casos não inutilizar a peça ensaiada, também está incluído nesta categoria. Dentre os ensaios não destrutivos, estão os ensaios com raios- X, ultra-som, elétricos e outros (Mano, 1985 & Souza, 1982).

Os objetivos de se realizar ensaios em materiais compostos são, principalmente, avaliar as características de uma peça e verificar a qualidade dos materiais componentes da mesma (Berna, 1989).

2.7.1 - Resistência à tração

A facilidade de execução e a reprodutibilidade dos resultados tornam o ensaio de tração o mais importante de todos os ensaios. Este ensaio consiste em submeter um material a um esforço que tende a esticá-lo ou alongá-lo. Geralmente, o ensaio é realizado em um corpo de prova de formas e dimensões padronizadas, para que os resultados obtidos possam ser comparados ou, se necessário, reproduzidos (Mano, 1985).

Com esse tipo de ensaio, pode-se afirmar que praticamente as deformações promovidas no material são uniformemente distribuídas em toda a sua dimensão, pelo menos até ser atingida uma carga máxima próxima do final do ensaio e, como é possível fazer com que a força aplicada ao corpo de prova aumente em uma velocidade razoavelmente lenta durante todo o teste, o ensaio de tração permite medir satisfatoriamente a resistência do material (Souza, 1982).

2.7.2 - Módulo de elasticidade

O valor do módulo de elasticidade é calculado pela razão entre a tensão e a deformação, dentro do limite elástico, em que a deformação é totalmente reversível e proporcional à tensão. É chamado também de módulo de Young, e se aplica tanto à tração quanto à compressão, referindo-se à área transversal no início do ensaio. Os polímeros de alta cristalinidade ou aqueles que apresentam estruturas rígidas aromáticas, ou ainda os polímeros reticulados, possuem um valor de módulo de elasticidade elevado. Os valores do módulo de elasticidade dos polímeros em geral não excedem 500Kgf/mm^2 , enquanto que, para as fibras, podem atingir 1500Kgf/mm^2 . Para os materiais cerâmicos, vítreos e metais, esses valores se encontram entre 10^3 - 10^5Kgf/mm^2 .

2.7.3 - Resistência ao Impacto

O ensaio de impacto é um ensaio de fratura a alta velocidade que mede a capacidade que um material possui de absorver energia (Shah, 1984).

A experiência tem demonstrado que a fratura rápida de um material está invariavelmente associada com a presença de tensões tais como uma fissura, um entalhe ou uma mudança brusca de sua secção transversal (Vedia, 1986). O corpo de prova é padronizado e provido de um entalhe para localizar a sua ruptura e produzir um estado triaxial de tensões, suficiente para provocar uma ruptura frágil (Souza & Korowitz, 1982).

A resistência ao impacto representa a tenacidade ou a resistência de um material rígido à deformação a uma velocidade muito alta. Uma distinção deve ser feita entre materiais quebradiços ou friáveis e resistentes ou tenazes. Nas velocidades usuais de aplicação da força, os friáveis tem muito pouca extensibilidade enquanto que os tenazes tem extensibilidade relativamente alta. O exame feito das superfícies fraturadas indica o tipo de fratura (Hunston, 1984):
- fratura frágil - apresenta pequena deformação plástica e baixo consumo de energia de impacto.

- fratura dúctil - apresenta variação na forma e maior consumo de energia de impacto.

2.7.4 - Dureza

O ensaio de dureza mede a resistência ou à penetração, ou ao risco. As ligações cruzadas aumentam muito a dureza, e os plastificantes a diminuem (Mano, 1985).

A adição de cargas afeta significativamente a dureza dos materiais, pois mesmo não agindo como reforço ativo, as cargas limitam a mobilidade das cadeias, impedindo a flexibilidade. Notadamente as fibras possuem a capacidade de reforçar polímeros termoplásticos.

A previsão das propriedades dos compósitos reforçados com fibras longas com relação a dureza é um problema matemático difícil, especialmente quando a resistência não é aplicada ao longo do eixo da fibra. Quando o termoplástico é reforçado com fibras curtas, a dureza dependerá do comprimento e/ou distribuição da fibra, da eficiência da transferência de tensão, da interface e da orientação da fibra (Folkes, 1977).

REVISÃO DA LITERATURA

3 - REVISÃO DA LITERATURA

Os plásticos são conhecidos por possuírem baixa densidade, boa resistência ao ataque de ambientes corrosivos, possuir baixa condutividade térmica e elétrica, e serem facilmente moldados em formas complexas. Todos esses atributos mostram a grande importância econômica desempenhada atualmente pelos plásticos. No entanto, esses materiais possuem limitações, não podendo ser empregados em aplicações que requerem uso em altas temperaturas, possuindo, em geral, baixas propriedades mecânicas e alto coeficiente de dilatação térmica, tendo seu emprego limitado apenas a peças que não exigem grande estabilidade dimensional (Filho, 1979). Visando minimizar estas dificuldades os plásticos são reforçados com as mais variadas cargas.

Potencialmente, qualquer material polimérico pode ser usado como matriz em compósito, e a faixa de valores das propriedades que podem ser obtidas é quase ilimitada. Na prática, porém, somente um número limitado de materiais é usado comercialmente, e a seleção é determinada por diversos fatores, tais como facilidade de fabricação, compatibilidade com as cargas, propriedades finais desejadas e custo (Hull, 1981).

Os compósitos têm sua origem desde as épocas mais remotas da antiguidade. O primeiro material compósito de matriz polimérica, foi utilizado pelos babilônios em 4000 A.C., e consistia de produtos de materiais reforçados para construção (Richardson, 1977). O desenvolvimento dos compósitos modernos se deu em 1940, quando fibras de vidro foram primeiramente empregadas para reforçar plásticos termorrígidos (poliéster). A primeira aplicação de sucesso foi na utilização em cúpula de radar, para proteger antenas de aeronave. Alguns anos depois, foram feitos laminados de fibras de vidro com resina poliéster, e, em 1946 o governo dos Estados Unidos patentcou o primeiro processo, por bobinamento de filamentos (Vinson, 1977).

Quando cargas são dispersas em polímeros, ocorrem variações das propriedades físico-mecânicas, de acordo com o teor de carga, sendo que estas variações são mais acentuadas pelo fato de que as propriedades dos compósitos sofrem influência dos tipos de materiais e das condições de processamento (Kartz, 1978 & Maurer, 1985). Um mecanismo supermolecular tem sido proposto para essa mudança, e mostra que, quando a quantidade de carga é aumentada no

compósito, partículas de um novo tipo de carga são formadas, revestidas com camadas monoglobulares de resina. Bozveliev (1974) & Kabaivanov (1973), observaram de maneira similar uma mudança periódica de propriedades no sistema PVC carregado com carbonato de cálcio finamente dispersado.

Como já foi dito anteriormente, as propriedades de polímeros carregados dependem primariamente das propriedades dos constituintes individuais e das suas frações em volume no compósito (Nielsen, 1974) sendo função da quantidade de carga adicionada, da qualidade da dispersão e da adesão interfacial polímero-carga (Sheldon, 1982 & Manson, 1976). Interações interfaciais e propriedades mecânicas em polímeros carregados foram estudadas por Boluk (1990), inclusive Propriedades mecânicas, notadamente a ductilidade, de PELBD e polietileno clorado, para determinar a influência da dispersão da carga e interações carga-matriz. A qualidade da dispersão foi identificada por análise microscópica e raios-X. Os resultados indicaram que a ductilidade do PELBD não polar carregado mostrou ser independente de parâmetros de interações ácido/base, mas boas correlações foram obtidas entre a resistência da fibra agregada (TiO_2) e a qualidade de dispersão alcançada pelo método controlado de mistura.

Compósitos de matriz polimérica com cargas inorgânicas particuladas, tais como talco, carbonato de cálcio e outras, tem sido estudados nos últimos anos, percebendo-se melhoria de algumas propriedades dos compósitos, comparadas com as do polímero puro (Gibson, 1966 & Kartz, 1978). Estudos de sistemas compósitos utilizando polietileno de baixa densidade com várias cargas inorgânicas também tem sido feitos. Por exemplo, Manrich (1982a) investigou o sistema polietileno de baixa densidade carregado com terra diatomácea, verificando que a resistência à tração dos compósitos teve um aumento significativo a partir de incorporação de 30% em peso de carga. As demais propriedades, exceto a dureza também apresentaram brusca variação, para os compósitos com carga em torno de 30%, em peso. Atribuído à orientação do polímero gerada durante o processamento de injeção dos corpos de prova. Acima desta concentração, o fluxo do polímero é dificultado pela presença das partículas de carga, que colidem umas com as outras. Abaixo de 30% em peso de carga incorporada, as partículas podem ser consideradas como impurezas que afetam menos o fluxo normal de polietileno nos canais finos do molde.

Em outro trabalho (Manrich, 1982b), foi realizado tratamento superficial da carga diatomácea com agente de acoplamento poli(ácido acrílico) e silano, e posterior incorporação ao polietileno de baixa densidade, observando uma alteração favorável nas propriedades de tração, alongamento, módulo de elasticidade e dureza, sendo que, a resistência ao impacto manteve-se insensível ao tratamento. A alteração mais significativa foi com relação à resistência máxima à tração dos compósitos, cuja carga foi tratada com o agente de acoplamento silano. O poli(ácidoacrílico) utilizado como agente de acoplamento, mostrou ter efeito principalmente no módulo de elasticidade.

Bretas (1977) estudou compósitos de polietileno de alta densidade carregados com terra diatomácea (diatomito). Visando melhorar algumas propriedades, principalmente mecânicas, foram feitos estudos sobre a compatibilização entre o polietileno e o diatomito, utilizando-se para isso agente de acoplamento do tipo silano.

Inúmeros estudos tem sido feito sobre as propriedades da interface em compósitos. Gonzáles et al. (1977 a-b), vem desenvolvendo trabalhos com sepiolita como cargas em elastômeros e com outros termoplásticos, tais como polietileno, polipropileno e outros, obtendo resultados significativos. Sepiolita, assim como outros silicatos, tem sido usada como um catalisador em transformações de compostos orgânicos desde a década de 70 devido a sua atividade catalítica, que é atribuída a presença do centro ácido superficial do tipo de Bronsted e Lewis (Corma et al., 1984 & Closs, 1979).

O uso de agente de acoplamento no tratamento da superfície de cargas ou reforços visando uma posterior utilização em compostos poliméricos, tem geralmente sido feito para melhorar a resistência química de compósitos através de uma melhor adesão interfacial. Um estudo experimental foi feito para investigar o efeito do agente de acoplamento sobre as propriedades reológicas, processabilidade, e propriedades mecânicas de polipropileno carregado com cargas inorgânicas, carbonato de cálcio e esferas de vidro, usando como agente de acoplamento o silano, N-octil trietoxi silano e γ -aminopropiltriethoxisilano, e um agente de acoplamento do tipo titanato (isopropil triisostearoil titanato) (Han, 1981). Observou-se que a adição do agente de acoplamento N - octil trietoxi silano para o sistema polipropileno/carbonato de cálcio (50% em peso) teve pequeno efeito sobre a viscosidade e sobre o módulo de elasticidade, em relação

ao γ -aminopropil trietoxi silano. Foi constatado que o efeito sobre a resistência tênsil e o alongamento percentual do polipropileno carregado dependeram basicamente do agente de acoplamento utilizado. Acosta et al.(1986a) estudaram o efeito da adesão e morfologia sobre as propriedades mecânicas de compósitos de polipropileno contendo sepiolita tratada com diferentes ácidos. Demonstrou-se a existência da mesofase por meio de estudo cinético de cristalização não isotérmica, utilizando um método para determinar a exponencial η na equação de Avrami (Bigg, 1985). Em relação as propriedades mecânicas, o módulo de Young, que foi medido em testes de tração e flexão para todos os compósitos, como uma função da concentração da carga, mostrou-se inalterado em relação a variação na estrutura interfacial de cada compósito com sepiolita tratada e não tratada, concluiu-se que ambas apresentaram boas propriedades de adesão e compatibilidade com a matriz polipropileno. Acosta et al.(1986b) estudaram compósitos de polipropileno com sepiolita tratada com ácidos orgânicos, verificando que o tratamento conferiu maior área específica na sepiolita, e do ponto de vista químico, uma esterificação genuína foi conseguida. Linares et al.(1982a) estudou a influência da sepiolita tratada e não tratada na viscosidade do sistema poliéster termorrígido e verificou que a organofilização da sepiolita contribuiu para a redução da viscosidade do sistema quando comparada com a sepiolita não tratada. Em outro trabalho (Linares et al., 1982b), com este mesmo sistema, os autores compararam as propriedades mecânicas, térmicas e elétricas dos compósitos com várias cargas minerais convencionais (alúmina, caulim e carbonato de cálcio) com a sepiolita. Os resultados indicaram que a sepiolita apesar de suas características favoráveis (tamanho de partículas, área específica, etc.) conferiu ao material propriedades que não diferiram muito das propriedades apresentadas pelas cargas tradicionais. Dando continuidade aos seus trabalhos, Linares et al.(1983a) fizeram primariamente um estudo sobre a obtenção e caracterização de sepiolitas tratadas (organofilizadas) com diferentes ácidos e aldeídos, seguindo-se trabalhos (Linares et al., 1983b) sobre a influência da sepiolita tratada com peróxido de metil-etil-cetona e esterificadas nas propriedades térmicas e físicas de compósitos de poliéster termorrígido. Foi concluído que tanto a resistência à tração como o módulo de flexão aumentaram com a elevação do teor de sepiolita não tratada, ocorrendo pequena redução para as cargas organofilizadas.

Morales e colaboradores (1988), fizeram um estudo comparativo entre as propriedades mecânicas e a estabilidade dimensional e comparou os resultados com compósitos de polipropileno com talco. Os resultados mostraram que estes compósitos apresentaram melhores propriedades mecânicas do que os de polipropileno com sepiolita. Esse fato foi atribuído a orientação das partículas de talco durante o processo de moldagem, evidenciado por análise microscópica. O mesmo não ocorrendo com a sepiolita. Isto foi atribuído ao fato de a sepiolita ser um agente nucleante mais potente do que o talco, assim imediatamente após a moldagem, a cristalização é terminada para os compósitos com carga sepiolita.

Em trabalhos mais recentes González et al.(1991) verificou o efeito reforçante de sepiolita tratada com 4-amino-metil piridina em borracha epiclorigrindrina vulcanizada. Foi observado aumento no módulo de elasticidade, da resistência à abrasão e da dureza Shore, que foi atribuído ao aumento na densidade de ligações cruzadas e à participação de grupos amina na reação de cura da borracha.

Os termoplásticos reforçados com mica têm a sua importância tanto devido à muitas vantagens provenientes do reforço planar conferido por esta carga, quanto pela redução do desgaste do equipamento de processamento, quando comparados com outras cargas. O polipropileno reforçado com mica tem recebido particular atenção por causa da elevada dureza, baixo custo, boa estabilidade dimensional, e resistência térmica dos seus compósitos. Xavier (1986) estudou a relação estrutura-propriedade de polipropileno carregado com mica e os resultados mostraram que a resistência à tração do compósito aumentou quando o polímero foi misturado com até 30%, em peso, de mica e, caiu gradualmente com o aumento da concentração da carga. A resistência ao impacto aumentou com o aumento da concentração de mica em torno de 20% e a resistência à flexão também mostrou aumento acima de 40%.

Ramos (1991a) estudou o sistema de blenda polipropileno/polietileno de baixa densidade com fibras de vidro curtas. Verificou-se que as fibras de vidro obstruíram o desenvolvimento esferulítico da matriz. A morfologia da blenda foi fortemente afetada pelo método de processamento e a moldagem por compressão da mistura mostrou grande tamanho esferulítico.

Ramos et al.(1991b) fizeram um estudo de otimização de propriedades de um compósito de PP/PEBD carregado com talco tratado pelo agente de

acoplamento titanato. Os resultados mostraram que a resistência à flexão aumentou com o aumento do teor de talco e polipropileno, e a resistência à tração foi pouco afetada pela carga, com o polipropileno em porcentagem na matriz acima de 50%, em peso. O talco modificado superficialmente fez com que as propriedades mecânicas fossem melhoradas em relação ao talco não modificado. Essa melhoria foi mais evidenciada quando as porcentagens de talco e polipropileno foram aumentadas.

Raj et al. (1990a) estudaram o sistema PEBD linear reforçado com fibra de madeira, fibra de vidro, e mica. Os resultados mostraram que compósitos contendo fibra de vidro apresentaram os melhores valores em relação a resistência tensil, alongação, e energia de fratura. O PEBD linear carregado com mica produziu resultados piores em relação aos compósitos com fibra de madeira. Avella (1987) estudou a cristalização e as propriedades mecânicas de compósitos de polipropileno com fibra de vidro. Foram estudados a influência da fibra de vidro sobre o processo de nucleação primária, a velocidade de crescimento radial de esferulitos e as constantes de velocidade cinética total de polipropileno isotático. O polipropileno foi modificado quimicamente com ácido acrílico e foi feita comparação com o polipropileno não modificado. Em todos os casos a adição de fibras produziu aumento do módulo elástico, da resistência à tração, resistência ao impacto Izod e temperatura de deflexão térmica.

Existe grande interesse na utilização da madeira como agente reforçante em compósitos poliméricos. As fibras de madeira tem como vantagem o baixo custo, baixa densidade, e a alta resistência a fratura durante o processamento. Além disso a utilização destas fibras oferecem uma excelente oportunidade de uso pelo fato de existir em grande quantidade e por serem matéria prima renovável. O tratamento químico da madeira com agente de acoplamento alcoxisilano foi estudado por Schneider & Brebner (1985), que observaram a tendência da madeira reduzir o encolhimento e melhorar a estabilidade dimensional, em relação aos resultados observados para a madeira modificada com produtos como epoxi, anidridos e isocianatos.

Chacko et al. (1983) realizou um estudo sobre as propriedades mecânicas de alguns polietilenos (baixa, média e alta densidade) carregados com carbonato de cálcio, e os resultados mostraram dependência destas propriedades com o conteúdo da carga, a interface polímero-carga e o peso molecular. O aumento do

conteúdo de carga, como esperado, reduziu tanto a resistência a tração, bem como o alongamento na ruptura. O tratamento do carbonato de cálcio com um agente de acoplamento titanato melhorou o alongamento na ruptura, mas diminuiu a resistência a tração, ambos os efeitos atribuídos ao melhoramento na dispersão. O aumento no peso molecular do polímero resultou em aumento no alongamento na ruptura. Observou-se, em microscópio eletrônico, que a deformação de espécie carregada e não carregada revelou que fissuras ("crazes") estão presentes em polietileno carregado deformado.

Raj et al. (1989b) estudaram o sistema polietileno de baixa densidade linear com diferentes fibras de madeiras, modificadas pelo agente de acoplamento do tipo silano A-172, A-174, A-1100, e polimetileno polifenil isocianato. Os resultados indicaram que PEBDL carregado com fibra de madeira pré-tratada produziu significativa melhora na resistência à tração e no módulo de elasticidade. Comparações feitas com propriedades de tração e de impacto de compósitos com fibra de madeira e compósitos com mica e fibra de vidro mostraram a grande vantagem (em termos de custo material e propriedades específicas) do uso de fibra de madeira como um reforço.

Felix & Gatenholm (1991) estudaram a natureza da adesão em compósito de polipropileno com fibra de celulose modificada. Buscou-se investigar o efeito do copolímero MAH-PP(anidrido maleico) sobre as propriedades mecânicas e propriedades interfaciais. O comportamento força-tensão para compósitos contendo várias quantidades de fibras foi examinado verificando-se que o tratamento da fibra melhorou a adesão interfacial, produzindo um material mais forte e mais dúctil. O efeito do tratamento foi mais pronunciado com o aumento no teor de fibra.

Muitos estudos foram feitos com relação ao comportamento mecânico e interações fibra-matriz e propriedades físico-químicas de fibras de aramida (Kendall, 1975; Konopasek, 1977 & Davidovitz, 1984). Em estudos mais recentes Pétsalas(1989) tratou fibras de aramida com solução de cloreto de metacrilóila e incorporou em matrizes não polares, assim como polietileno de baixa densidade, obtendo como resultado que a fibra de aramida é um eficiente agente reforçante para polietileno, melhorando propriedades mecânicas e estabilidade térmica. O tratamento promoveu melhoria na adesão interfacial.

As propriedades mecânicas de compósitos de polietileno de alta densidade com carbonato de cálcio tratado com fosfato foram determinados por Quiang Fu (1992). Observou-se que a curva tensão-deformação do compósito cobriu uma área maior do que o polietileno de baixa densidade puro, e a resistência ao impacto foi grandemente melhorada por carbonato de cálcio modificado, com até 30% em peso. Observações morfológicas indicaram uma grande deformação plástica do polietileno. Kubat (1990), investigou as propriedades dinâmico-mecânicas de polietileno de alta densidade carregado com 20%, em volume, de esferas de vidro com e sem tratamento com agente de acoplamento do tipo silano, em função da temperatura e da deformação tênsil. Foi evidenciado que as interações interfaciais podem ter um efeito significativo sobre o comportamento tensão-relaxação do polietileno de alta densidade com cargas inorgânicas.

O processamento de polímeros e compósitos determina as propriedades finais destes materiais. Rabello et al.(1991) estudaram o efeito das condições de mistura nas propriedades de compósitos de polietileno de alta densidade com atapulgita. Os resultados indicaram uma forte dependência da resistência mecânica com o tempo e com a temperatura de mistura, já que estes parâmetros controlam aspectos fundamentais como a dispersão e o tamanho das fibras. Corpos de prova moldados diretamente a partir da mistura a frio, não permitiram qualquer dispersão dos aglomerados de atapulgita no polímero, e apresentaram-se intensamente frágeis, o que foi atribuído a um elevado volume de vazios, mostrando assim a grande importância da mistura dispersiva. Verificou-se também um aumento na resistência com até 30% e uma queda a 40%, em peso, em todos os tempos de misturas empregados.

Rabello (1989) realizou um estudo do efeito da incorporação de atapulgita nas propriedades do polipropileno isotático. Os resultados experimentais mostraram que a atapulgita, conferiu um bom nível de reforço ao PP, com até cerca de 15% de carga incorporada e que um pequeno decréscimo nesta propriedade foi observado com até 45% de carga. Comparações feitas com compósitos análogos de polipropileno com fibra de vidro e mica indicaram boas perspectivas de utilização industrial. A adição das cargas ao polipropileno aumentou a dureza e a temperatura de amolecimento (conferiram maior estabilidade térmica e dimensional), enquanto que o grau de cristalinidade da

matriz parece ser dependente do grau de interação entre as fases, podendo a carga atuar como um nucleante entre as fases, podendo a carga atuar como um nucleante heterogêneo (para o caso da atapulgita e da fibra de vidro) ou como um inibidor de cristalização (caso da mica). Além disso, estudou-se o efeito da taxa de deformação do ensaio de tração, tratamento de ativação da atapulgita com ácido clorídrico, adição de álcool polivinílico ao polipropileno.

Xavier et al. (1990) estudaram compósitos de polipropileno isotático com 40% (por peso) de diferentes cargas, (talco, carbonato de cálcio e mica), preparados por moldagem por injeção. No caso dos compósitos com mica, a análise por microscopia, revelou que as camadas de mica são orientadas paralelamente a superfície do molde e interiormente há uma distribuição laminar. A incorporação de carbonato de cálcio evitou a falha de polipropileno para fratura a -30°C , enquanto qualquer uma das cargas pode evitar a falha frágil a 25°C . O desempenho de polipropileno foi significativamente afetado pela incorporação de carga.

Sova (1989) investigou a morfologia de superfícies de fratura e propriedades mecânicas de compósitos de polipropileno com fibras de vidro tendo diferentes graus de adesão interfacial. Os resultados foram interpretados em termos de mecanismo de plasticidade de distorção para o polipropileno carregado. A transição do mecanismo de distorção para de dilatação pôde ser visto nas superfícies de fratura após destruição através do ensaio de tração em compósitos que tinham uma adesão interfacial alta.

