

ANTÔNIO BASTOS TORRES LIMA

APLICAÇÕES DE CARGAS MINERAIS EM
POLÍMEROS

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de
São Paulo para obtenção do
título de mestre em Engenharia.

São Paulo
2007

ANTÔNIO BASTOS TORRES LIMA

APLICAÇÕES DE CARGAS MINERAIS EM
POLÍMEROS

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de
São Paulo para obtenção do
título de mestre em Engenharia.

Área de Concentração:
Engenharia Mineral.

Orientador:
Prof. Dr. Henrique Kahn

São Paulo
2007

DEDICATÓRIA

Dedico esse trabalho a todos, amigos e inimigos, que ajudaram e ajudam a lapidar meu espírito para que, assim, eu possa ser uma pessoa melhor.

Em especial, ao amor de minha esposa Maria Aparecida Mustafá.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao colega prof. Dr. Henrique Kahn, pelo acolhimento à idéia de realização deste trabalho e à sua orientação.

Agradeço ao prof. Dr. Douglas Gouvêa pelas informações que me ajudaram a elaborar este trabalho.

Agradeço à colega Carina Ulsen, pela gentileza da formatação deste trabalho.

Agradeço à Cristina, bibliotecária do Depto. de Engenharia de Minas, pelo auxílio na pesquisa bibliográfica.

RESUMO

As cargas minerais têm sido utilizadas em misturas com os mais variados tipos de polímeros, misturas estas chamadas compósitos, com a finalidade de barateamento de custos e, mais particularmente, porque agregam melhorias das características físicas e químicas das peças fabricadas.

As indústrias químicas fabricantes de polímeros têm procurado desenvolver novos tipos de polímeros. A disputa torna-se acirrada pelo grande mercado consumidor que existe. As empresas tentam, então, atender as mais diversas necessidades de tipos e características físicas e químicas dos materiais e peças fabricados pelas indústrias consumidoras.

No Brasil as cargas minerais ainda são utilizadas pelas indústrias, na sua maioria, de forma empírica, em misturas com os polímeros. O entendimento das propriedades intrínsecas das cargas minerais e dos polímeros, da influência da tensão superficial na interação entre eles, o desenvolvimento de novos equipamentos de medida da tensão superficial, o desenvolvimento de agentes de tratamento superficial visando melhorar a compatibilidade de energia entre a carga mineral e o polímero, tudo isso tem contribuído para uma melhor compreensão e previsão das propriedades de compósitos e nanocompósitos. Várias pesquisas têm sido desenvolvidas nesta direção, cujo intuito principal é o de comparar o efeito do uso, em polímeros, de cargas minerais diversas, tratadas e não tratadas superficialmente com agentes químicos como silanos e ácidos graxos. As características físicas e químicas dos produtos destas misturas, como alongamento, tensão de ruptura à flexão, deformações ao calor, etc, são medidas e definidas, constatando-se modificações nestas propriedades quando comparadas com as mesmas propriedades para os polímeros puros.

ABSTRACT

The mineral fillers have been used in admixtures with a large variety of polymers called composites with the purpose not only of reducing their prices but mainly due to the improvements of their physical and chemical characteristics.

The polymer manufacturers have been looking for the development of new types of polymers and composites in a battle driven by the great existing market as well as the consumers needs for products with distinct physical and chemical properties and lower prices.

In Brazil the mineral fillers are still mainly used in empirical admixtures with polymers. The understanding of the intrinsic properties of mineral fillers and polymers, the influence of the surface tensions in the mineral/polymer interactions, the development of new equipments for measuring the surface tension, as well as chemical agents to promote the surface compatibility between mineral and polymer, has contributed for a better understanding and foreseeing the properties of composites and nanocomposites.

Many researches have been developed under this direction with the goal of comparing the effect of using mineral fillers with and without superficial treatment by by chemical agents in admixed with polymers. The physical and chemical properties of these composites, such as elongation, flexural tensile strength, heating behavior and many others are measured and defined, supporting the properties enhancement when compared with the same properties for the stand alone polymers.