As propriedades mecânicas de alguns tipos de cargas inorgânicas foram investigadas por Bigg (1987) com diferentes termoplásticos. As cargas incluíram minerais, tais como talco, carbetto de silício, e metal, assim como placas de alumínio e fibras de aço inoxidável. O talco e algumas das folhas de alumínio foram tratadas com agente de acoplamento. Os resultados mostraram que o módulo dos polímeros carregados foi função unicamente da concentração da carga. A resistência da ligação interfacial mostrou depender efetivamente do agente de acoplamento e da inerente capacidade de molhamento do polímero. A modificação química do polipropileno também resultou em grande adesão da carga. O comportamento de resistência ao impacto de compósitos carregados foi bem mais complexo, e dependente do teor carga e da resistência da interface polímero-carga.

Maiti & Lopez (1992) investigaram as propriedades de tração de compósitos de polipropileno com caulim, obtendo um aumento no módulo de elasticidade com a concentração de carga, atribuído à restrição na mobilidade molecular do polímero imposta pelas partículas de caulim. A diminuição ocorrida no alongamento foi também atribuída a este fato, além da ocorrência de transferência de tensão pelas partículas da cargas. A geração de pontos concentradores de tensão contribuíram para diminuição na resistência à tração. Estudos morfológicos em microscópio eletrônico de varredura, indicaram a presença desses pontos de concentração de tensão, devido às partículas de caulim não aderidas e seus aglomerados.

Laranjeira (1992) fez avaliação dos efeitos do agente de acoplamento (titanato) nos compósitos de polipropileno/atapulgita. Os resultados experimentais mostraram que o tratamento da carga com titanato diluído não afetou, de modo significativo, a dureza do compósito e resistência a tração, mesmo com o aumento do teor de carga. A adesão polímero-carga se mostrou mais eficiente nos compósitos com carga tratada com titanato diluído, e com partículas de carga maiores. O aumento da concentração de titanato diluído com nujol no tratamento da carga, provocou diminuição no índice de fluidez.

MATERIAIS E MÉTODOS

4 - MATERIAIS E MÉTODOS

O método de preparação e caracterização dos compósitos foi realizado segundo o fluxograma mostrado nas Figuras 7 e 8.

4.1 - EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

Além da aparelhagem comumente encontrada em laboratório, como vidraria, estufa, balanças e outros, foram utilizados os seguintes equipamentos:

- Aparelho de análise térmica diferencial, Deltatherm III;
- Aparelho de análise termogravimétrica, Mettler, modelo TA 2000C;
- Aparelho Blaine de permeabilidade ao ar;
- Aparelho para determinação do módulo de flexão (adaptado);
- Aparelho para determinação de temperatura de amolecimento (adaptado);
- Calandra, modelo B56 1088;
- Durômetro Shore, Wulstest MP-20, escala D;
- Entalhadeira Elétrica, tipo - 6529, Marca CEAST;
- Máquina de pêndulo, tipo - 6030, Marca CEAST;
- Máquina universal de ensaios, Kratos, modelo 500;
- Misturador (adaptado);
- Prensa hidráulica;
- Triturador, modelo B56 1088, marca NBR 7094.

4.2 - PRODUTOS QUÍMICOS UTILIZADOS

- Atapulgita, fornecida pela União Brasileira de Mineração (Campina Grande - Pb), proveniente de Nova Guadalupe, PI;
- Carbonato de Cálcio (CaCO_3), fornecido pela União Brasileira de Mineração;
- Talco, fornecido pela empresa Cande S.A;
- Polietileno de baixa densidade, F2022, fornecido pela Politeño S/A. Os dados sobre o polímero se encontram na Tabela 1.

TABELA 1 - Propriedades do Polietileno de Baixa Densidade

Propriedades	Valor
Índice de Fluidez	2,0 g/10min
Resistência à Tração	105,48 Kgf/cm ²
Módulo de Flexão	0,224 GPa
Resistência ao Impacto IZOD	NB*
Dureza Shore D	44,87

* Não quebrou

4.3 - MÉTODOS EXPERIMENTAIS

4.3.1 - Preparação das soluções de ácido clorídrico e ácido nítrico.

A solução de ácido clorídrico foi preparada da seguinte forma:

Em um becker de 250ml foi colocado 50ml de água destilada e 50ml de ácido clorídrico concentrado. Foi feita a homogeneização e em seguida o conteúdo do becker foi colocado em um balão volumétrico de 200ml e completou-se o volume até o aferimento. Seguiu-se o mesmo procedimento para a preparação da solução de ácido nítrico.

4.3.2 - Tratamento da Atapulgita

Foi efetuado um tratamento na atapulgita, utilizando-se os ácidos HCl e HNO₃ da seguinte forma:

A 100g de argila foram adicionados 200ml de ácido clorídrico em um balão de vidro de 2 litros, a mistura foi aquecida sob refluxo a 80°C durante 6 horas, sob agitação constante. No caso do tratamento químico com HNO₃, o refluxo foi mantido durante 3 horas. A argila foi filtrada à vácuo em funil de Buchner

com água destilada a quente até que a cor amarelada desaparecesse, e fosse atingida a completa neutralização, verificada através de teste com papel indicador. A argila foi seca ao ar durante 2 dias e em seguida peneirada em peneira ABNT nº 200 (0.0074 mm).

Figura 7

Metodologia de preparação e caracterização dos compósitos

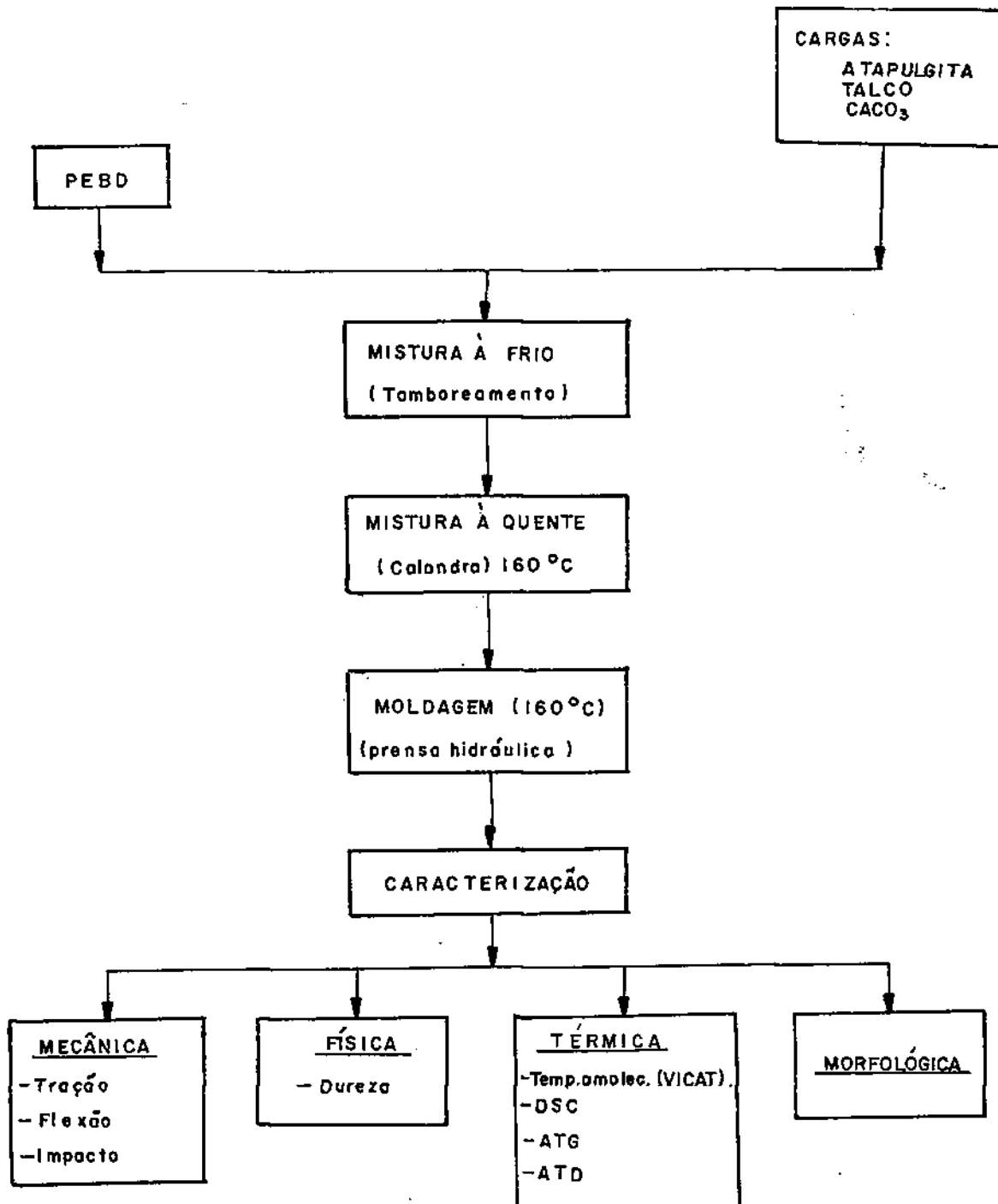
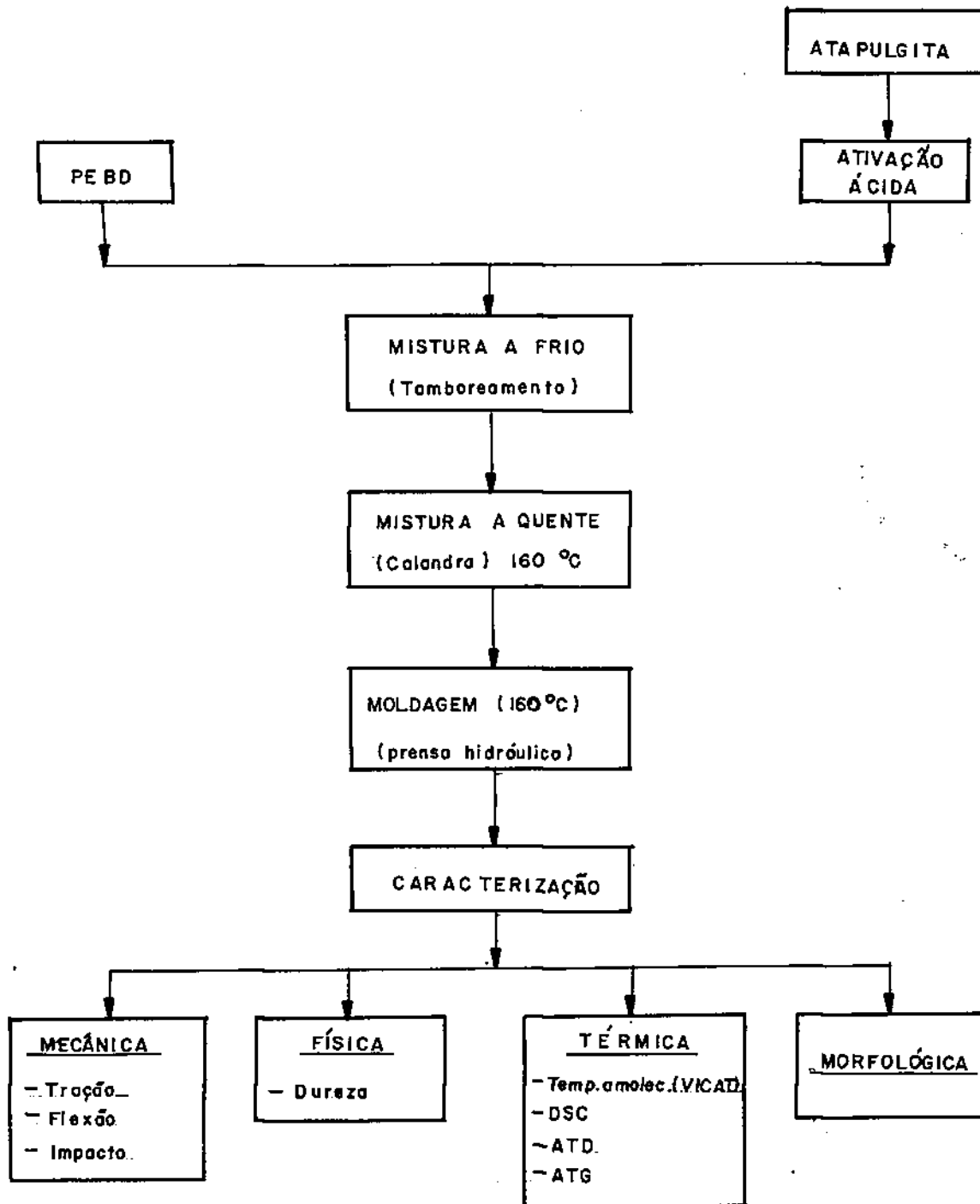


Figura 8

Metodologia de preparação e caracterização dos compósitos de polietileno de baixa densidade/ atapulgita



4.3.3 - Caracterização da atapulgita

4.3.3.1 - Determinação da Massa Específica

A massa específica real foi determinada para as cargas (atapulgita tratada e não tratada), seguindo-se o método do picnômetro ABNT (MB-68, 1978) e utilizando-se a seguinte metodologia:

O picnômetro foi seco a 110°C durante 24 horas, deixado esfriar a temperatura ambiente e pesado (P_1). Ao picnômetro seco e pesado (P_1), adicionou-se 4 g-amas aproximadamente de argila (passada em peneira ABNT nº 200 e seca a 110°C por 72 horas) e o peso do conjunto (picnômetro + argila) determinado (P_2). Foi adicionado, então, querosene suficiente para cobrir a camada de argila e o sistema deixado em repouso por 48 horas e, após, aquecido em banho-maria por 45 minutos, contados à partir da fervura. O sistema foi resfriado à temperatura ambiente, mais querosene adicionado até o aferimento e o sistema pesado (P_3). O peso do volume de querosene foi determinado pesando-se o sistema picnômetro/querosene(P_4). A densidade foi calculada pela fórmula abaixo:

$$D = \frac{P_2 - P_1}{(P_4 - P_1) - (P_3 - P_2)} \times d_{\text{querosene}} \quad (5)$$

4.3.3.2 - Determinação da Área Específica

Para a determinação da área específica, as amostras foram secas a 110 °C em estufa durante 72 horas, e posteriormente passadas em peneira ABNT nº200. Em seguida, foram acondicionadas em vidros hermeticamente fechados até o momento do ensaio. As áreas específicas, expressas em m²/g, foram determinadas pelo método do permeâmetro de Blaine, segundo norma NBR-7224 (1984). O método consiste em fazer passar uma quantidade de ar através de uma camada preparada da amostra. O número e o tamanho dos poros da camada são função do tamanho das partículas e determinam a velocidade com que o ar atravessa a camada (Silva, 1992).

4.3.3.3 - Análise química

As amostras foram passadas em peneira ABNT nº 200 e acondicionadas em vidros hermeticamente fechados e submetidas à análise, seguindo o método - nº 88 do Ministério do Interior Superintendência do Desenvolvimento do Nordeste- DRN/ Divisão de Geologia/SAN.

4.3.3.4 - Análise térmica diferencial (ATD)

A análise térmica diferencial é uma técnica termoanalítica na qual é registrada a temperatura de uma amostra em estudo, comparativamente à temperatura de um material termicamente inerte (caulim calcinado a 1200 °C). A diferença de temperatura registrada é função da amostra, do material inerte ou da temperatura do forno durante o aquecimento ou resfriamento, a uma velocidade uniforme (Webb & Krugner, 1972). As amostras foram passadas em peneira ABNT nº 200 e acondicionadas em vidros hermeticamente fechados para em seguida serem submetidas a análise térmica diferencial. A velocidade de aquecimento foi de 10 °C/ min. até o limite de 1000°C; o registrador gráfico operou com a sensibilidade de 2mV e velocidade de registro de 120mm/h.

4.3.3.5 - Análise termogravimétrica (ATG)

As amostras após passadas em peneira ABNT nº 200 e acondicionadas em vidros hermeticamente fechados, foram submetidas à análise termogravimétrica, utilizando aproximadamente 25mg de amostra, com velocidade de aquecimento de 10 °C/min., em uma faixa de temperatura de 50 a 800 °C. A técnica termoanalítica por termogravimetria (ATG) é aquela cuja a variação de massa da amostra é registrada em função da temperatura, Giolito(1974).

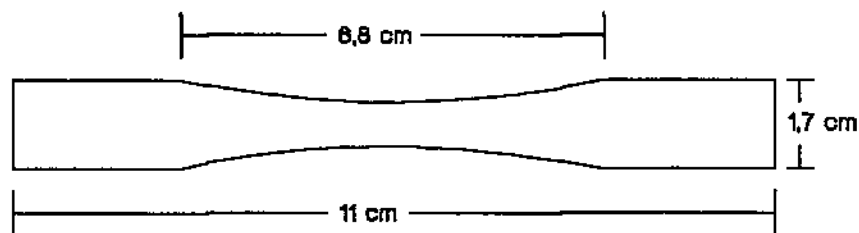
4.3.4 - Preparação e moldagem dos compósitos

Com as cargas secas por 72 horas a 110°C, e sob a forma de pó (passantes na peneira ABNT nº 200, abertura 0.0074 mm) foram misturados a frio por tamboreamento com o PEBD durante 15 minutos, e depois processados com a carga nas concentrações de 10, 20, 30 e 40%, em peso. As composições foram plastificadas e misturadas à quente em um misturador de rolos (calandra) por 10 minutos, à uma temperatura de 160°C.

A moldagem dos corpos de prova foi realizada em prensa hidráulica, aquecida à mesma temperatura de mistura (160°C), com 100 Kg/cm² de pressão e por 5 minutos, após um pré-aquecimento de 5 minutos. As Figuras 9 e 10 mostram as formas geométricas dos corpos de provas (tração e impacto, respectivamente).

Figura 9

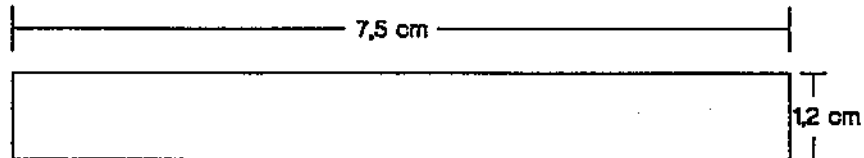
Formato de corpo de prova de tração



(I)

Figura 10

Formato de corpo de prova de impacto



(II)

4.3.5 - Caracterização dos compósitos

4.3.5.1 - Caracterização mecânica

- Ensaio de Tração

Para os ensaios de tração utilizou-se o método ASTM-D 638 (ASTM, 1979) com corpos de prova do tipo (I), conforme mostra a Figura 9 e velocidade de deformação de 45mm/minutos, sob condição de umidade relativa do ar de 30 % e temperatura de 26°C. A fórmula utilizada para os cálculos de resistência à tração na ruptura foi a seguinte:

$$\tau = \frac{F}{A} \quad (\text{Kgf/cm}^2) \quad (6)$$

onde:

τ = tensão

A = área inicial da seção transversal do corpo de prova

F = força na ruptura

- Ensaio de flexão

Utilizou-se um equipamento adaptado no laboratório de Engenharia de Materiais segundo Faulkner (1977), com tempo de aplicação de carga de 5 segundos. O módulo de elasticidade pode ser pela seguinte fórmula:

$$E = \frac{F.L^3}{4.C.D^3.Y} \quad (7)$$

Onde:

F = força aplicada (peso x aceleração da gravidade)

L = largura do corpo de prova

D = espessura do corpo de prova

Y = deflexão vertical

- Ensaio de resistência ao impacto

Os ensaios de resistência ao impacto seguiram o método ASTM D 1822-68. Foi feito um entalhe prévio de 1mm no corpo de prova do tipo (II), para direcionar a secção de corte.

4.3.5.2 - Caracterização física

- Ensaio de dureza

Foi utilizado um durômetro escala D, com tempo de aplicação de carga 5s, com os corpos de prova do tipo (I) conforme ASTM D-2240 (ASTM, 1979).

4.3.5.3 - Caracterização térmica

- Temperatura de Amolecimento (VICAT)

A temperatura de amolecimento Vicat (T_v) é a temperatura em que uma agulha de 1mm^2 de área de seção transversal penetra em um corpo de prova até a profundidade de 1mm sob carga especificada e taxa de aquecimento constante (Shah, 1984).

Utilizou-se um equipamento adaptado do laboratório de Engenharia de Materiais, segundo ASTM - D1525 (ASTM, 1979). A taxa de aquecimento aplicada foi de $2,5^\circ\text{C}/\text{min}$ e o peso da carga de 1kg . O fluido transmissor de calor utilizado foi o silicone com viscosidade de 100cp , mantido sob agitação constante.

- Análise por calorimetria diferencial de varredura (DSC)

As amostras foram submetidas a análise através de calorimetria diferencial de varredura, para determinação das temperaturas de fusão e cristalização, e do grau de cristalinidade. O método utilizado foi o da SHELL SMS 2719. As temperaturas de fusão e de cristalização foram tomadas como sendo os pontos máximos dos picos de fusão e de cristalização, respectivamente. As condições utilizadas da análise estão mostradas na Tabela abaixo.

TABELA 2 - Condições de Análise por DSC

Condições	Fusão	Cristalização
Temperatura Inicial ($^\circ\text{C}$)	30	220
Temperatura Final ($^\circ\text{C}$)	320	30
Velocidade de Aquecimento ($^\circ\text{C}/\text{min}$)	20	--
Velocidade de Resfriamento ($^\circ\text{C}/\text{min}$)	--	-20

- Grau de Cristalinidade

A determinação do grau de cristalinidade pode ser feita da seguinte forma: Por DSC (calorimetria diferencial de varredura) determina-se a variação de entalpia de fusão da amostra ΔH_{fam} (Mills, 1986) e em seguida o grau de cristalinidade é calculado pela fórmula abaixo:

$$gc = \Delta H_{\text{fam}} / \Delta H_{\text{f100\%}} \quad (8)$$

Onde gc é o grau de cristalinidade do polímero e $\Delta H_{\text{f100\%}}$ é a entalpia de fusão para o mesmo polímero 100% cristalino (Hage et al., 1988).

4.3.5.4 - Caracterização morfológica

Utilizou-se a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) em corpos de prova fraturados, para a determinação do seu grau de adesão e do tipo de fratura predominante. A superfície de fratura foi revestida com uma fina película de ouro para tornar a amostra transmissora. Esta análise foi realizada na PUC/RJ.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

5 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 - CARACTERIZAÇÃO DA ATAPULGITA

5.1.1 - Caracterização térmica

5.1.1.1 - Análise térmica diferencial (ATD)

A Figura 11 mostra os termogramas de análise térmica diferencial. Na curva ATD1, verifica-se os picos endotérmicos entre as temperaturas de 100 a 300°C, característicos de água adsorvida na superfície do argilomineral e água da estrutura molecular (arestas). A aproximadamente 650°C tem-se um pico endotérmico da perda de hidroxila, seguindo-se um pico exotérmico característico da volatilização de carbonatos. Esta curva de análise térmica diferencial está de acordo com os termogramas obtidos de vários tipos de amostras de atapulgita (Zandonadi, 1982), inclusive de amostra de procedência semelhante a utilizada neste trabalho. Os termogramas 2 e 3 apresentam apenas picos endotérmicos na faixa de temperatura de perda das águas citadas anteriormente. Isto pode ser justificado pelo tratamento químico com os ácidos, pois durante o tratamento, o ácido (clorídrico ou nítrico) reagiu com os carbonatos presentes na atapulgita, e por isso o pico de volatilização de carbonatos não foi evidenciado. Estes termogramas estão de acordo também com a análise química, como mostra a Tabela 3, onde a perda ao fogo de 22% representa todos os materiais voláteis, incluindo água de umidade, água de poros, água de arestas e volatilização de carbonatos.

Figura 11

Termogramas das amostras de atapulgita com e sem tratamento.