SUMÁRIO

página

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	OBJETIVOS	2
1.2	ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO	2
1.2.1	<i>Capítulo 1 - Introdução.....</i>	3
1.2.2	<i>Capítulo 2 - Cargas minerais em polímeros.....</i>	3
1.2.3	<i>Capítulo 3 - Polímeros.....</i>	3
1.2.4	<i>Capítulo 4 - Interações entre cargas minerais e polímeros.....</i>	3
1.2.5	<i>Capítulo 5 - Tratamento superficial de cargas minerais.....</i>	3
1.2.6	<i>Capítulo 6 - Interação carga mineral/polímero</i>	3
1.2.7	<i>Capítulo 7 - Nanocompósitos.....</i>	3
1.2.8	<i>Capítulo 8 - Conclusões.....</i>	3
2	CARGAS MINERAIS EM POLÍMEROS	4
2.1	PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS DAS CARGAS MINERAIS	4
2.1.1	<i>Propriedades mineralógicas.....</i>	5
2.1.2	<i>Propriedades físico-químicas de superfície.....</i>	6
2.1.3	<i>Granulometria e área de superfície específica.....</i>	7
2.1.4	<i>Relação de aspecto (aspect ratio).....</i>	8
2.2	PRINCIPAIS MINERAIS UTILIZADOS COMO CARGAS EM POLÍMEROS.....	9
2.2.1	<i>Talco.....</i>	12
2.2.2	<i>Pirofilita.....</i>	12
2.2.3	<i>Caulim.....</i>	13
2.2.4	<i>Esmectitas</i>	13
2.2.5	<i>Minerais micáceos</i>	14
2.2.6	<i>Carbonatos - calcita e dolomita.....</i>	15
2.2.7	<i>Sílica.....</i>	15
2.2.8	<i>Wolastonita</i>	15
2.2.9	<i>Barita</i>	15
2.2.10	<i>Filito.....</i>	16
3	POLÍMEROS	17
3.1	CADEIAS MACROMOLECULARES EM HOMOPOLÍMEROS E COPOLÍMEROS.....	17

3.2	CLASSIFICAÇÃO DOS POLÍMEROS QUANTO AO COMPORTAMENTO MECÂNICO.....	20
3.3	PROPRIEDADES DOS POLÍMEROS.....	20
3.3.1	<i>Propriedades físicas</i>	20
3.3.2	<i>Propriedades químicas</i>	25
3.3.3	<i>Propriedades físico-químicas</i>	26
4	INTERFACE ENTRE CARGAS MINERAIS E POLÍMEROS	28
4.1	MISTURAS ENTRE CARGA MINERAL E POLÍMERO	28
4.2	AGREGADOS DE PARTÍCULAS	28
4.3	FORÇAS DE COESÃO E ADESÃO	31
4.4	TENSÃO SUPERFICIAL.....	32
4.4.1	<i>Trabalho de adesão</i>	33
4.4.2	<i>Trabalho de imersão</i>	34
4.4.3	<i>Trabalho de espalhamento</i>	34
4.4.4	<i>Trabalho de dispersão</i>	36
4.5	TENSÃO SUPERFICIAL DE POLÍMEROS	37
4.6	TENSÃO SUPERFICIAL DE CARGAS MINERAIS.....	38
4.7	EFEITO DA ÁGUA NAS CARGAS MINERAIS E COMPÓSITOS	40
5	TRATAMENTO SUPERFICIAL DE CARGAS MINERAIS ..	42
5.1	POR QUE SE FAZER UM TRATAMENTO SUPERFICIAL?	42
5.1.1	<i>Organossilanos</i>	43
5.1.2	<i>Ácidos graxos</i>	45
5.1.3	<i>Influência do tipo de agente de tratamento nas propriedades do compósito</i>	45
5.1.4	<i>Classes de tratamento superficial</i>	46
5.1.5	<i>Métodos de tratamento superficial de carga mineral</i>	46
6	COMPÓSITO.....	48
6.1	MECANISMOS DE ADESÃO	48
6.2	INFLUÊNCIAS DA CARGA MINERAL SOBRE O POLÍMERO	49
6.2.1	<i>Influência da carga na temperatura de transição vítrea do polímero..</i>	49
6.2.2	<i>Influência da carga na cristalização do polímero</i>	50
6.2.3	<i>Homogeneização</i>	51
6.2.4	<i>Reologia</i>	54
6.2.5	<i>Efeitos da carga mineral nas propriedades físicas e químicas do compósito</i>	55
7	NANOCOMPÓSITOS.....	59