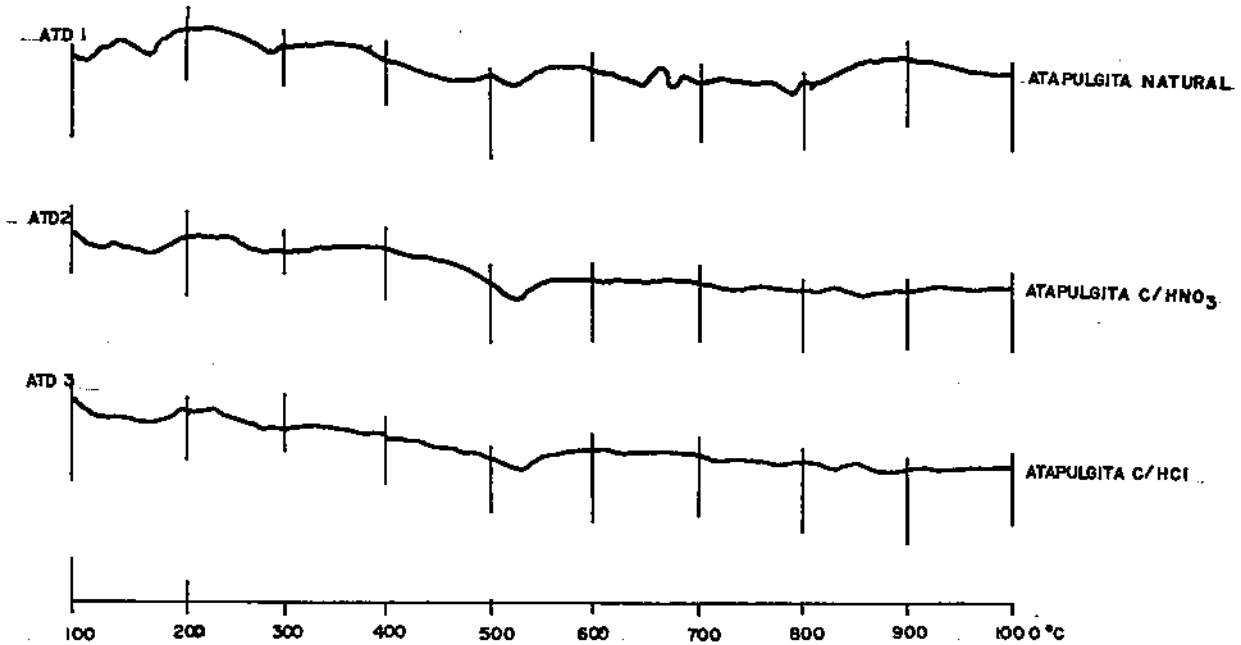


Tabela 3 -Análise Química da Atapulgita antes e após o tratamento.

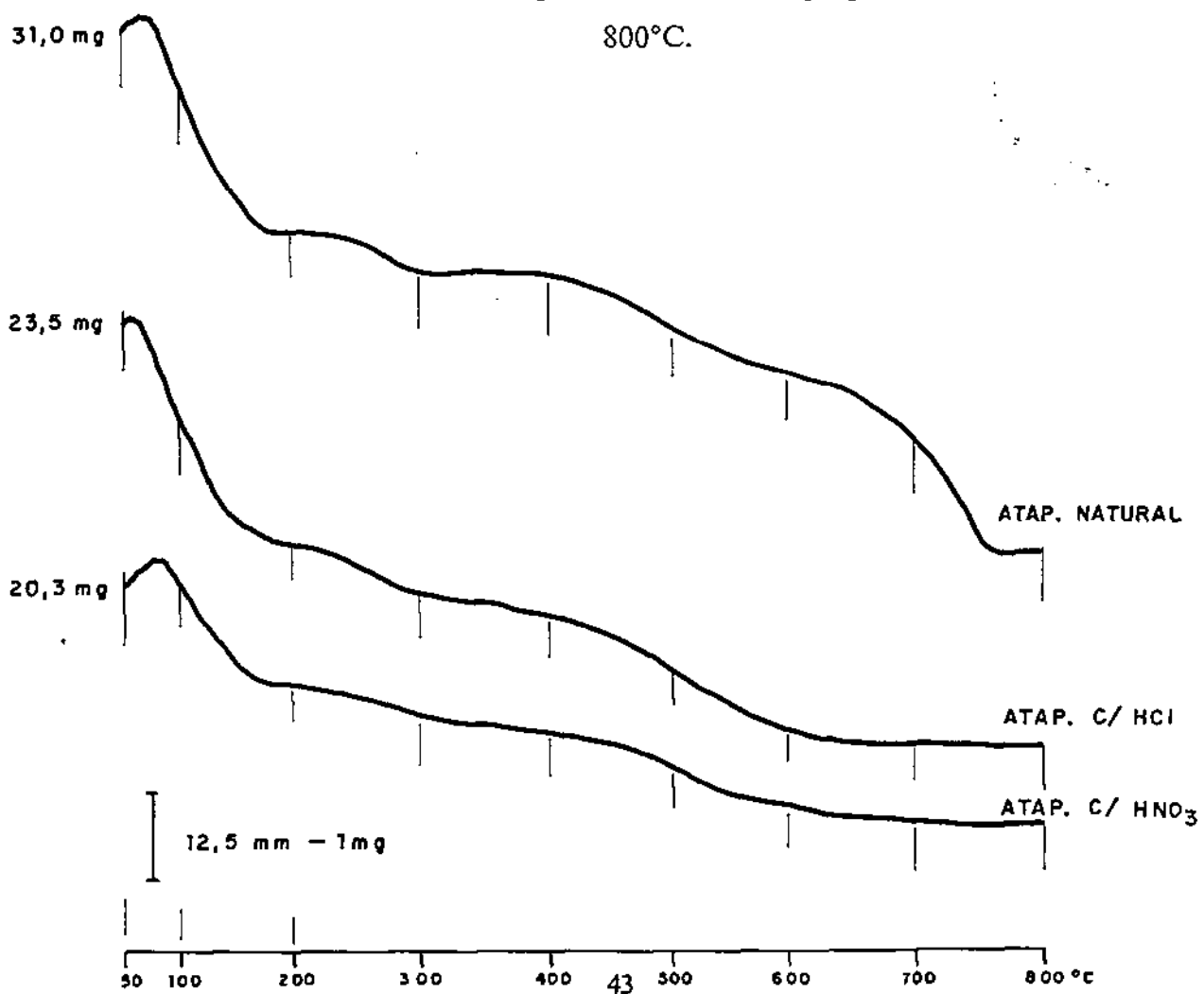
ANÁLISES (%)	ATAPULGITA NATURAL	ATAPULGITA HNO ₃	ATAPULGITA com HCl
PR (Perda ao fogo)	22.00	17.92	14.16
RI (Resíduo Insolúvel)	0.76	0.60	1.50
SiO ₂	45.02	61.30	64.06
Fe ₂ O ₃	3.88	3.18	4.24
Al ₂ O ₃	15.07	11.76	10.76
CaO	4.15	-	-
MgO	9.38	5.48	5.45
K ₂ O	-	-	0.02
Na ₂ O	0.05	-	0.01

5.1.1.2 - Análise termogravimétrica

A Figura 12 e a Tabela 4 mostram os resultados da análise termogravimétrica da atapulgita com e sem tratamento. Pode-se observar que o tratamento proporcionou menores perdas de massa na carga, em relação à carga não tratada. Essas perdas são referentes aos materiais já mencionados na análise térmica diferencial, ou seja, entre as temperaturas de 100 e 200°C, pode ser

Figura 12

Curvas de análise termogravimétrica das atapulgitas entre 50°C e 800°C.



observado perda de massa correspondente a água de umidade das amostras. De 300 a 600°, ocorre perda de massa correspondente a perda de hidroxila, e de 600 a 800°C observa-se que ocorre perda de massa apenas para a amostra de atalpigita natural (topo), que é referente a volatilização de carbonatos. Como já mencionado anteriormente na análise química, o tratamento eliminou os carbonatos presentes.

Tabela 4- Análise termogravimétrica de atalpigitas (natural e tratada com ácido), entre 50 a 800°C com taxa de aquecimento 10 °C/min na atmosfera ambiente

Amostra	Peso inicial (mg)	Faixa de temperatura de perda de peso (°C)		Perda de peso observada		Perda total em peso observada (%)
		Início	Término	mg	%	
Atalpigita Natural	25,3	70	190	2,3	9,1	24,1
		250	330	0,7	2,8	
		450	600	1,1	4,3	
		670	790	2,0	7,9	
Atalpigita tratada com HCl (1:1)	23,5	70	160	2,4	10,2	19,1
		220	320	0,4	1,7	
		420	620	1,8	7,6	
Atalpigita tratada com HNO ₃ (1:1)	20,3	70	200	1,3	6,4	13,2
		250	360	0,6	2,9	
		460	600	0,8	3,9	

5.1.2 - Caracterização física

5.1.2.1 - Área específica

A Tabela 5 mostra os resultados da determinação da área específica da carga tratada e não tratada. Pode ser observado que ocorreu um aumento discreto da área específica para a carga tratada com ácido clorídrico, isto se deve ao fato de o ácido clorídrico ser um ácido fraco e ter atacado levemente a estrutura da carga. O contrário, ocorreu com o ácido nítrico que

Tabela 5- Área específica da atapulgita antes e após tratamento

Amostras	Área específica
Atapulgita	1.336
Atapulgita c/ HNO_3	2.112
Atapulgita c/ HCl	1.430

praticamente dobrou a área específica, pois este ácido é bem mais forte que o ácido clorídrico e o ataque foi mais intenso à estrutura da carga.

5.2 - CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS

5.2.1 - Caracterização térmica

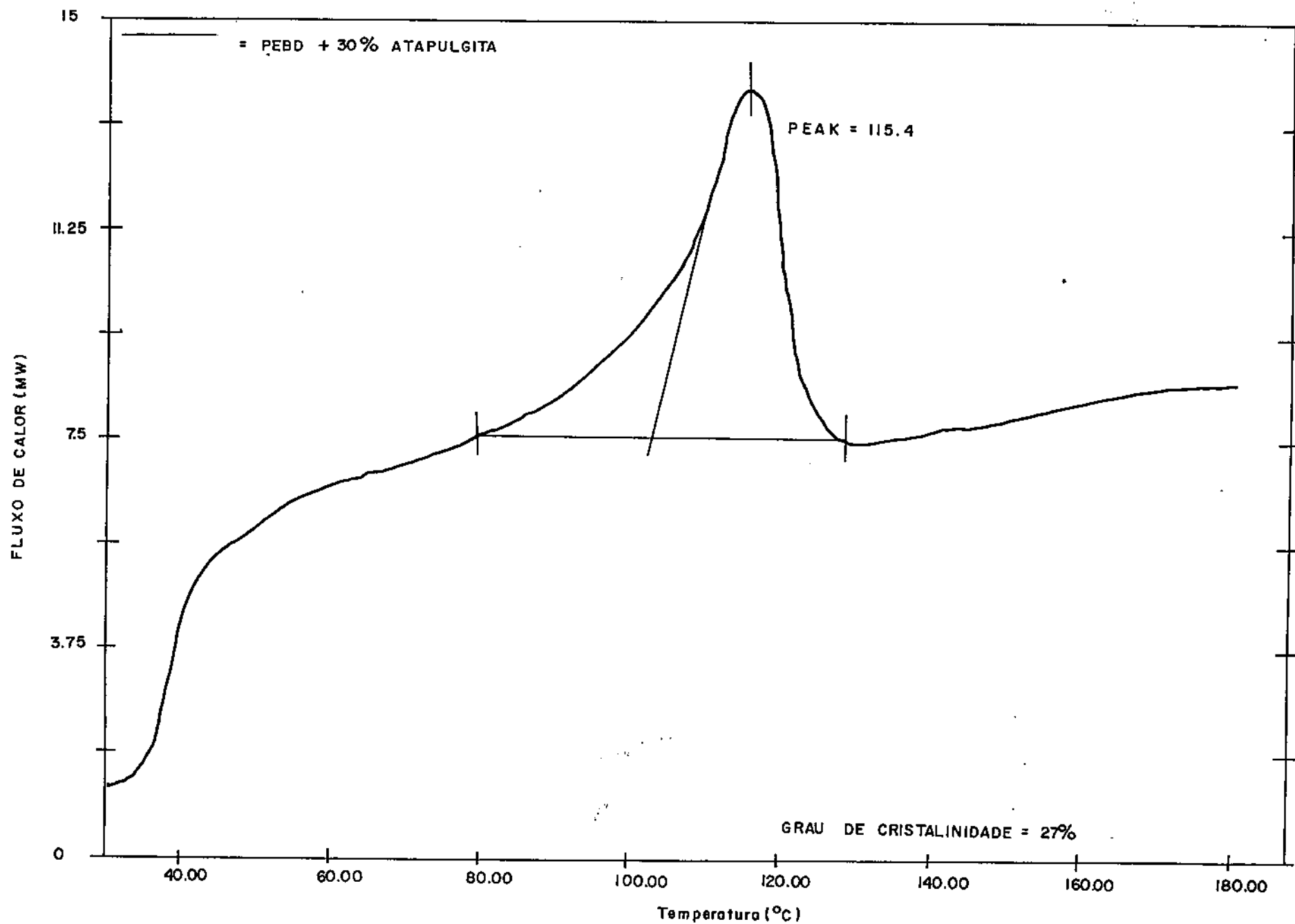
5.2.1.1 - Análise por calorimetria diferencial de varredura (DSC)

A Figura 13 (a e b) mostra uma curva típica de DSC, evidenciando o pico endotérmico de fusão (a) e o pico exotérmico de cristalização (b). A Tabela 6 mostra as temperaturas de fusão, as temperaturas de cristalização e os respectivos graus de cristalinidade de todos os compósitos. Pode-se observar que só ocorre aumento no grau de cristalinidade com adição de carga (atapulgita e carbonato de cálcio) até 10%. Para as demais concentrações o grau de cristalinidade diminuiu. Pode ser observado também que o tratamento na carga praticamente não influenciou a cristalinidade do polietileno de baixa densidade com relação as demais cargas. Com isso pode-se dizer que as cargas agiram como inibidoras de cristalização acima da concentração de 10%, pois o polietileno de baixa densidade possui em sua estrutura ramificações laterais que dificultam a cristalização, formando emaranhados de cadeias, e provavelmente a adição de cargas em teores acima de 10% dificultou ainda mais a cristalização.

Tabela 6 - Temperatura de fusão e grau cristalinidade

Amostras	$T_m(^{\circ}C)$	$T_x(^{\circ}C)$	g _c (%)
PEBD	118,8	88,8	41
PEBD-10A	116,0	92,6	43
PEBD-20A	117,2	93,4	35
PEBD-30A	115,4	92,9	27
PEBD-10T	119,0	93,7	41
PEBD-20T	116,6	93,4	41
PEBD-30T	116,3	94,3	32
PEBD-40T	116,8	94,9	28
PEBD-10C	117,3	90,5	42
PEBD-20C	115,2	91,1	36
PEBD-30C	115,9	91,6	34
PEBD-40C	114,4	91,8	27
PEBD-10AHN	117,4	93,3	40
PEBD-20AHN	115,4	91,9	27
PEBD-30AHN	118,2	91,6	27
PEBD-40AHN	115,4	93,0	28
PEBD-10AHC	116,3	91,6	41
PEBD-20AHC	112,8	93,9	37
PEBD-30AHC	117,9	91,4	32
PEBD-40AHC	115,7	91,0	27
PEBD-40AHC	115,7	91,0	27

Figura 13(a) - CURVA DE DSC PICO EXORTÉRMICO DE CRISTALIZAÇÃO



5.2.1.2 - Temperatura de amolecimento (VICAT)

Pode-se observar que o aumento desta temperatura é diretamente proporcional a adição de cargas e por conseguinte a rigidez do material.

Tabela 7 - Temperatura de Amolecimento (VICAT)

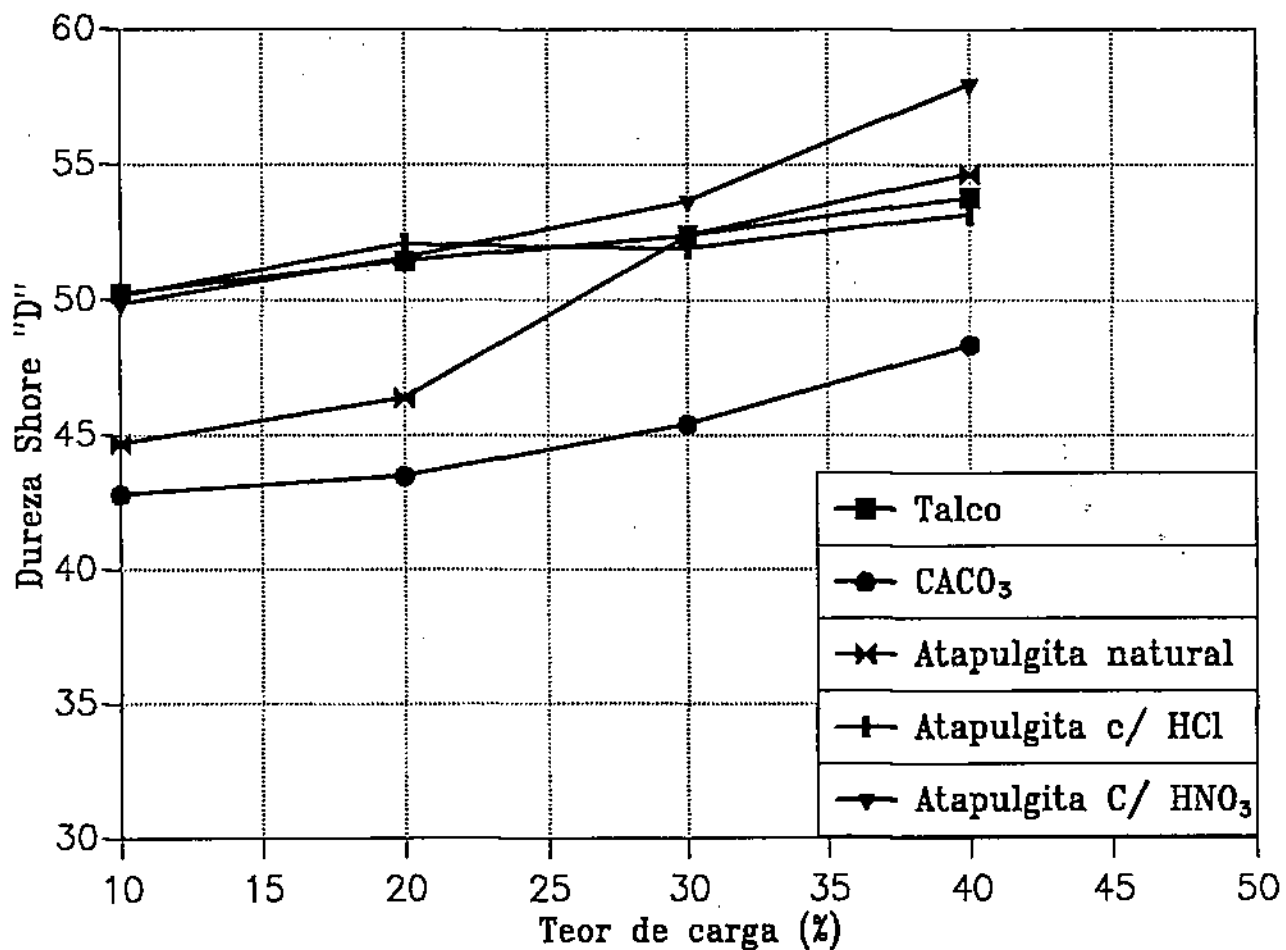
Componentes	00	10	20	30	40
PEBD	92°C	-	-	-	-
PEBD / Atap. Natural	-	97°C	100°C	102°C	140°C
PEBD / Atap. HNO ₃	-	108°C	112°C	115°C	118°C
PEBD / Atap. HCl	-	108°C	114°C	116°C	118°C

5.2.2 - Caracterização física

5.2.2.1 - Dureza

A Figura 14 mostra a dureza dos compósitos de polietileno de baixa densidade em função do teor e tipo de carga. Pode-se observar que o aumento na dureza dos compósitos é proporcional ao teor de carga incorporada. Isto pode ser atribuído a vários fatores: 1) enrijecimento da matriz polimérica devido a presença de partículas de carga. 2) Aumento do grau de cristalinidade do polietileno devido a presença das cargas. O segundo caso não é aplicável a esta pesquisa uma vez que o grau de cristalinidade só teve valores significativo para 10% de carga incorporada. Observa-se também que a adição de atapulgita sem tratamento faz com que a dureza aumente proporcionalmente com o teor de carga (10 - 40%, em peso) e que o tratamento com ácido clorídrico na atapulgita mostrou pequena elevação desta propriedade, sendo os valores mais evidenciados

Figura 14 - Dureza dos compósitos de PEBD em função do teor e tipo de cargas



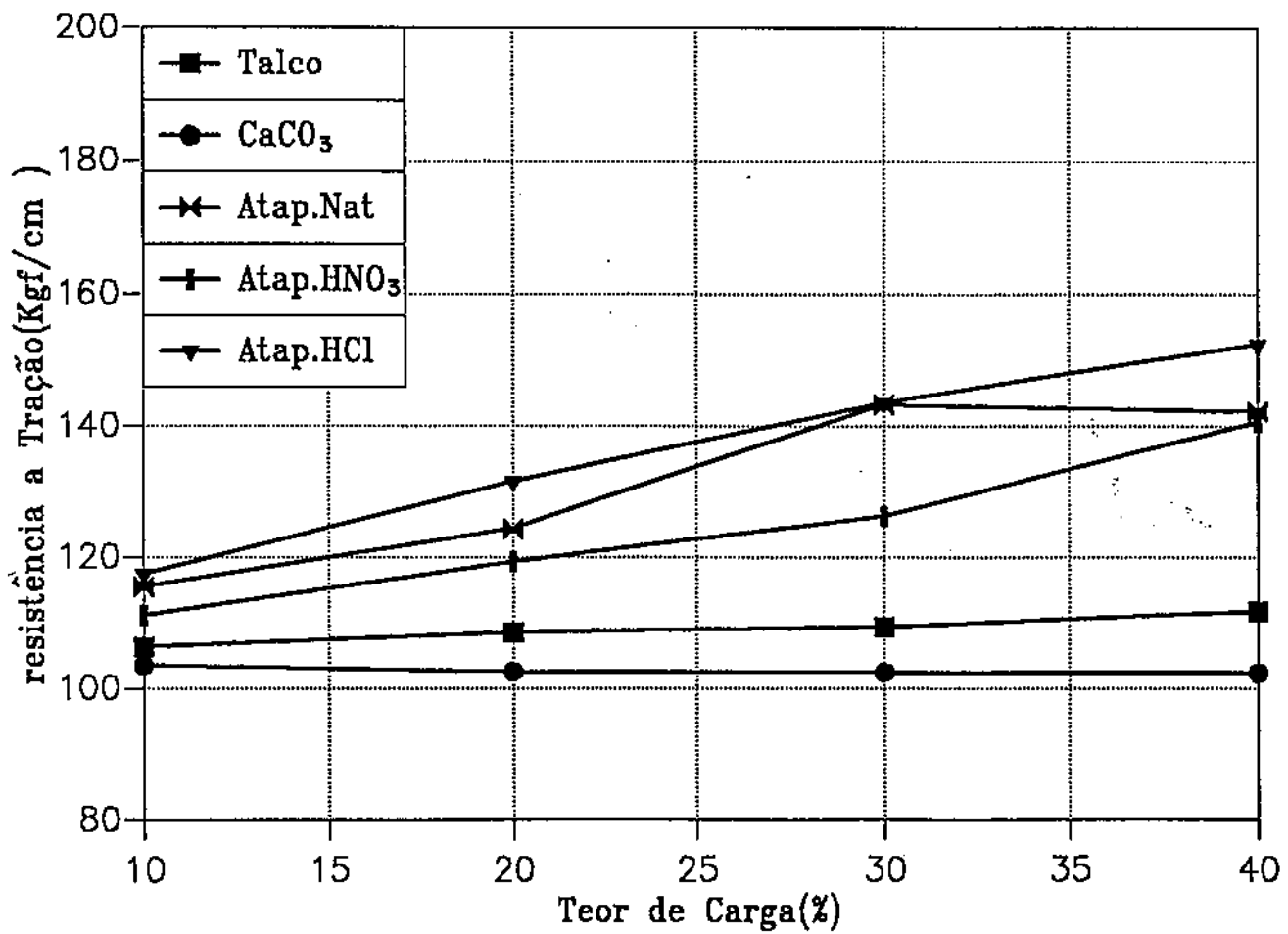
com o tratamento com ácido nítrico. A razão para este aumento pode ser explicado em termos de ligação interfacial, pois quanto mais forte for esta ligação mais rígido será o material e maior será a dureza (Theocaris,1977).

5.2.3 - Caracterização mecânica

5.2.3.1 - Ensaio de tração

A Figura 15 mostra os valores de resistência à tração dos compósitos de PEBD em função do teor e tipos de carga. Pode ser observado que a atapulgita atua como reforçante ao PEBD evidenciado por um aumento da resistência à tração com até 30% de carga incorporada. Isto foi atribuído ao fato da atapulgita ser um material fibroso e ter tido boa adesão com o polímero, possibilitando transferência de tensão através da interface PEBD-atapulgita. Observa-se também, que o tratamento químico com ácido clorídrico e ácido nítrico favoreceu discretamente esta propriedade em relação ao polímero puro (Tabela 1), sendo que os melhores resultados foram observados nos compósitos com carga tratada com ácido nítrico. Os resultados também mostraram que acima da concentração de 30% de atapulgita sem tratamento incorporada no polímero, a resistência diminuiu, possivelmente porque a partir de 30% de carga, ocorreu maior dificuldade de dispersão e molhamento das partículas de atapulgita pelo polímero, conduzindo a uma diminuição desta propriedade. Ainda pode ser observado que a resistência a tração dos compósitos com talco e carbonato de cálcio manteve-se constante, fato que pode ser atribuído à baixa adesão dessas cargas com o polímero, ou seja, atuaram como cargas inertes (não reforçantes).

Figura 15 - Resistência a tração de compósitos de PEBD em função do teor e tipos de cargas.



5.2.3.2 - Ensaio de flexão

A Figura 16 apresenta o módulo de elasticidade dos compósitos em função do teor e tipo de carga incorporada ao PEBD. Pode-se observar que o módulo de elasticidade aumentou discretamente para os compósito de polietileno de baixa densidade com talco, carbonato de cálcio e atapulgita tratada com ácido clorídrico. Para os compósitos com atapulgita natural esta propriedade diminuiu a 40% de carga incorporada, fato que pode ser atribuído à falta de adesão polímero-carga, devido a dificuldade de dispersão, como foi explicado anteriormente.

5.2.3.3 - Ensaio de impacto

A Figura 17 mostra a resistência ao impacto dos compósitos de PEBD em função do teor e tipo de carga. Observa-se que para todos os compósitos ocorreu a diminuição da resistência ao impacto, o que é explicado pelo fato desta propriedade ser determinada por processos de absorção de energia, que dependem da composição e estrutura do compósito, e, principalmente da adesão fibra-matriz. Quando um compósito possui valor alto de resistência ao impacto, isto indica uma adesão fibra-matriz fraca, ou seja, uma tenacidade maior. Com a adição de carga, esta tenacidade é diminuída, pois a carga enrijece a matriz polimérica, concentrando tensões, e como consequência, a resistência ao impacto diminui.

Figura 16 - Módulo de flexão dos compósitos em função do teor e tipo de carga.

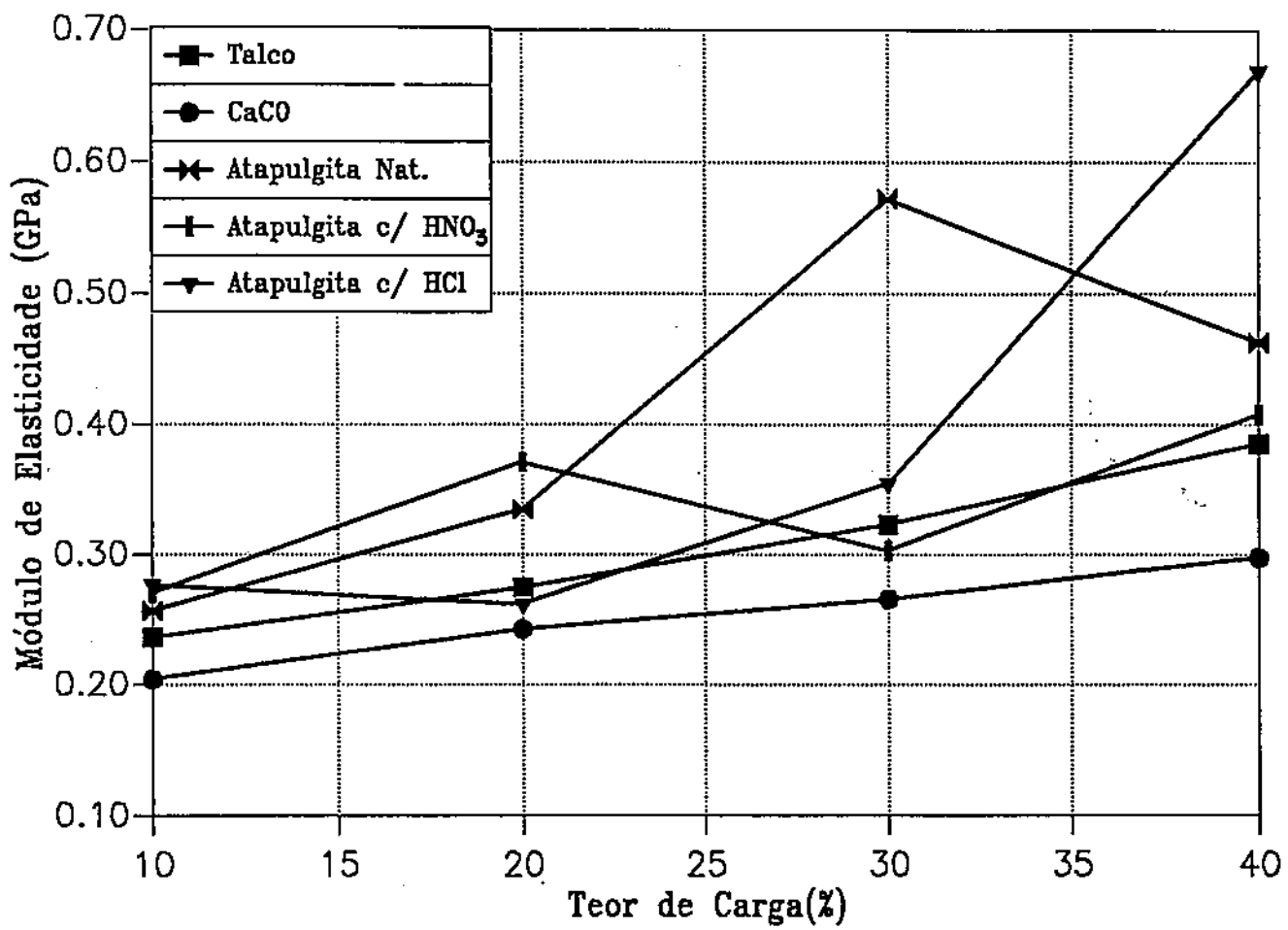
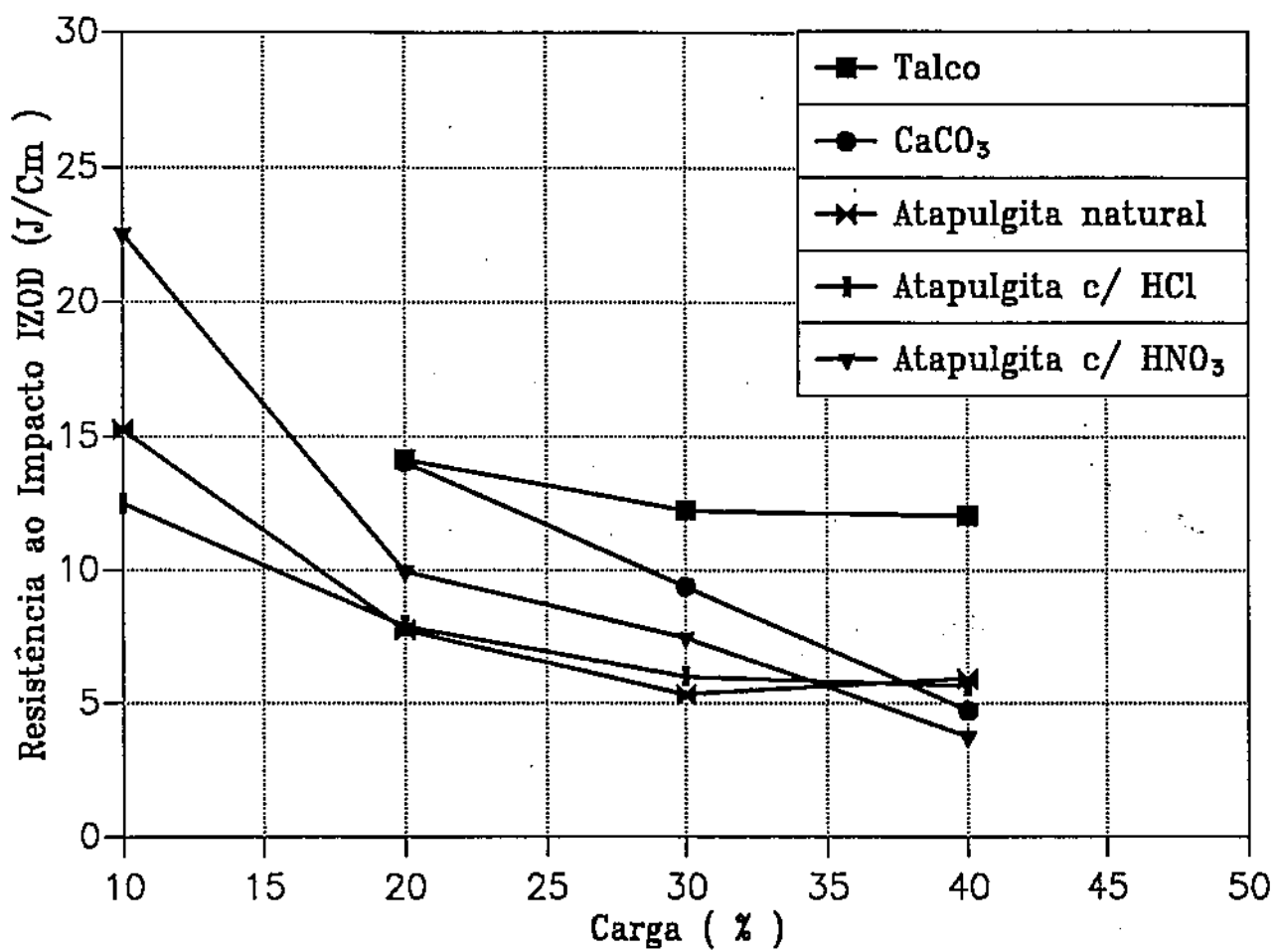


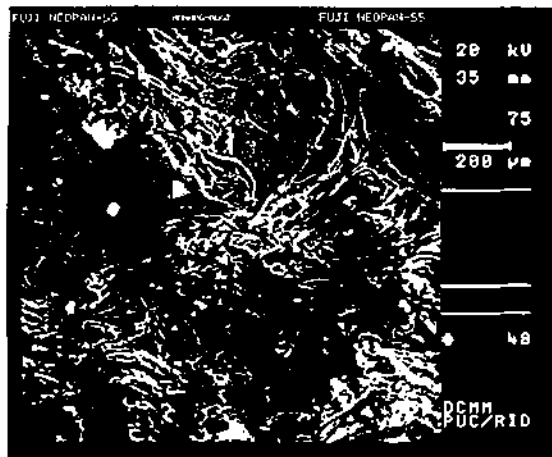
Figura 17 - Resistência ao Impacto dos compósitos de PEBD em função do teor e tipo de carga.



5.2.4 - Caracterização morfológica

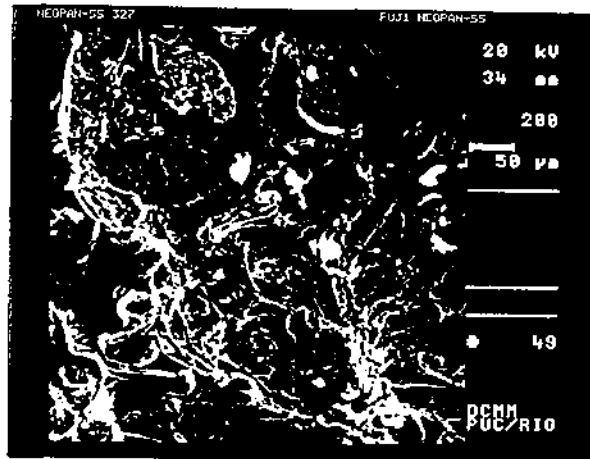
A Figura 18 mostra o aspecto geral da fratura do compósito de polietileno com 10% de atapulgita tratada com ácido clorídrico, onde observa-se deformação plástica generalizada, provavelmente o processo de ruptura seguiu o esquema geral para termoplásticos, ou seja, formação de "crazes" com posterior ruptura destes. Os "crazes" se originaram a partir do deslocamento da interface partícula-matriz, que são pontos de deformação não homogênea.

Figura 18



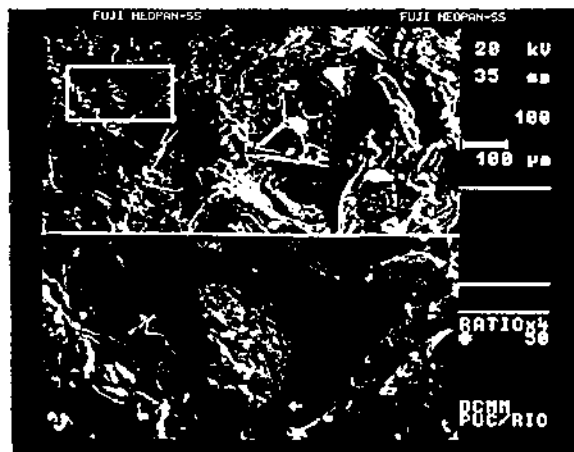
Na Figura 19, pode ser observado, a superfície de fratura de compósitos com 10% de carga tratada com ácido clorídrico. De um modo geral a superfície de fratura é caracterizada pela presença de crazes (fibrilamento) e partículas soltas, ou seja, interface fraca.

Figura 19



A Figura 20, mostra que apenas em algumas partículas maiores foram observados aspectos de adesão interfacial. Nesta figura, a parte inferior é uma ampliação da área do retângulo marcado na parte superior e a seta mostra a adesão polímero-carga na região interfacial.

Figura 20



CONCLUSÕES

6- CONCLUSÕES

- 1 - O tratamento químico aumentou a área específica da carga, notadamente com ácido nítrico, pois este ácido por ser mais forte que o ácido clorídrico, atacou com mais intensidade a estrutura química da carga.
- 2 - A adição de atapulgita inibiu a cristalização do polímero a partir de 10%, em peso, de carga.
- 3 - A temperatura de amolecimento VICAT, bem como a dureza dos compósitos, aumentou, para todos os compósitos, devido a um enrijecimento das cadeias do polímero, causado pela adição das cargas
- 4 - A resistência a tração dos compósitos aumentou com o aumento do teor de carga, e o tratamento químico com ácido nítrico causou melhor adesão polímero-carga, em relação ao ácido clorídrico.
- 5 - O tratamento da carga não implicou em possível aumento do módulo de elasticidade em flexão, em até 30% de carga incorporada, com relação a carga não tratada. Acima desta concentração, a carga tratada com ácido nítrico mostrou tendência a aumentar esta propriedade
- 6 - A resistência ao impacto diminuiu para todos os compósitos com aumento do teor de carga, já que este aumento causa uma maior fragilização do material.
- 7 - Em geral, o aspecto de fratura dos compósitos com carga tratada com ácido clorídrico foi a de deformação plástica, mostrando baixa adesão polímero-carga, e somente algumas partículas maiores mostraram alguma adesão.

SUGESTÕES

7 - SUGESTÕES

- 1 - Variar o tempo de contato do ácido com a argila, ou seja, o tempo de refluxo.
- 2 - Variar a concentração dos ácidos
- 3 - Fazer análise granulométrica para controle do tamanho da fibra
- 4 - Além do tratamento com ácidos, adicionar ao sistema um agente de acoplamento para verificar a adesão polímero-carga.
- 5 - Processar os compósitos por extrusão, seguido de injeção, e avaliar as propriedades mecânicas dos corpos de prova obtidos.
- 6 - Variar as condições de resfriamento após a moldagem por compressão para verificar a influência no grau de cristalinidade.
- 7 - Fazer compósitos em concentrações intermediárias as utilizadas neste trabalho, para verificar o comportamento das propriedades.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

8 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ACOSTA, J. L.; OJEDA, M. C & LINARES, A.- "The effect of several surface modified sepiolites on the transition temperatures and crystallinity of filled polypropylene" - Die Angewandte Makromolekulare Chemie **126**, 51 - 55(1984)
- , J. L.; OJEDA, M. C.; MORALES, E. & LINARES, A. - "Morphological, structural, and interfacial changes produced in composites on the basis of polypropylene and surface- treated sepiolite with orgânico acids I. surface treatment and characterization of sepiolites" - Journal of Applied Polymer Science **31**, 2351 - 2359 (1986a).
- , J. L.; MORALES, E.; OJEDA, M. C. & LINARES, A. - " The effect of interfacial adhesion and morphology on the mechanical properties of composites containing different acid surface treated sepiolites" - Journal of Applied Polymer Science **21**, 725 - 728 (1986b).
- , J. L.; OJEDA, M. C. & ROMERO, M. -"Changes in the dynamic properties and in the crystallization of polypropylene by incorporation of surface treated and untreated sepiolite"- Die Angewandte Makromolekulare Chemie **139**, 201 - 207(1986c).
- AVELLA, M.; MARTUSCELLI, E.; SELLITI, C. & GARAGNANI, E. - "Crystallization behaviour and mechanical properties of polypropylene - based composites" - Journal of Applied Polymer Science **22**, 3183 - 3193 (1987).
- BADER, M. G. - Reinforced Thermoplastics, em Kelly, A.; Mileiko, S. _ Handbook of Composites, Vol. 4 - Fabrication of Composites, cap. 4, Elsevier Science Publishers, 1983, 177- 219.
- BAKER, A. A. - Metals Forum **6**, 81- 101(1983)

- BIGG, D. M. -"Mechanical properties of particulate filled"- Polymer composites 8, April 1987
- BIGG, D. M. -"Effect of compounding on the properties of short fiber reinforced injection moldable thermoplastic composites"- Polymer Composites 6, January 1985
- BOLUK, M. Y. & SCHREIBER, H. B. -"Interfacial interactions and mechanical properties of filled polymer"- Journal of Applied Polymer Science, 40, 1783 - 1794(1990).
- BERNA, J. M. L - "Ensayos Mecanicos de Materiais Compuestos" - Revista de Plásticos 397, julho(1989).
- BOSSHARD, A. W. & SCHLUMPF, H. . - " Plastics Additives Handbook" Hanser Publis. Gachter R, Muller H Editors.
- BOZVELIEV, L. G; KABAIVANOV , V. S -"Investigation of the properties of the phenoplasts of phenolanic-formaldehyde resol resin on the degree of kaolin filling and on their physical structure"- Journal of Applied Polymer Science 18, 1725(1974).
- BRASZ, A. J. H. - " New Trends in Commodity Polymers ", Makromolekulare - Chemic, Macromol. Symp. 22, 237- 251(1988) em Freire, 1992.
- BRETAS, R. E. S. & KAWATO, J. S - "Efeito de agente de acoplamento silanos nas propriedades do polietileno de alta densidade carregado com terra diatomácea"- anais do 2º Congresso Brasileiro de Engenharia de Química, São Paulo, 1977.
- CARVALHO, L. H.; RABELLO, M.; SOBRINHO, A.; NASCIMENTO, U. & OLIVEIRA, C. "Compósitos de PE.III. Estudo do tamanho da fibra em compósito PEAD/sisal - Associação brasileira de polímeros' 5-7 (1991) 430-432.

- CASTELLANOS, O. L. - "Materiales compuestos termoplásticos, matrices, partículas y Fibras Cortas" - Revista de Plásticos Modernos 377, novembro(1987).
- CHACKO, V. D.; FARRIS, R. J. & KARASZ, F. E. - Tensile Properties of CaCO₃ - Filled Polyethylenes - Journal of Applied Polymer Science 28, 2701 - 2713(1983).
- CLOSS, P.; MOREALE, A.; BROERS, C. & BADT, C. - Clay Min. 14, 307(1983)
- CORMA, A.; PÉREZ, J.; FONER, V. & MIFUD, A. - Clay Min. 19, 673(1984)
- CZARNECKI, L. & WHITE, J. L. - Journal of Applied Polymer Science 25, 1217 (1980). Em Bosveliev, L. (1974)
- ERICKSON, P. W. & PLUEDDEMAN, E. P - Historical Background of the Interface - Studies and Theories.
- FAULKENER, D. & SHIDT, L. - " Glass Bead- Filled PolyPropylene.Part I: Rheological and Mechanical Properties"- Polymer Engineering and Science 17, 652- 665(1977).
- FELDMAN, D. - Some Considerations on Thermosetting Polymers as Matrices for Composites- Prog. Polym. Sci. 15, 603 -628(1990).
- FELIX, J.M. & GTENHOLM, P. - "The of Adhesion in Composites of modified cellulose Fibers and Polypropylene" - Journal of Applied Polymer Science 42, 609- 620(1991).
- FERRIGNO, T. H. - Princípios os Fillers Selection and Use - Handbook of fillers Katz& Milewski Editors.
- FILHO, A. C. - "Termoplásticos Reforçados com Fibras de Vidro" - Plásticos em Revista, 1979.

- FOLKES, M. J. - Short Fibre Reinforced Thermoplastics- Brunel University, Uxbridge, England,1977.
- FREIRE, E. - Caracterização e Análise estrutural de Polipropileno Reforçado com Fibra de Vidro Através de Elementos Finitos. - Dissertação de Mestrado - Rio de Janeiro 1992.
- GIOLITO, I. _ métodos termoanalíticos de Investigação I- Análise térmica Diferencial, Departamento de Engenharia Química Fundamental, Instituto de Química USP, 1974, em Silva, C.R.; 1992.
- GONZÁLEZ, L.; RODRÍGUEZ, A. & IBARRA, L. - "Reinforcing Effect of Magnesium Silicate Treated With a 4-AminoMethyl Pyridine in Ephichlorhydrin Rubber(ECO) Vulcanizates"- Journal of Applied Polymer Science **43**, 1327- 1333(1991)
- GIBSON, P.R.S - Mineral Fillers in Plastics - Plastics, September/October 1966.
- GRIM, R. - Clay Mineralogy - McGraw - Hill Book Company, New York,1968.
- GUPTA, A.K.; KUMAR, P.K. & RATNAM, B. K. - "Glass-Fiber-Reinforced Polypropylene/EPDM Blend I. Melt Rheological Properties" - Journal of Applied Polymer Science **42**, 2595- 2611(1991).
- HAGE, E.; GHIDELLI, L. & DAMICO, P. - Nucleação heterogênea na cristalização de polipropileno isotático - Anais do 8º CBECIMAT, Campinas, 392-395 São Paulo(1988).
- HAN, C.D.; SHETE, P. & HAW, J.R. - "Effects of Coupling Agents on the Rheological properties, processability, and Mechanical Properties of Filled Polypropylene" - Polymer Engineering and Science **21**, March 1981 21

- HILLIG, W.B. - " Composite Materials, em Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology" 6, 683- 700(1980).
- HULL,D. - An Introduction to Composite Materials- Cambridge University, 1981.
- HUNSTON, D.L - Composites Interlaminar Fracture: Effect of Matrix Fracture Energy- Composites Tech Review 6 (1984) P.176-180.
- HUSON, M.G. & MCGILL, M.J. -"The effect of transcristallinity on the behaviour of fibers in polymer matrices" - Journal of Applied Polymer Science 23, 121- 128(1985).
- KARTZ, S.H. & MILEWSKI, J.V. - Handbook of Fillers and Reinforced for Plastics, Van Nostran Reinhold New York, 1978.
- KONOWITZ, E: - Plastics Testing, em Kirk - Othmer Encyclopedia of Chemical Tecnology Vol.18, 1982.
- KUBÁT, J.; RIGDAHL, M. & WELANDER, M.- "Characterization of interfacial interations in high density polyethylene filled with glass spheres using dynamic mechanical analysis"- Journal of Applied Polymer Science 39, 1527- 1539(1990).
- KURANCHI, T. & OHTA, T. - Journal of Materials Science 19, 1699 (1984).
- LARANJEIRA, E. - Avaliação dos Efeitos do Agente de Acoplamento(titanato) no Sistema Polipropileno/Atapulgita. - Dissertação de Mestrado- Campina-Grande-Pb - 1992.
- LIGHTSEY, G.R. - Polym. Sci. Technol. 17, 19(1981)
- LINARES, A.; ACOSTA, J. & VIGO, J. -" Influencia de compuestos organominerales en las propiedades químicas, tecnológicas y reológicas de composites- III. Influencia de la sepiolita original y organofilizada sobre la

viscosidad de poliésteres termoendurecibles. Aplicación de diseños de experiencias y optimización de variables" - Revista de Plástico Moderno 310, 397-408(1982a)

----- IV." Estudio comparativo de las propiedades tecnológicas que imparten: Caolín, Omya, alúmina y sepiolita a compuestos de poliésteres termoestables" - Revista de Plástico Moderno 311, 551-562 (1982b).