7.1	ESTRUTURA DO NANOCOMPÓSITO.....	59
7.2	PROPRIEDADES DOS NANOCOMPÓSITOS	60
7.3	FORMAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS CONTENDO ESMECTITAS	61
7.3.1	<i>Intercalação em solução</i>	61
7.3.2	<i>Intercalação em polímeros no estado de fusão</i>	62
7.3.3	<i>Polimerização in-situ</i>	62
8	CONCLUSÕES	64
8.1	CONCLUSÕES	64
8.2	RECOMENDAÇÕES.....	65
9	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	67

LISTA DE TABELAS

	pág.
Tabela 1 - Métodos de medidas de tamanho de partículas.....	7
Tabela 2 - Relação de aspecto para as cargas minerais.....	9
Tabela 3 - Principais características físicas e químicas de minerais usados como carga em polímeros	11
Tabela 4 - Tipos de homopolímeros	19
Tabela 5 - Propriedades mecânicas (Mano, 1991).....	22
Tabela 6 - Propriedades térmicas de polímeros (Mano, 1991)	23
Tabela 7 - Propriedades elétricas de polímeros (Mano, 1991).....	24
Tabela 8 - Propriedades ópticas de polímeros (Mano, 1991).....	24
Tabela 9 - Outras propriedades físicas de polímeros (Mano, 1991)	25
Tabela 10 - Propriedades químicas de polímeros (Mano, 1991)	25
Tabela 11 - Propriedades físico-químicas de polímeros (Mano, 1991)	27
Tabela 12 - Tensão superficial de alguns materiais	40
Tabela 13 - Estimativa entre as proporções de agentes de tratamento superficial consumidos mundialmente.....	42
Tabela 14 - Comportamento mecânico do compósito EPDM - talco. Fonte: Raney et al, 1974.....	46
Tabela 15 - Comparação dos métodos de tratamento superficial. Fonte: (Liaw et al, 1998).....	47
Tabela 16 - Energia das forças de adesão. Fonte: Wu (1982).....	49

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1 - Representação do plano basal (001) de filossilicato mostrando a presença de silanóis (Fonte: Xanthos, 2005)	6
Figura 2 - Ilustração da relação de aspecto de partículas acicular e micácea. Fonte: Wypych (2000)	8
Figura 3 - Estruturas cristalinas dos principais minerais usados como carga em polímeros, no Brasil.	10
Figura 4 - Planos de clivagem do talco. Imagens de elétrons secundários ao microscópio eletrônico de varredura, (Ciminelli, 1988)	12
Figura 5 - Duas lamelas de esmectita sobrepostas, unidas por forças de van der Waals.....	14
Figura 6 - Muscovita tratada com TiO ₂ . Fonte: Ciminelli, 1988.	15
Figura 7 - Tipos de cadeias macromoleculares de polímeros. Canevarolo (2002).....	17
Figura 8 - Homopolímero com monômero tipo A. Canevarolo (2002).....	17
Figura 9 - Homopolímero com monômero tipo B. Canevarolo (2002).....	18
Figura 10 - Copolímero alternado. Canevarolo (2002).....	18
Figura 11 - Copolímero em bloco. Canevarolo (2002).....	18
Figura 12 - Copolímero grafítizado ou enxertado. Canevarolo (2002).....	18
Figura 13 - Copolímero estatístico. Canevarolo (2002).....	18
figura 14 – Energia potencial de interação atrativa devido à força de van der Walls em função da distância de separação entre as partículas. Fonte: Pandolfelli et al (2000).....	30
Figura 15 - Ilustração de experiências (forças de coesão e adesão). Fonte: Navarro (1997).....	32
Figura 16 – Tensão superficial de sólido. Fonte: Rauwendaal (1998).....	35
Figura 17 – Efeito do ângulo de contato na mudança de energia livre, para os vários processos de molhabilidade.....	36
Figura 18 - Esquema de reação do organossilano com a argila (Plueddemann, 1974)	44
Figura 19 - Gráfico adesão X tamanho de partícula. Fonte: Pukánszky (1995)	52
Figura 20 - Gráfico interação X superfície coberta. Fonte: Pukánszky (1995)	53
Figura 21 - Número de agregados X (%) ácido esteárico. Fonte: Pukánszky (1995).....	53