----- VI."Obtención y caracterización de sepiolitas organofilizadas con diferentes aldeídos y acodos" - Revista de plástico Moderno 325, 43-56(1983a).

----- VIII."Influencia de sepiolitas acetaladas y esterificadas en las composites a base de poliéster termoestable" - Revista de plástico Moderno 326, 155-162(1983b)

----- -" A contribution to the study of the polymer-filler interface in polyester an surface treated sepiolite composites, die angewandte makromolekulare chemie 121, 137-150(1984)

MANO, E.B. - Introdução à Polímeros - Ed. Edgard Blucher Ltda, São Paulo, 1985.

----- - Polímeros como Materiais de Engenharia - Ed. Edgard Blucher ,São Paulo, 1991.

MANRICH, S. -" Efeito da Terra Diatomácea nas Propriedades do PEBD". Anais do 5º congresso Brasileiro de Engenharia de Materiais CBECIMAT, Porto Alegre/R.S. 1982a.

----- - "Efeito do tratamento do diatomito com poli(ácido acrílico) e silano nos compostos de PEBD" 5º Congresso Brasileiro de Engenharia de Materiais, CBECIMAT(1982b)

- MAITI, S.N. & LOPEZ, B.H. - " Tensile Properties of Polypropylene/Kaolin Composites " - Journal of Applied Polymer Science **44**, 353 - 360(1992)
- MANSON, J. - " Interfacial Effects in Composites pure and Applied Chemistry " **57**, 1667- 1678(1985).
- MAURER, F.H.J.; KOSFELD, R. & UHLENBROICH, Th. - Polymer Science **263**(8) 624(1985).
- MILLS, N. J. - Plásticos Microstruture, Properties and Applications- Edward Arnold, Lond on 1986.
- MILLS, C. D. - Technical Service Engineer, Chevion Chemical Co., Modern plastics' 68-70 (1990).
- MORALES, E. & WHITE, J.R. - " Injection- Moulded Sepiolite-Filled Plypropylene: Mechanical Properties and Dimendional Stability" - Journal Materials Science **23**, 4825 - 4533(1988)
- NIELSEN, L.E & CHEN, P.E - Journal Materials Science **38**, 3(1968).
- PETSALAS, H.J & ANDREOPOULOS, A.G - " Treated Aramid Fibers as Reinforcement in Nonpolar Matrices - Journal of Applied Polymer Science **38**, 593-604(1989).
- PRESTON, J.- Polymer Eng. sci. **16**, 208-302(1976)
- QUIANG FU & GUIHENG , W. - "Polyethylene toughened by rigid inorganic particles" - Polymer Engineering and Science **32**, january 1992.
- RABELLO, M.S. - Comportamento físico de Compósitos Polipropileno/ Atapulg. Um estudo comparativo - Dissertação de mestrado- Campina Grande- Pb.
- RABELLO, M.S.; CARVALHO, L. & PORTO, S. - " Compósitos de Polietileno. Influência do Tipo de Polietileno nas Propriedades Mecânicas de Compósitos
- e ALCANTARA, R.

com Atapulgita". Anais do I Congresso Brasileiro de Polímeros, novembro, p(420 - 425) 1991a.

RABELLO, M.S.; CARVALHO, L.; ALCÂNTARA, R. & MÉRGIA, L. - "Compósitos de polietileno II. Influência das condições de misturanas propriedades de compósitos PEAD/atapulgita" - Anais do I Congresso Brasileiro de Polímeros, São Paulo - SP(5-7), 426- 429(1991b).

RAJ, R.; KOKTA, B.V. & DANEULT, C. -" A comparative study on the effect of aging on mechanical properties of LLDPE - Glass fiber, mica, and fiber composites" - Journal of Applied Polymer Science 40, 645-655(1990a).

RAJ, R.G.; KOKTA, B.V.; MALDAS, D. & DANEULT, C. -"Use of wood fibers in thermoplásticos VIII. The effect of coupling agents in polyethylene - wood fiber composites" - Journal of Applied Polymer Science 37, 1089-1103(1989b).

RAJ, R.G. & KOKTA, B.V. -"Compounding of cellulose fibers with polypropylene: Effects of fiber treatment on dispersion in the polymer matrix"- Journal of Applied Polymer science 38, 1987- 1996(1989c)

RAMOS, M.A. - "Polypropylene/low density polyethylene blend matrices and short glass fiber orientation". Polymer Composites 12, February 1991a

RAMOS, M.A.; BERNA, M. & VIGO, J. P.M. -"Effect of talc surface treatment on the mechanical properties of compósitos based on PP/LDPE blend matrices"- Polymer Engineering and Science 31, February

RICHARDSON, M.O.W. - Polymer Engineering Compósitos - Applied Science London, 1977.

ROSATO, D. - Reinforcement Borg - Warner Chemicals and University of Lowell.

SANTOS, P.S.- Tecnologia de Argila vol. II. - Editora Edgard Blucher Ltda e Editora da USP, São Paulo, 1975.

SCHNEIDER, M.A. & BREBNER, K.I. - Wood Technol. 19(1), 67(1985).

SHAH, V. - Handbook of Plastics Testing Technology -John Wiley, New York 1984.

SILVA, C.R. - Cais Aditivadas com Pozolana e Cimento Portland - Dissertação de Mestrado - Campina Grande - Pb 1992.

SOUZA, S.A. - Ensaios Mecânicos de Materiais Metálicos, Fundamentos Teóricos e Práticos - 5ª Edição, Editora Edgard Blucher Ltda - 1982.

SOVA, M. - " The morphology of fracture surfaces and mechanical properties of composites of polypropylene with glass fiber having different interface adhesion " - Journal of Applied Polymer Science 38,511- 528(1989).

THEOCARIS, P.S. - The Mesophase Concept on Composites - Springer-Verlag (1987).

TAYLOR, J. W. - Technical Service Specialist, film products Modern plastics' 56 - 57, 1990

VÉDIA, L.A -Mecânica de Fracture(1986)

VISON, J.R. & CHOU, T. W. - Applied Science Publishers Ltda, London.

XAVIER, S.F. & SHARMA, Y.N. -"Structure-Properties Relations in Polypropylene Mica Composites"- Polymer Composites 7, February , 1986

XAVIER, S.F.; SCHULTZ, J.M. & FRIEDRICH, K. - " Fracture Propagation in Particulate Filled Polypropylene Composites Part 1. Influence of Filler Nature " - Journal of Materials Science 25, (1990) 2411- 2420.

ZANDONADI, A.R.; & SKITNEVSKI, I. - "Estudo mineralógico e tecnológico de algumas argilas atapulgíticas brasileira" - Revista cerâmica, 32 (203) - Dezembro 1986

ANEXOS

Tabela 8-Massa Específica dos Componentes

Material	Massa Específica
Polietileno de Baixa Densidade	-
Atalpigita Natural	2.6547
Atalpigita Ativada com HCl	2.0388
Atalpigita Ativada com HNO ₃	2.0347

Tabela 9-Propriedades de Compósitos de Polietileno de Baixa Densidade com Talco

Teor (% peso)	Resist. tração (Kgf/cm ²)	Dureza (Shore D)	M. F. (Gpa)	Resist. Impacto (Energia/cm ²)
10	106.373	50.25	0.2365	NQ*
20	108.583	51.43	0.2750	14.16
30	109.436	52.37	0.3232	12.07
40	111.775	53.79	0.3855	12.07

**Tabela 10-Propriedades de Compósitos de Polietileno de Baixa
Densidade com Carbonato de Calcio(CaCO₃)**

Teor (% peso)	Resist. tração (Kgf/cm ²)	Dureza (Shore D)	M. F. (Gpa)	Resist. Impacto (Energia/cm ²)
10	103.591	42.78	0.2042	NQ*
20	102.611	43.47	0.2430	14.06
30	102.489	45.41	0.2661	9.39
40	102.400	48.33	0.2977	4.73

**Tabela 11-Propriedades de Compósitos de Polietileno de Baixa
Densidade com Atalugita Natural**

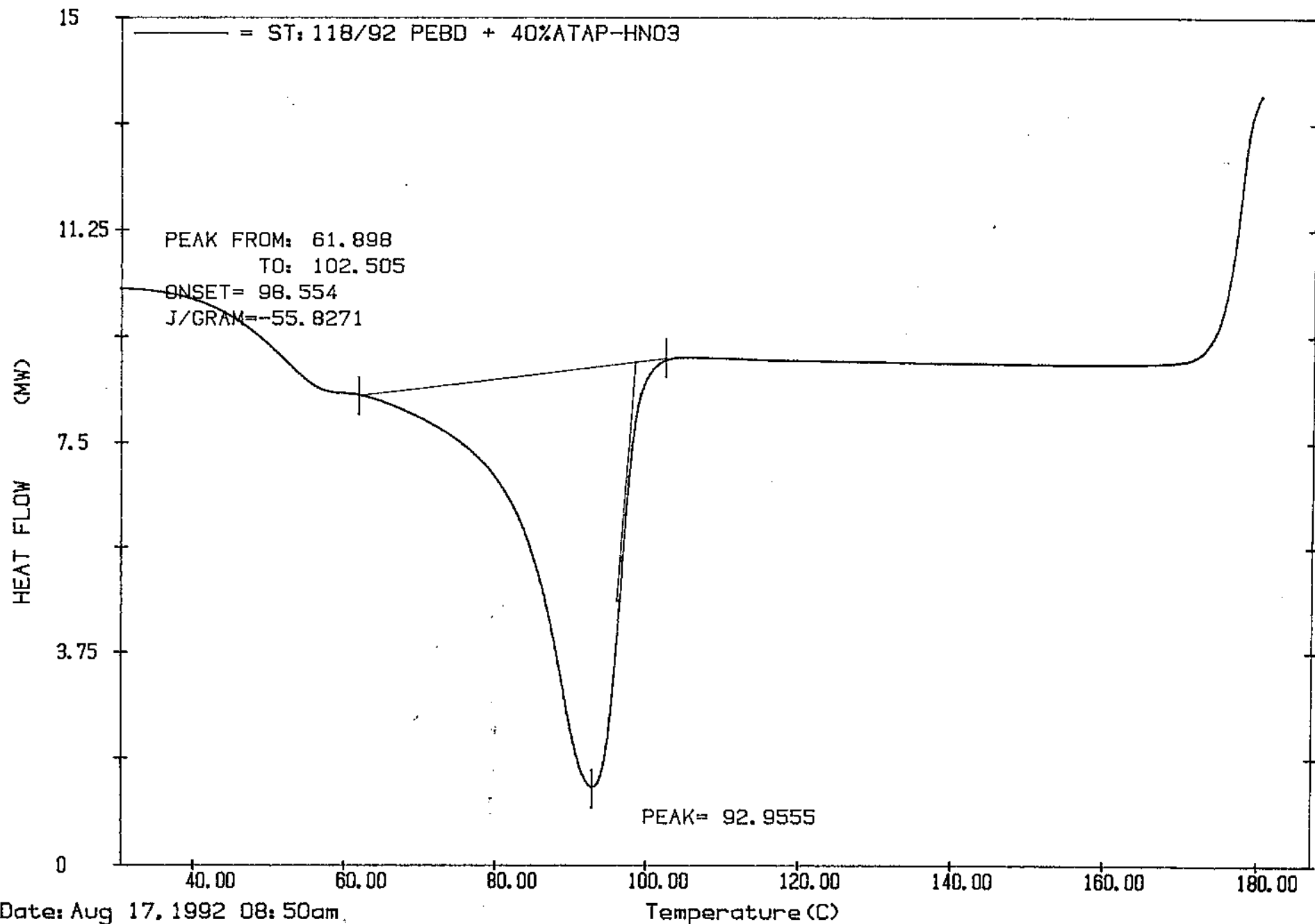
Teor (% peso)	Resist. tração (Kgf/cm ²)	Dureza (Shore D)	M. F. (Gpa)	Resist. Impacto (Energia/cm ²)
10	115.518	44.69	0.2569	15.267
20	124.367	46.37	0.3348	7.770
30	143.377	52.39	0.3724	5.310
40	142.230	54.68	0.4629	5.912
50	137.748	57.65	0.8666	4.072

**Tabela 12-Propriedades de Compósitos de Polietileno de Baixa
Densidade com Atalpigita ativada com HCl.**

Teor (% peso)	Resist. tração (Kgf/cm ²)	Dureza (Shore D)	M. F. (Gpa)	Resist. Impacto (Energia/cm ²)
10	111.179	50.16	0.27039	12.49
20	119.195	52.10	0.3709	6.907
30	126.307	51.92	0.3022	7.004
40	140.603	53.17	0.4078	5.644

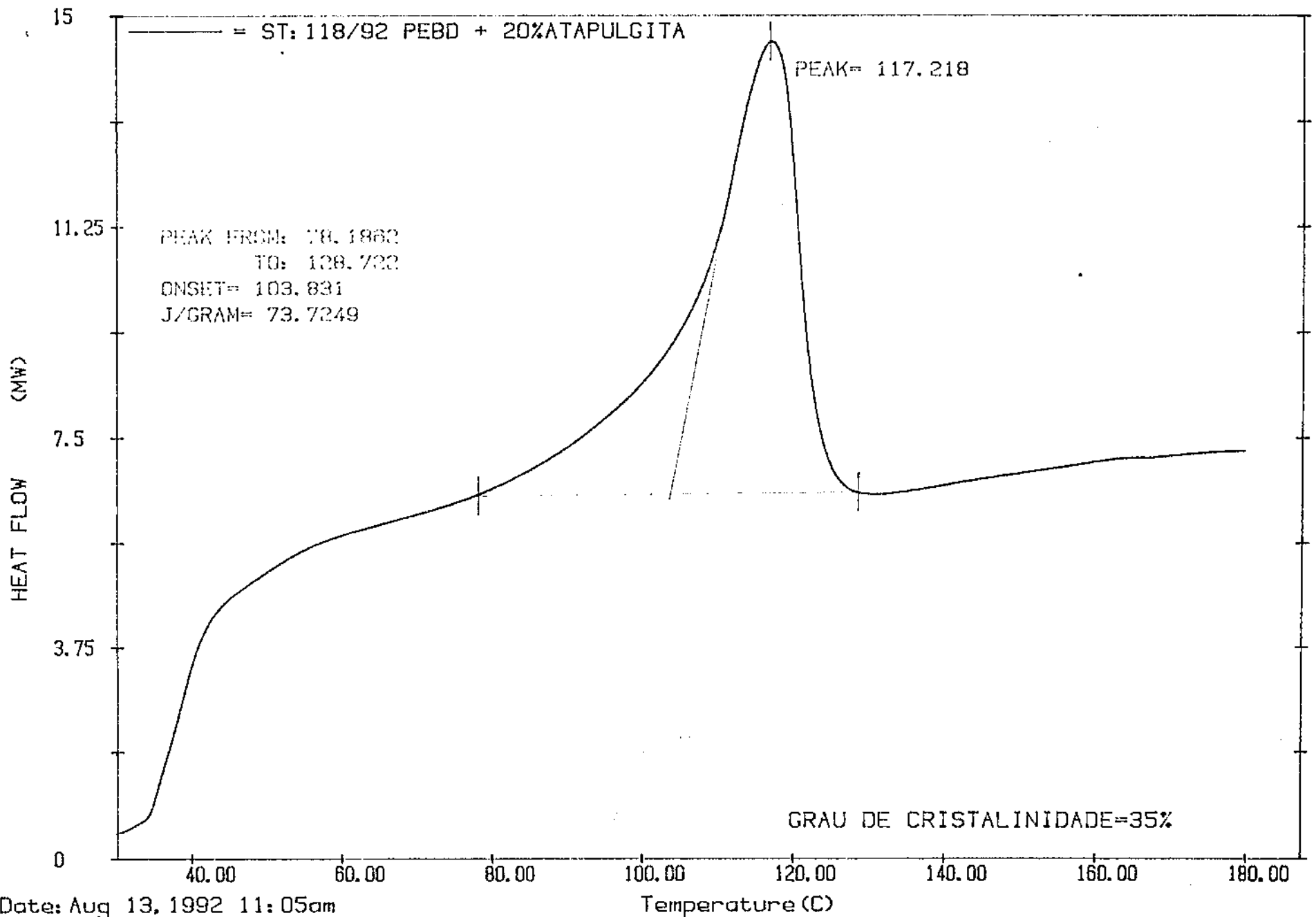
**Tabela 13-Propriedades de Compósitos de Polietileno de Baixa
Densidade com Atalpigita ativada com HNO₃**

Teor (% peso)	Resist. tração (Kgf/cm ²)	Dureza (Shore D)	M. F. (Gpa)	Resist. Impacto (Energia/cm ²)
10	117.376	49.86	0.2773	22.27
20	131.560	51.55	0.2623	9.96
30	143.510	53.66	0.3545	7.47
40	152.380	58.01	0.6695	3.76



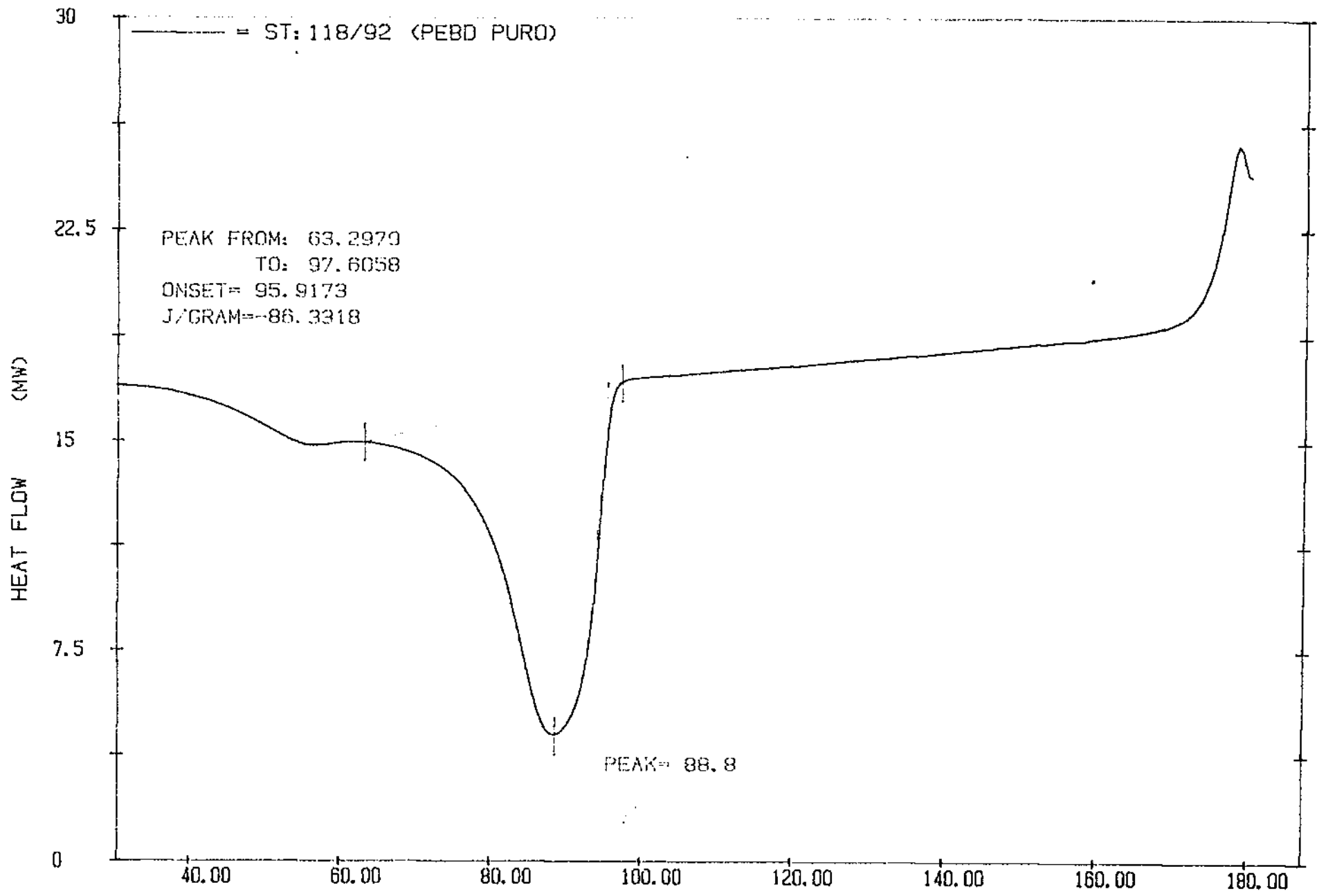
Date: Aug 17, 1992 08:50am
Scanning Rate: -20.0 C/min
Sample Wt: 5.232 mg Disk: DC45
File: PE32 HERVAL

DELTA SERIES DSC7



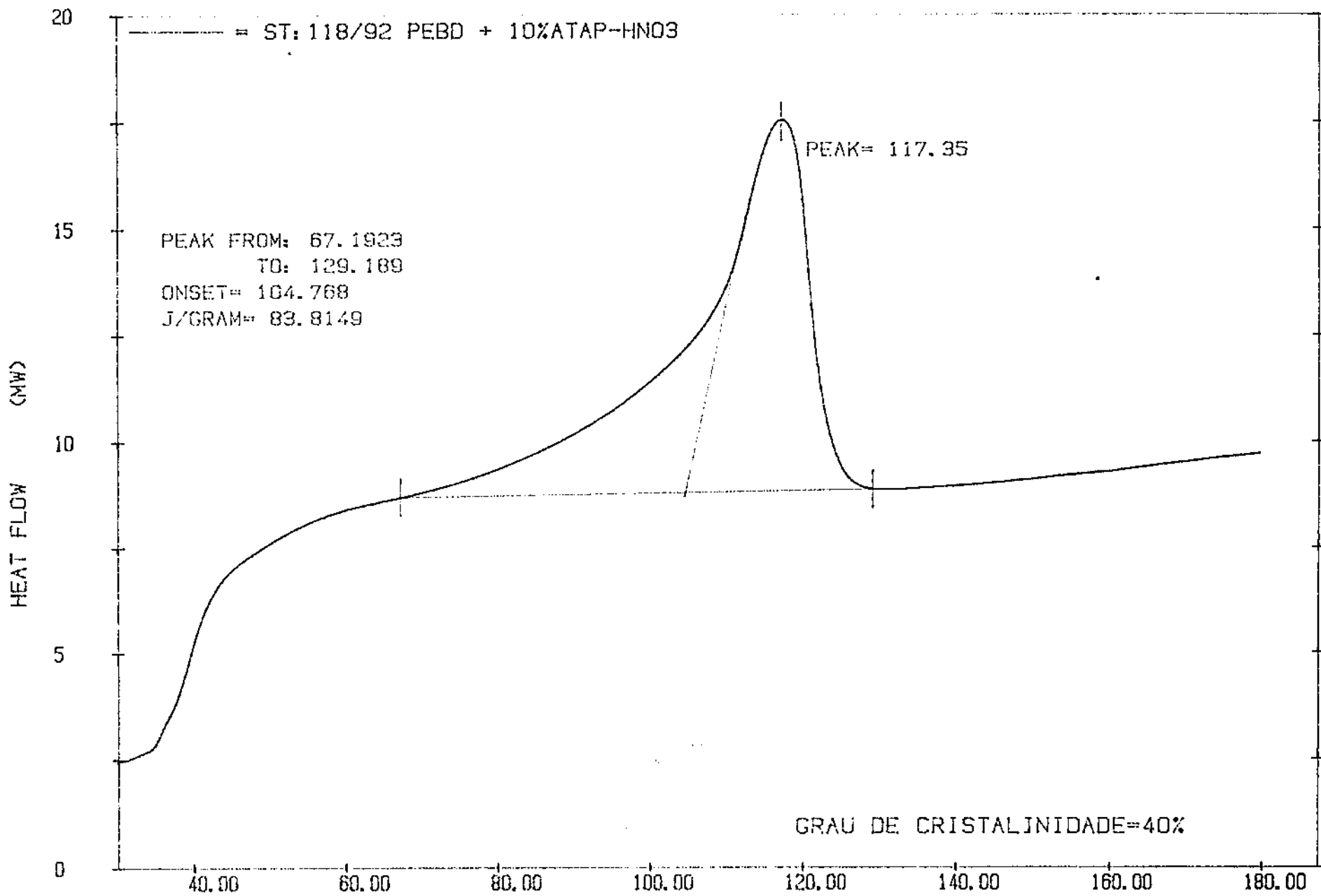
Date: Aug 13, 1992 11:05am
 Scanning Rate: 20.0 C/min
 Sample Wt: 5.212 mg Disk: DC45
 File: PE05 HERVAL

DELTA SERIES DSC7



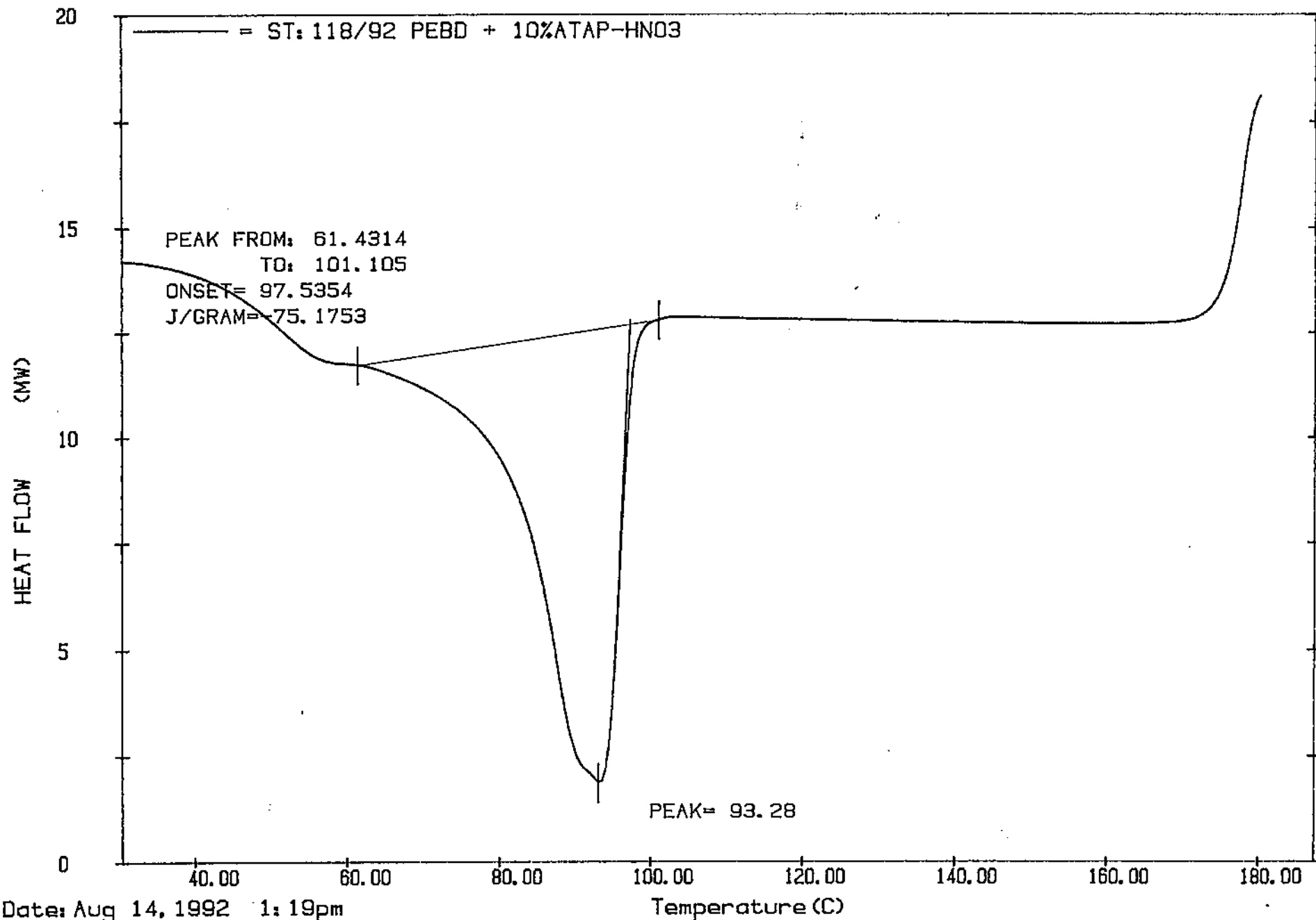
Date: Aug 13, 1992 09:51am
Scanning Rate: -20.0 C/min
Sample Wt: 5.721 mg Disk: DC45
File: PED2 HERVAL

DELTA SERIES DSC7



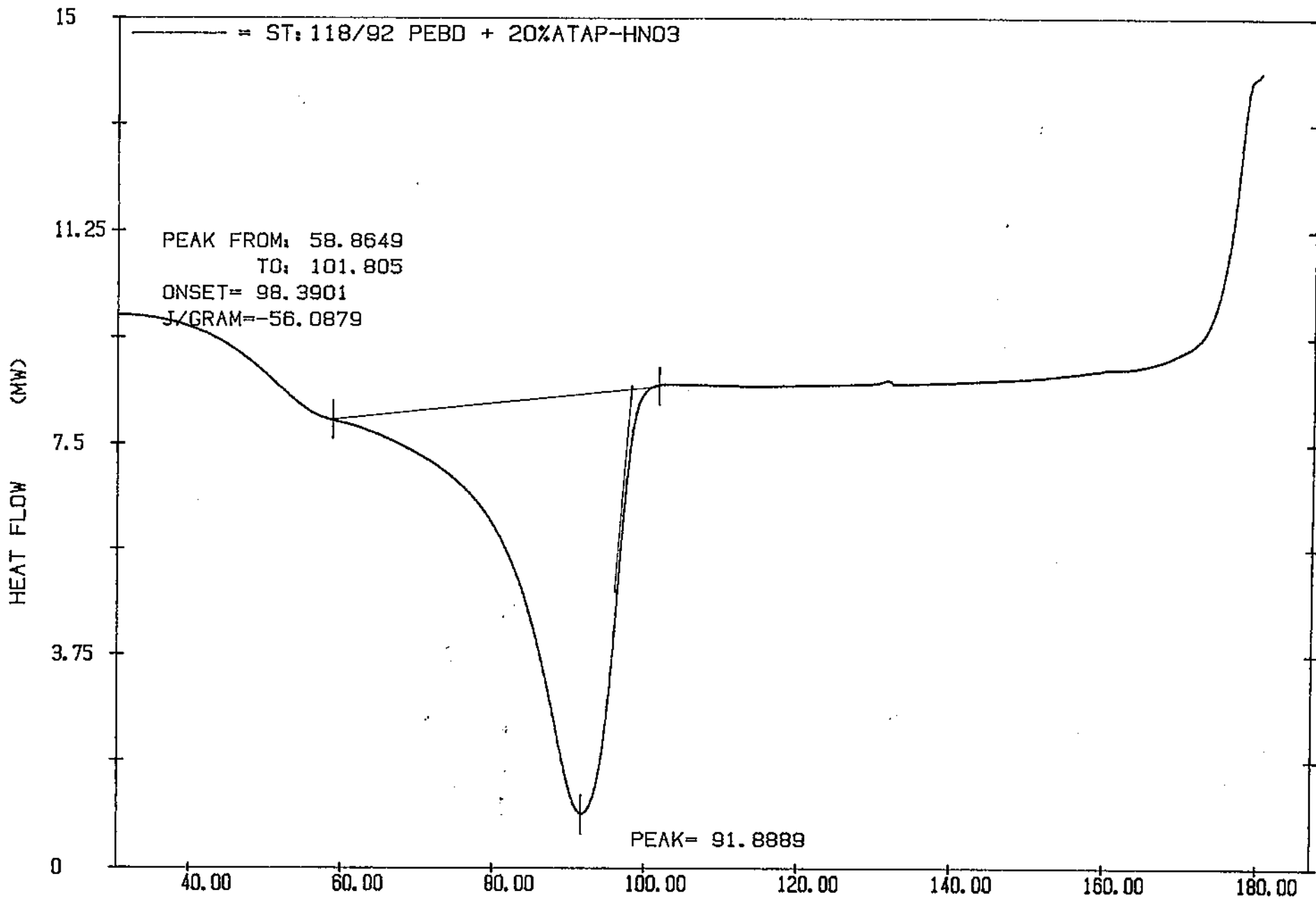
Date: Aug 14, 1992 12:00am
 Scanning Rate: 20.0 C/min
 Sample Wt: 5.607 mg Disk: DC45
 File: PE25 HERVAL

DELTA SERIES DSC7



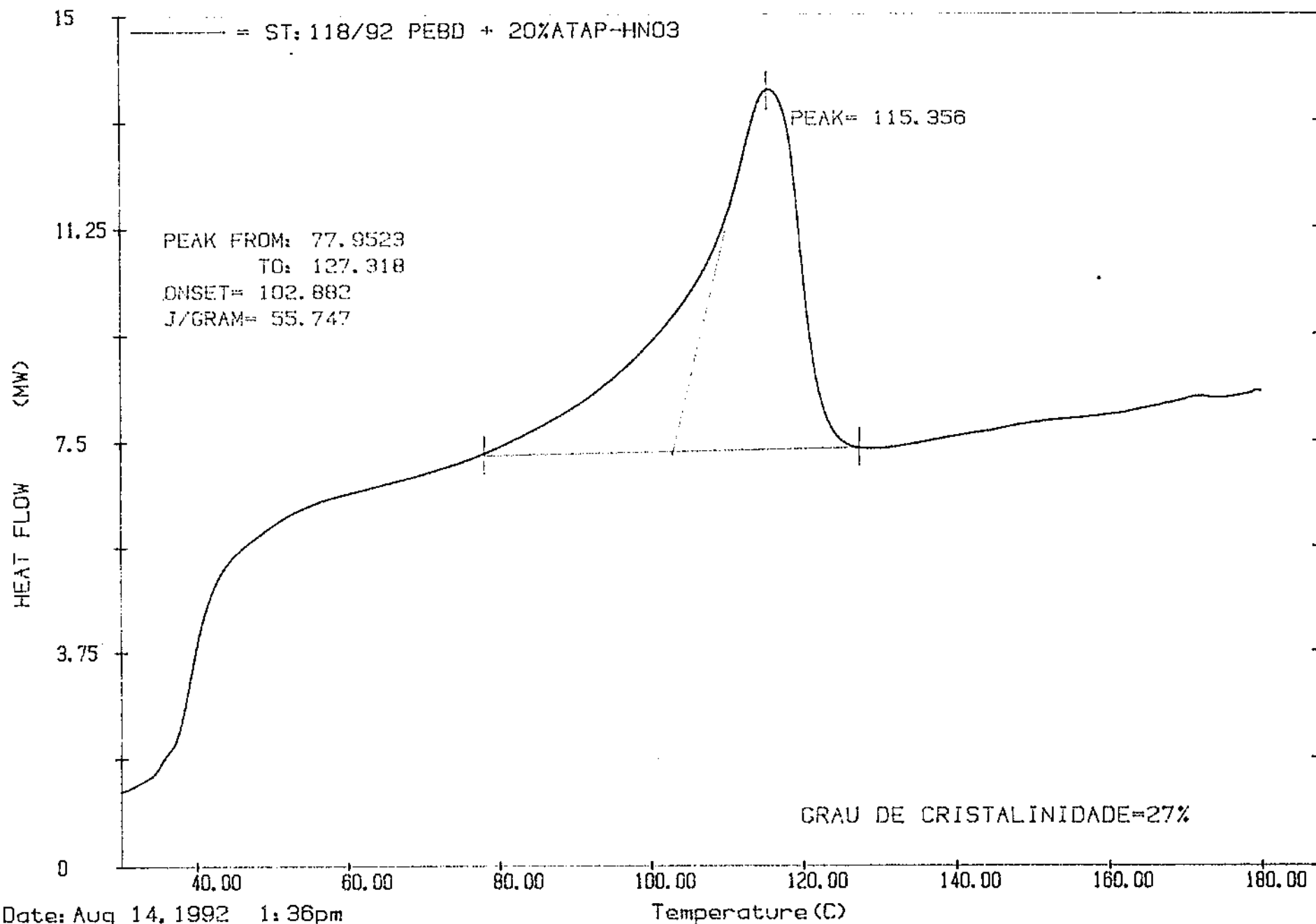
Date: Aug 14, 1992 1:19pm
Scanning Rate: -20.0 C/min
Sample Wt: 5.607 mg Disk: DC45
File: PE26 HERVAL

DELTA SERIES DSC7



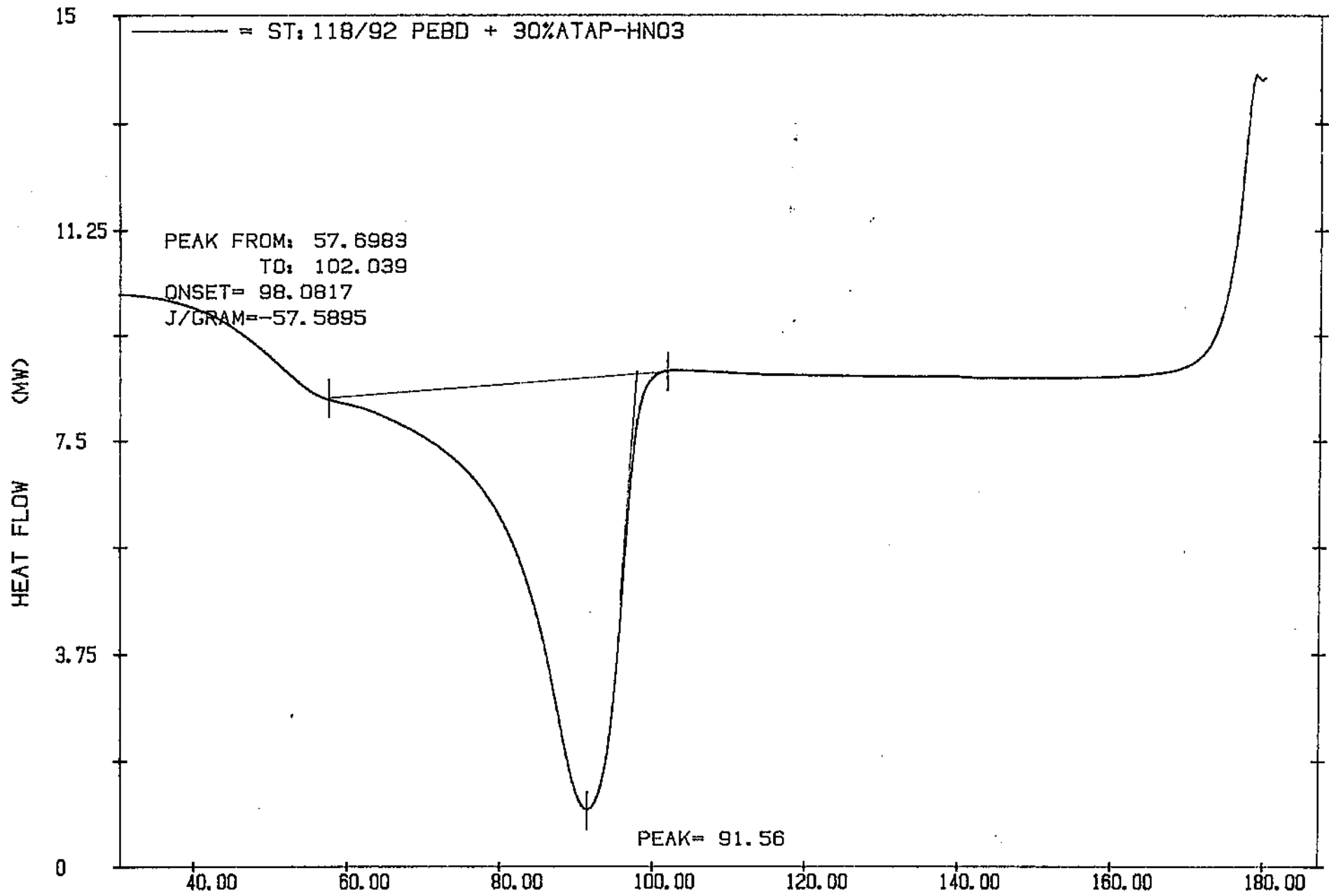
Date: Aug 14, 1992 2:12pm
Scanning Rate: -20.0 C/min
Sample Wt: 5.643 mg Disk: DC45
File: PE2B HERVAL

DELTA SERIES DSC7



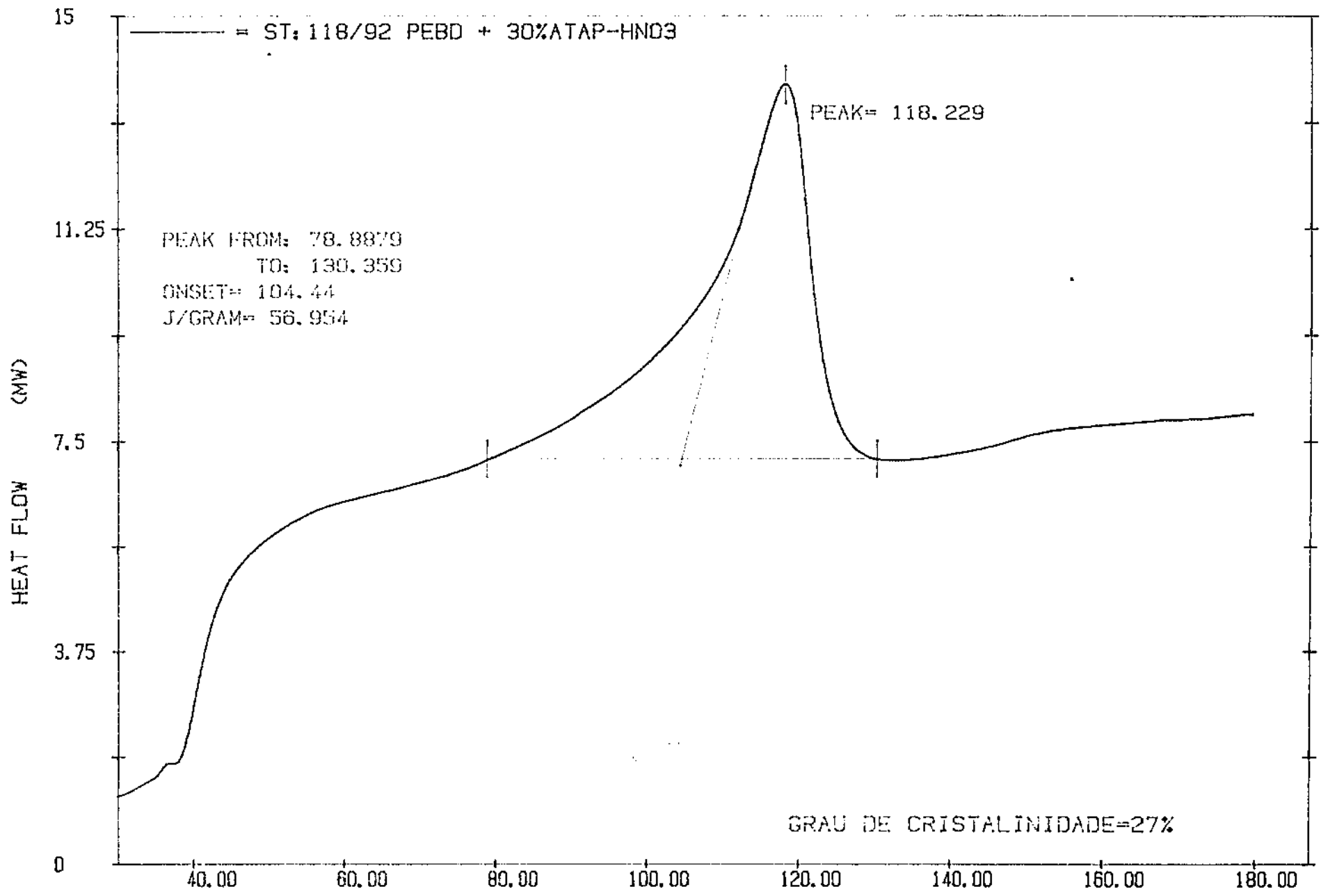
Date: Aug 14, 1992 1:36pm
 Scanning Rate: 20.0 C/min
 Sample Wt: 5.643 mg Disk: DC45
 File: PE27 HERVAL

DELTA SERIES DSC7



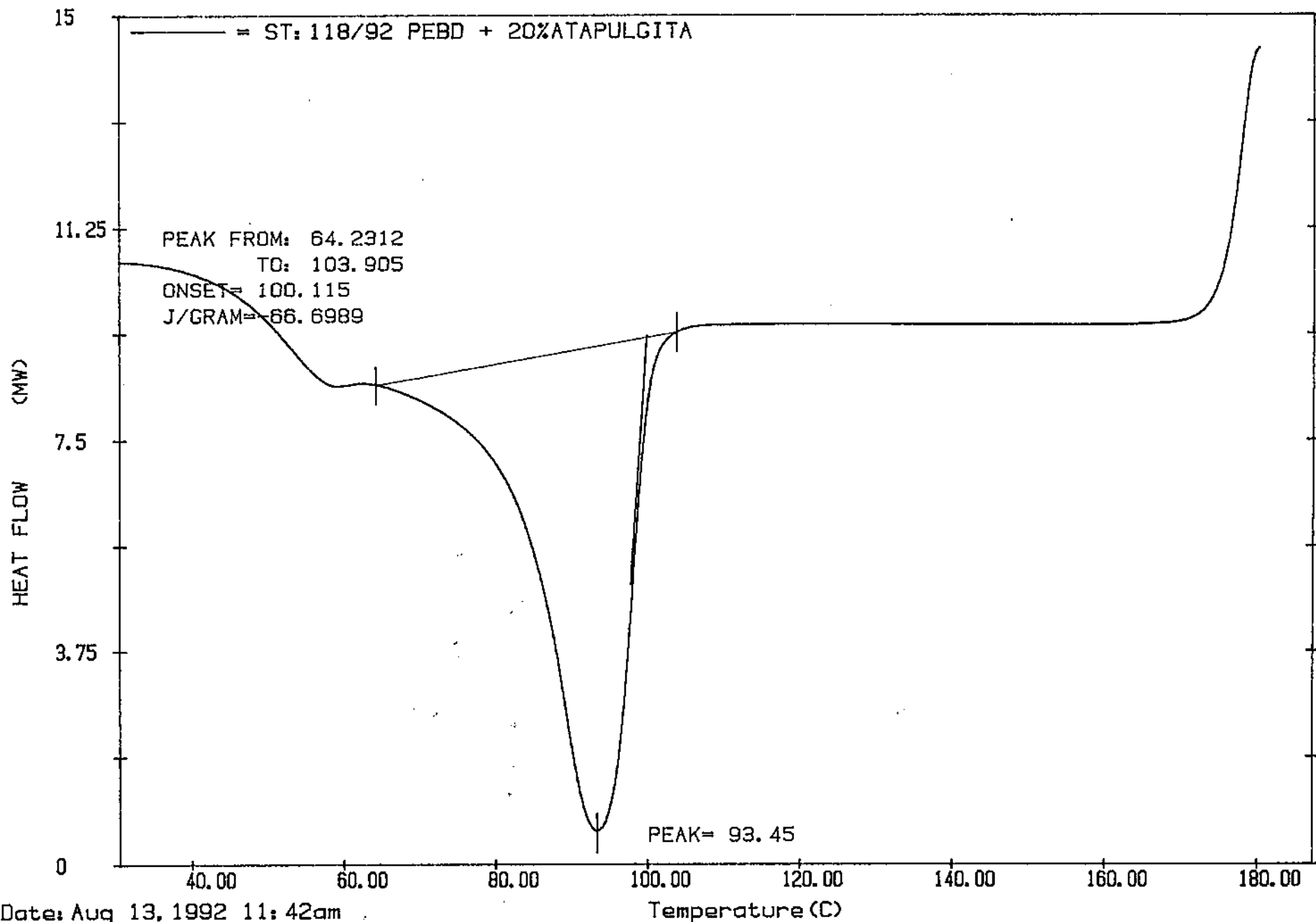
Date: Aug 14, 1992 4:30pm
 Scanning Rate: -20.0 C/min
 Sample Wt: 5.666 mg Disk: DC45
 File: PE30 HERVAL

DELTA SERIES DSC7



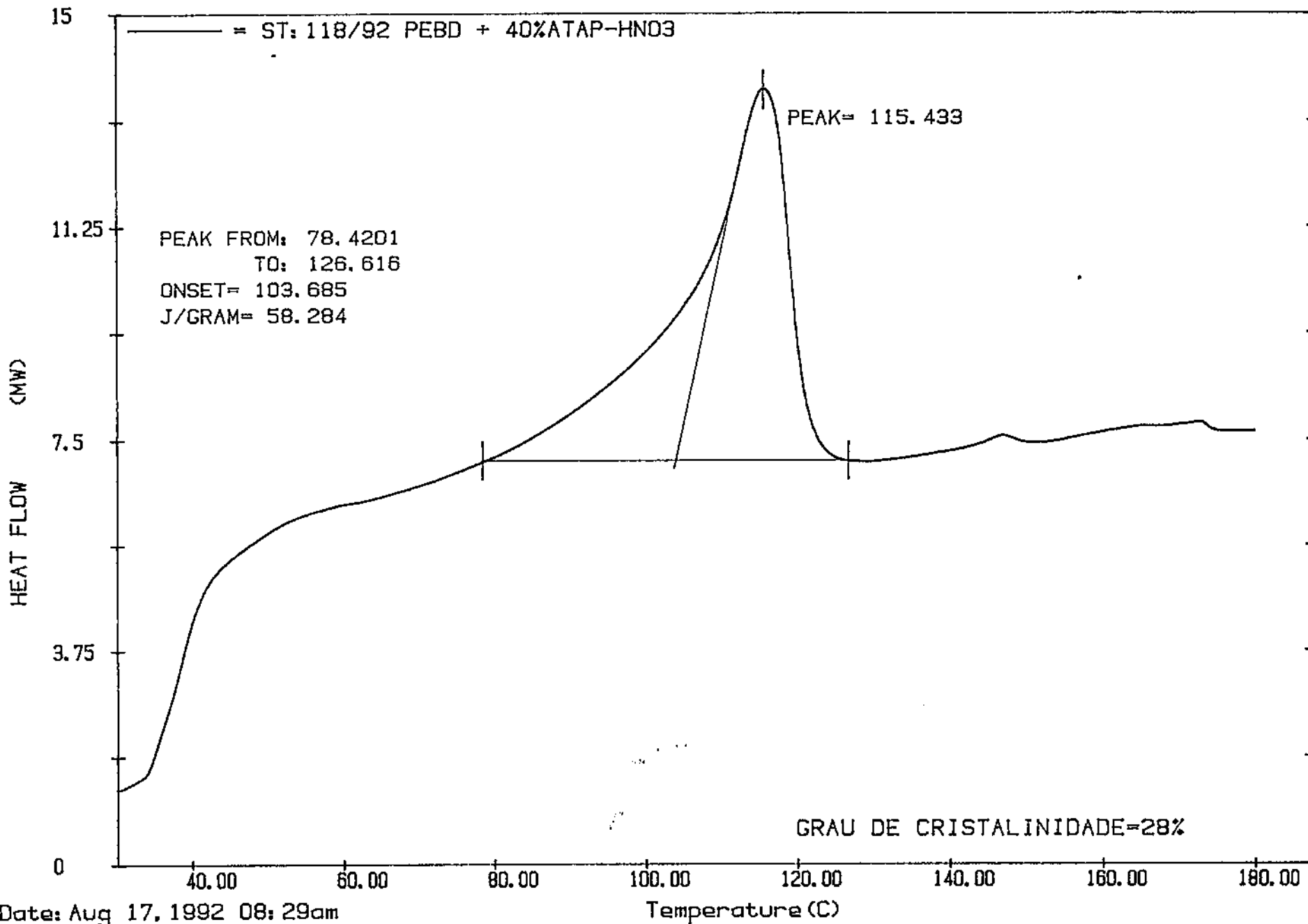
Date: Aug 14, 1992 2:34pm
 Scanning Rate: 20.0 C/min
 Sample Wt: 5.666 mg Disk: DC45
 File: PE29 HERVAL

DELTA SERIES DSC7



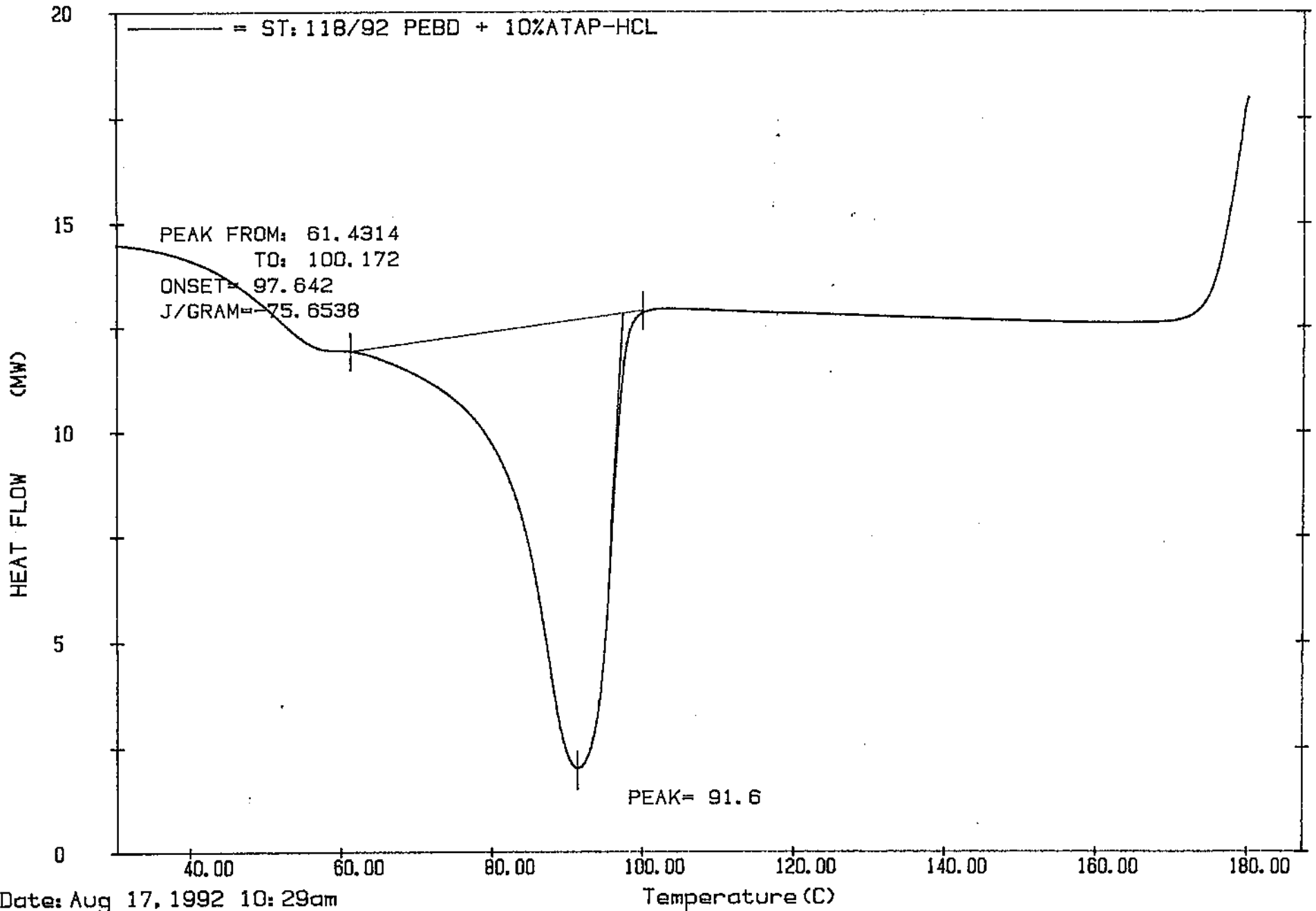
Date: Aug 13, 1992 11:42am
Scanning Rate: -20.0 C/min
Sample Wt: 5.212 mg Disk: DC45
File: PEO6 HERVAL

DELTA SERIES DSC7



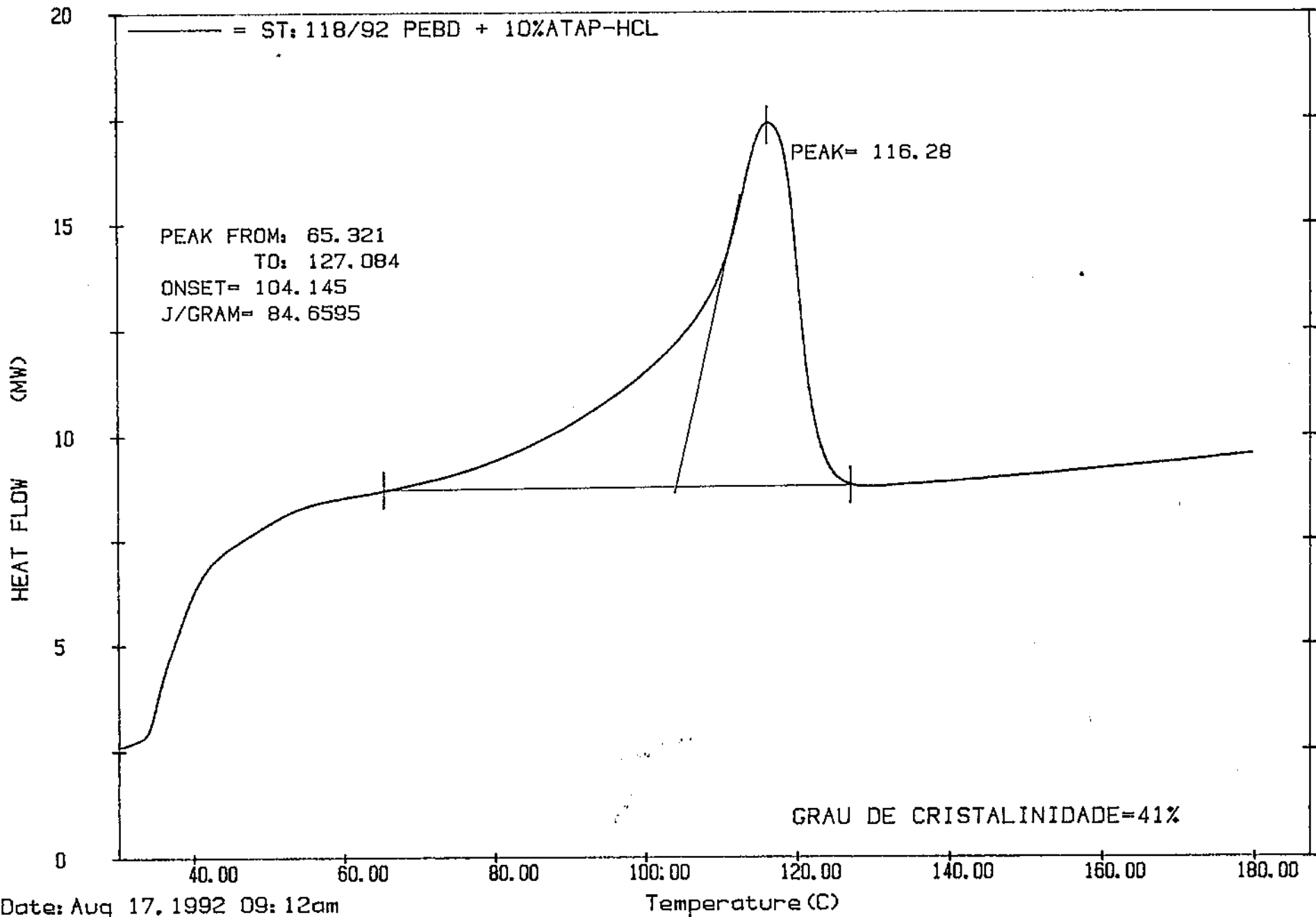
Date: Aug 17, 1992 08:29am
Scanning Rate: 20.0 C/min
Sample Wt: 5.232 mg Disk: DC45
File: PE31 HERVAL

DELTA SERIES DSC7



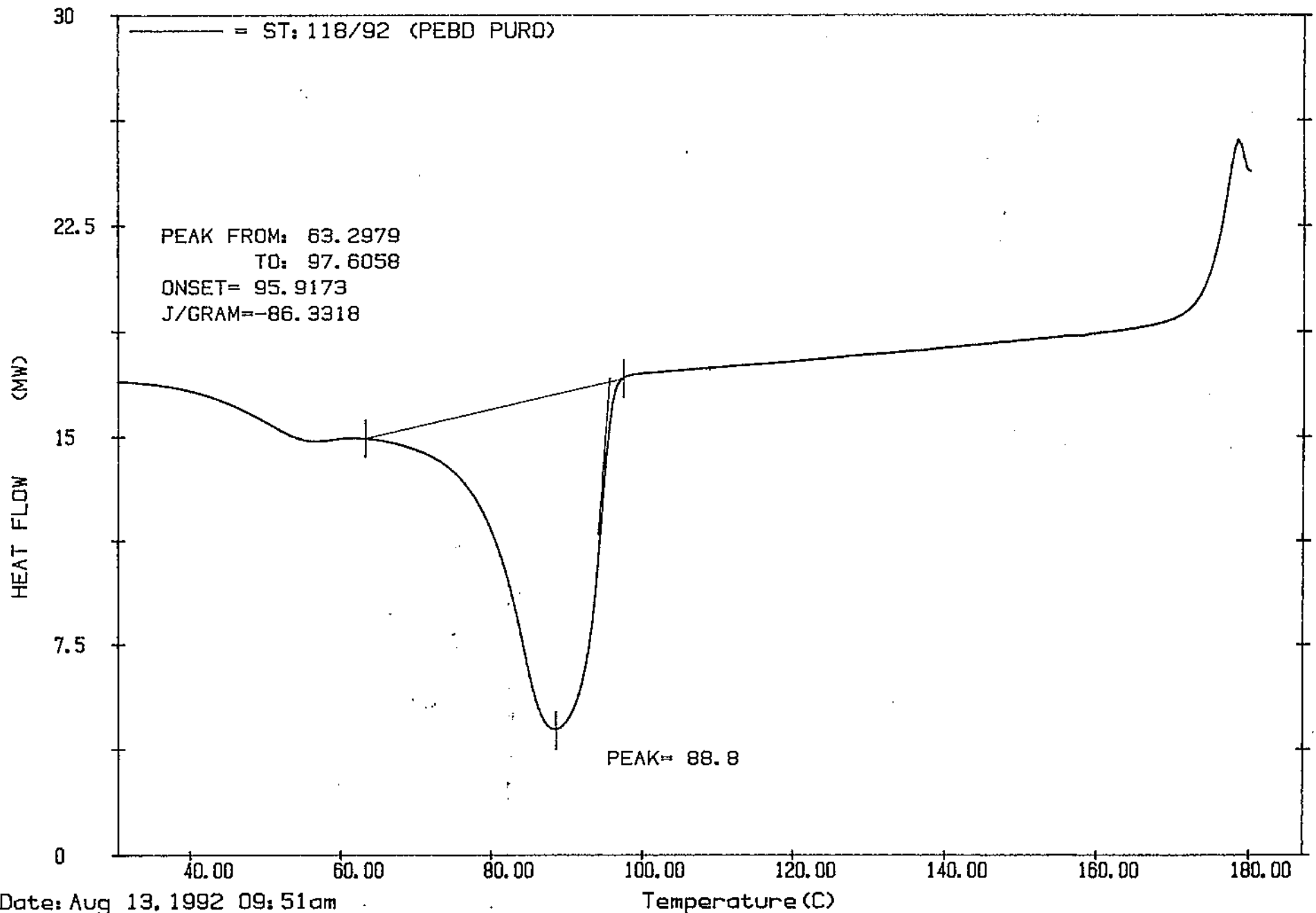
Date: Aug 17, 1992 10:29am
Scanning Rate: -20.0 C/min
Sample Wt: 5.496 mg Disk: DC45
File: PE34 HERVAL

DELTA SERIES DSC7



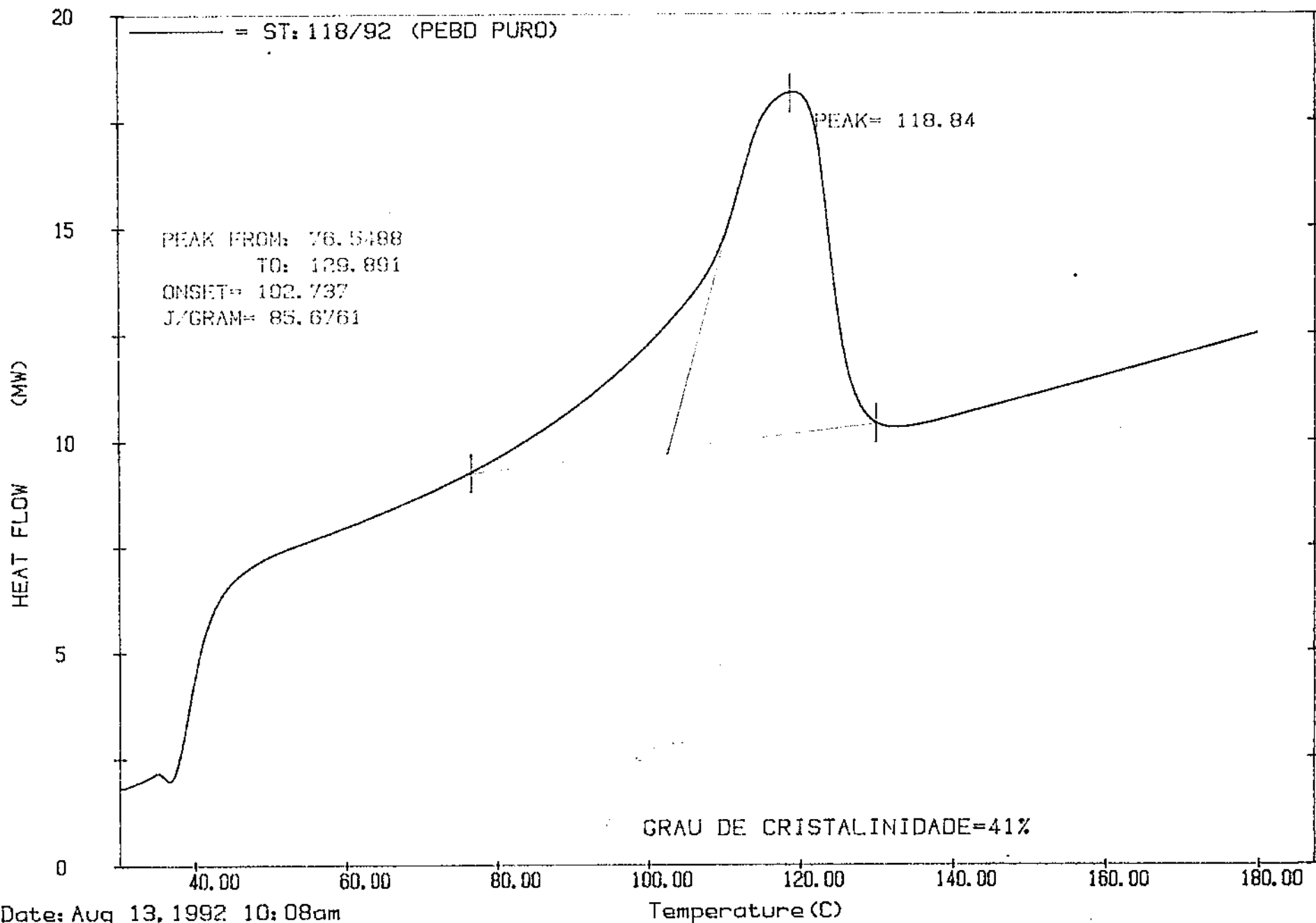
Date: Aug 17, 1992 09:12am
Scanning Rate: 20.0 C/min
Sample Wt: 5.496 mg Disk: DC45
File: PE33 HERVAL

DELTA SERIES DSC7



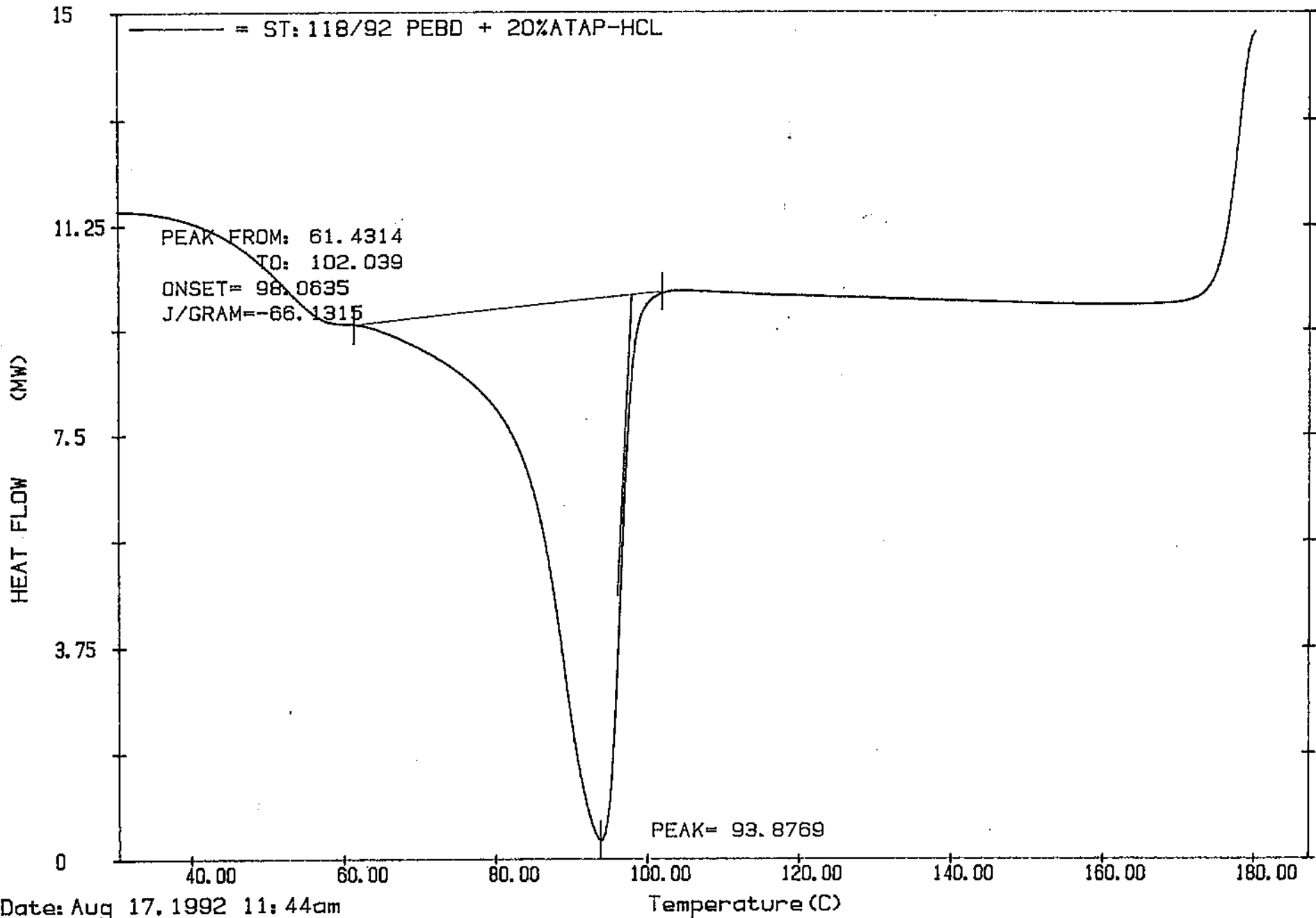
Date: Aug 13, 1992 09:51am
Scanning Rate: -20.0 C/min
Sample Wt: 5.721 mg Disk: DC45
File: PED2 HERVAL

DELTA SERIES DSC7



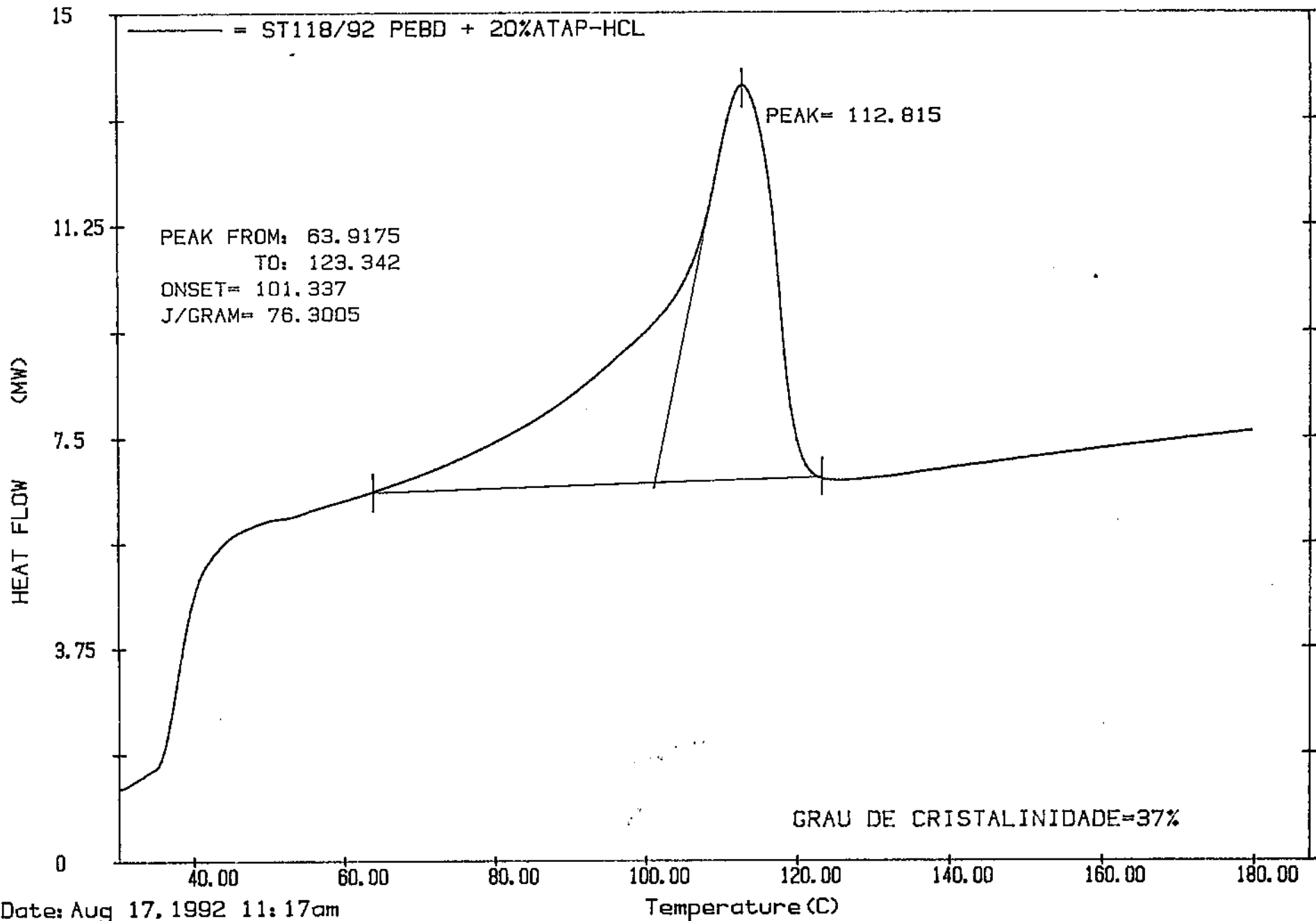
Date: Aug 13, 1992 10:08am
 Scanning Rate: 20.0 C/min
 Sample Wt: 5.721 mg Disk: DC45
 File: PED1 HERVAL

DELTA SERIES DSC7



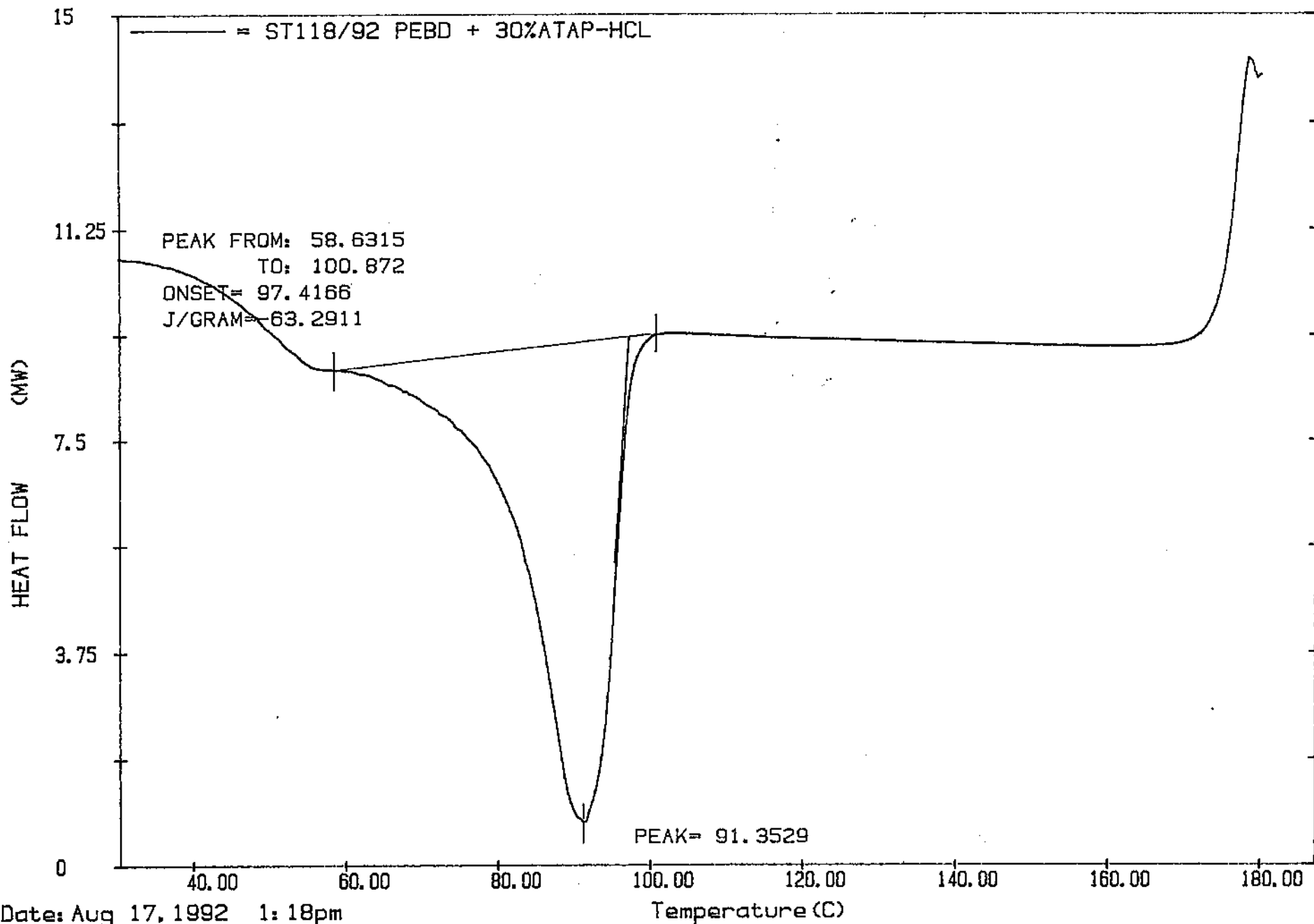
Date: Aug 17, 1992 11:44am
Scanning Rate: -20.0 C/min
Sample Wt: 5.051 mg Disk: DC45
File: PE36 HERVAL

DELTA SERIES DSC7



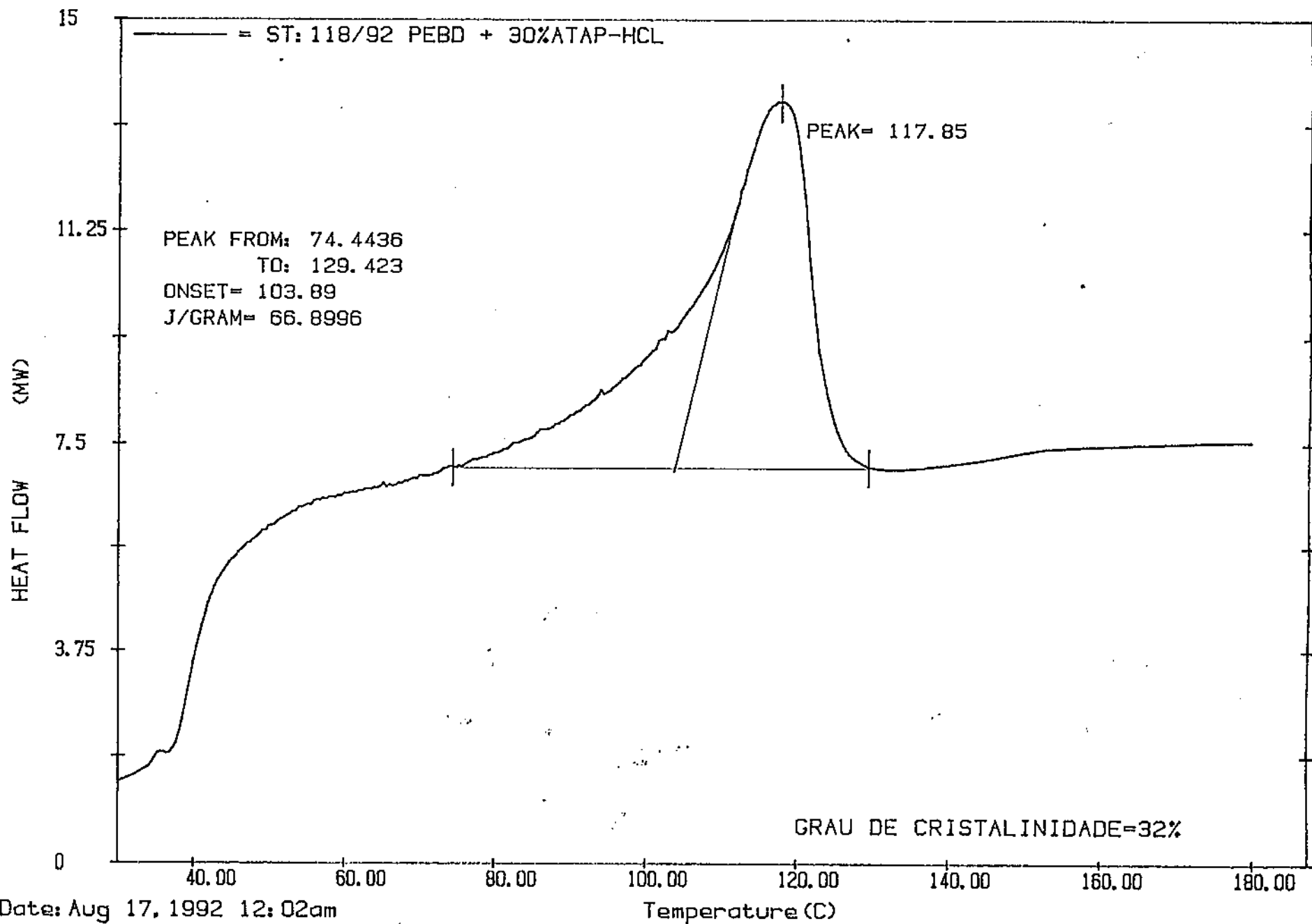
Date: Aug 17, 1992 11:17am
 Scanning Rate: 20.0 C/min
 Sample Wt: 5.051 mg Disk: DC45
 File: PE35 HERVAL

DELTA SERIES DSC7



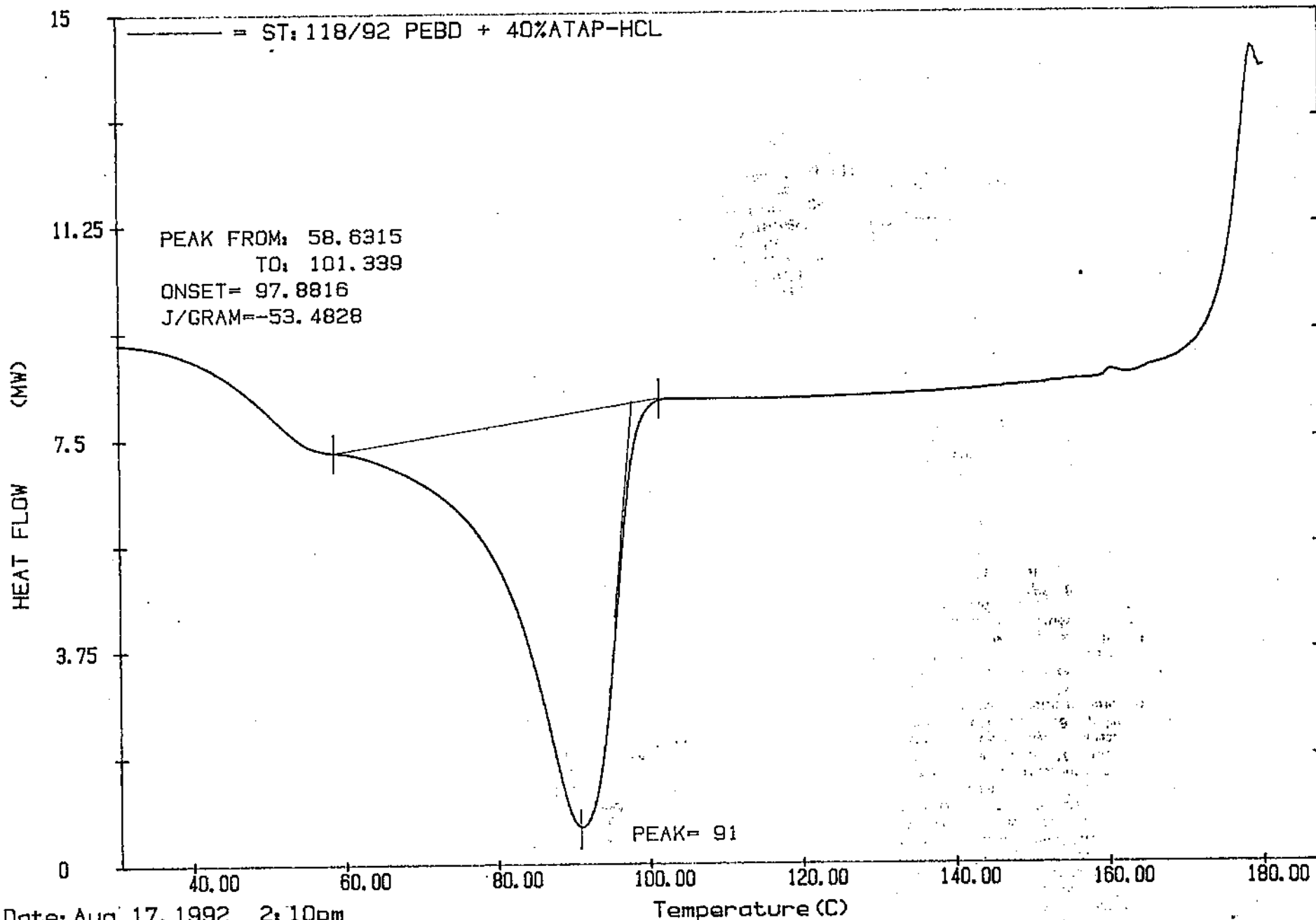
Date: Aug 17, 1992 1:18pm
Scanning Rate: -20.0 C/min
Sample Wt: 5.312 mg Disk: DC45
File: PF37 HERVAL

DELTA SERIES DSC7



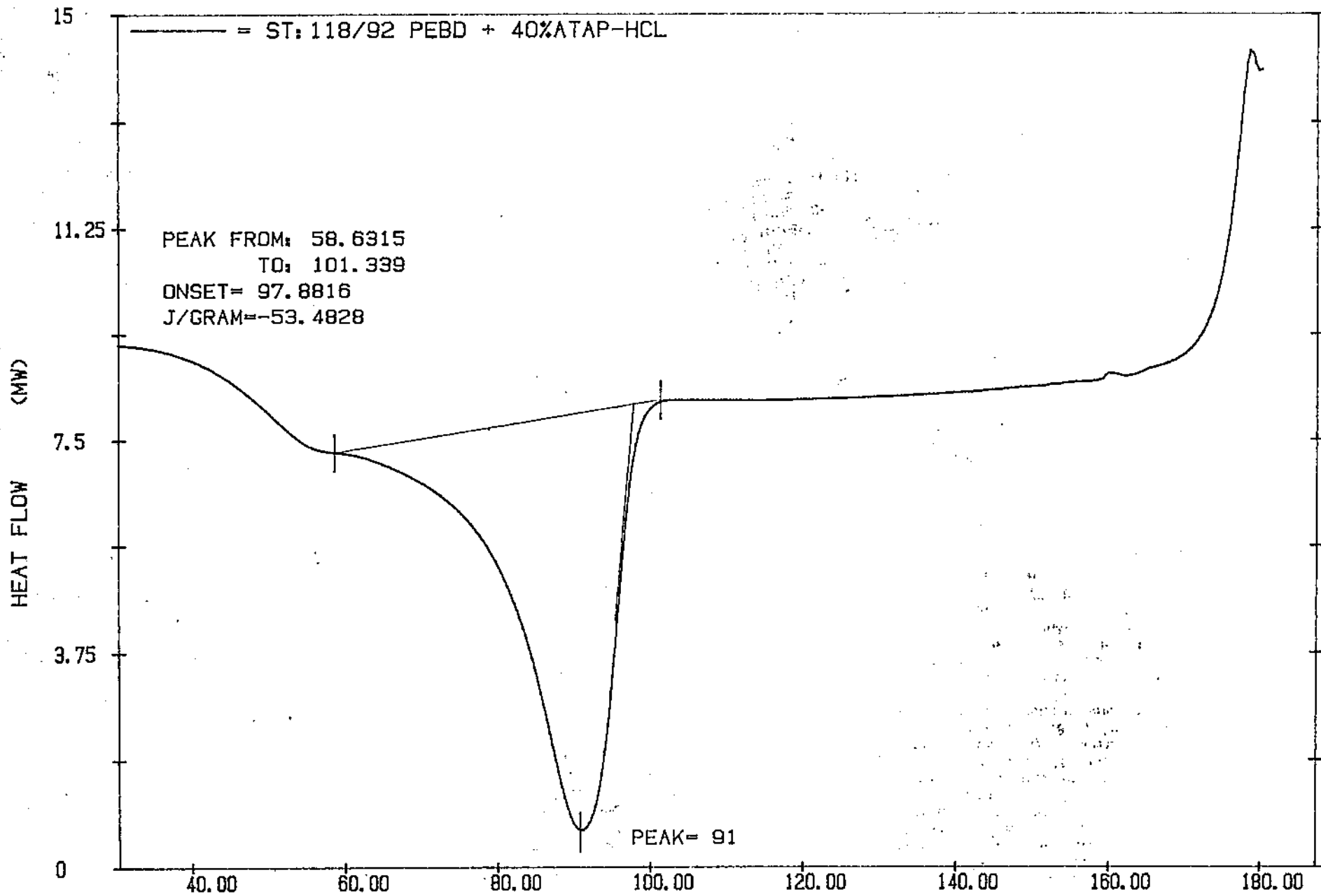
Date: Aug 17, 1992 12:02am
 Scanning Rate: 20.0 C/min
 Sample Wt: 5.312 mg Disk: DC45
 File: PE37 HERVAL

DELTA SERIES DSC7



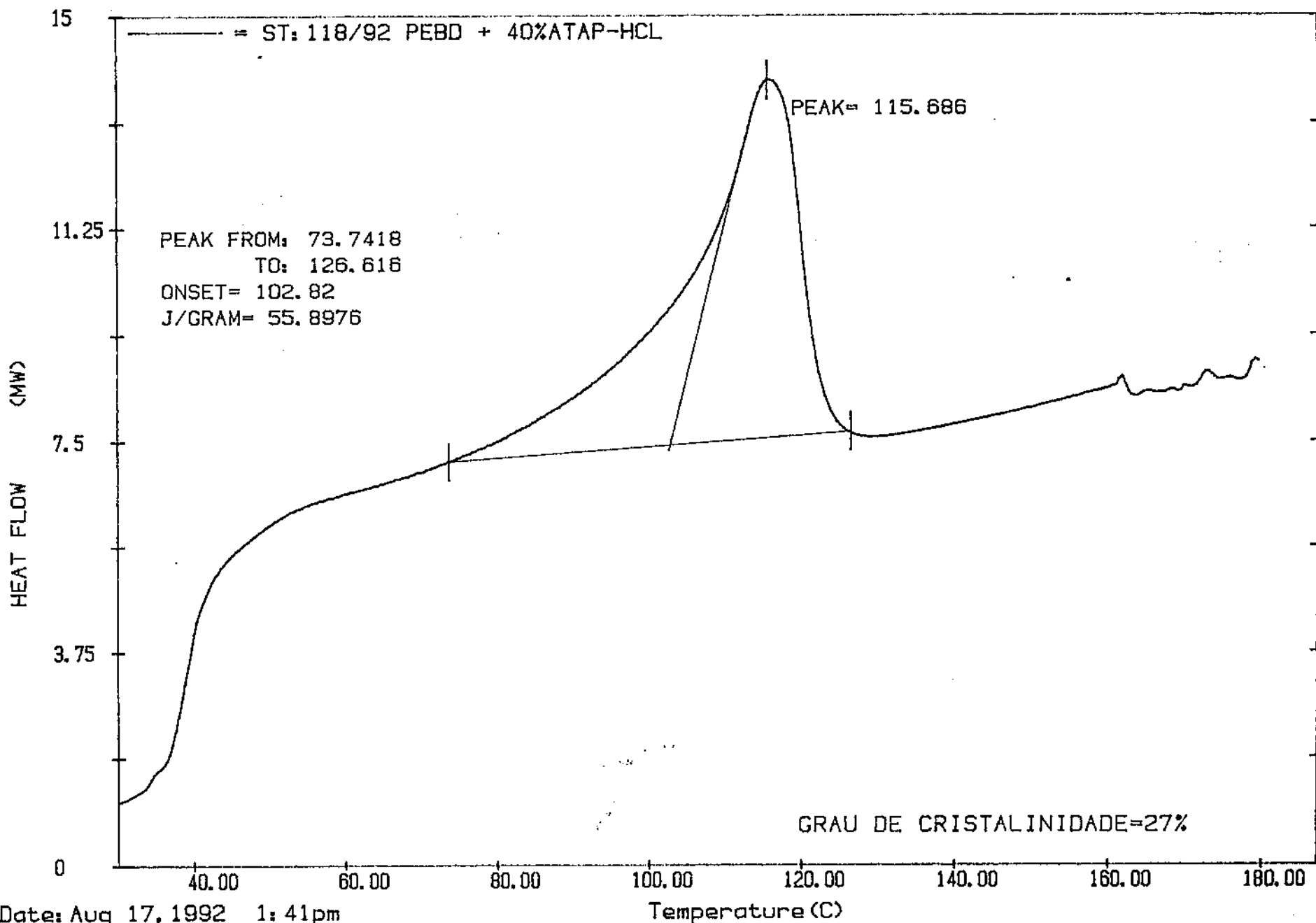
Date: Aug 17, 1992 2:10pm
Scanning Rate: -20.0 C/min
Sample Wt: 5.970 mg Disk: DC45
File: PE40 HERVAL

DELTA SERIES DSC7 (1/10/92)



Date: Aug 17, 1992 2:10pm
Scanning Rate: -20.0 C/min
Sample Wt: 5.970 mg Disk: DC45
File: PE40 HERVAL

DELTA SERIES DSC7



Date: Aug 17, 1992 1:41pm
Scanning Rate: 20.0 C/min
Sample Wt: 5.970 mg Disk: DC45
File: PE39 HERVAL

DELTA SERIES DSC7