1 INTRODUÇÃO

As cargas minerais são substâncias inorgânicas compostas por grãos muito pouco flexíveis que são incorporados à massa de polímero (Rothon, 1995) ou a fibras de celulose (papel); os polímeros, por sua vez, são substâncias orgânicas elaboradas a partir da polimerização de compostos orgânicos, sendo constituídos por cadeias carbônicas flexíveis e moldáveis (Canevarolo, 2002).

Os polímeros, quando puros, apresentam propriedades que muitas vezes não atendem às especificações técnicas que as peças finais fabricadas a partir deles devem possuir. Propriedades dos polímeros tais como resistência à tração, resistência química a ataques ácidos e básicos, resistência à deformação ao calor, etc, são aprimoradas através da adição de cargas minerais, tratadas superficialmente ou não, em quantidades adequadas.

Pesquisas feitas com cargas minerais empregadas em misturas com polímeros, os compósitos, visam estabelecer qual carga mineral é mais adequada para ser usada em conjunção com um determinado tipo de polímero de modo a se atingir propriedades previamente estabelecidas. Não é qualquer carga mineral que, misturada com determinado polímero, fará com que o compósito apresente as características físicas e químicas desejadas; por exemplo, alguns trabalhos enfatizam os diferentes comportamentos que os compósitos adquirem em função das diferenças nas formas de partículas das cargas a eles incorporados (Oréfice et al, 1994, Paoli et al, 2002).

As interações entre as cargas minerais e os polímeros são dificultadas pelo fato de que as cargas minerais apresentam superfícies polares aliadas a elevados valores de áreas de superfície específica, ao passo que os polímeros geralmente apresentam superfícies apolares. Essa incompatibilização polar faz com que a carga não seja “molhada” pelo polímero, assim como não haja sua dispersão. Para compatibilizar essas diferenças polares, são utilizados produtos químicos em tratamentos de superfície da carga mineral objetivando minimizar as suas naturezas polares. Vários estudos realizados comprovam a melhora da compatibilidade entre a carga mineral e o polímero quando esta carga mineral é tratada superficialmente por compostos tais

como silanos, ácidos graxos e poliméricos (Diaz, 1999, Awad et al, 2004, Araújo et al, 2004), melhorando a “molhabilidade” e dispersão da carga pelo polímero.

Significativos trabalhos de pesquisas têm sido realizados com o intuito de se estabelecer o comportamento físico-químico dos compósitos oriundos das misturas de cargas minerais com polímeros. Cada carga mineral apresenta características próprias (resistências a ataques ácidos ou básicos, refratariedade térmica ou elétrica, densidade, etc) as quais são incorporadas aos compósitos a partir dessas misturas (De Lima et al, 2004, Escócio et al, 2004, dentre outros).

Este trabalho procura enfatizar os principais aspectos físicos, químicos e físico-químicos da carga mineral e do polímero para que se possa melhor compreender como se dá a interação interfacial entre eles e como isso se refletirá nas propriedades do compósito.

1.1 OBJETIVOS

Este trabalho tem por meta analisar quais são os principais fatores determinantes na interação carga mineral/polímero (plásticos e borrachas) através de uma revisão bibliográfica e discussão dos principais conceitos que afetam o tema. O entendimento desses fatores é importante para o direcionamento de pesquisas futuras no intuito de se poder prever as características físicas e químicas a serem apresentadas por um compósito.

São descritos os vários tipos e características dos polímeros e cargas minerais e como estas características influenciam nas propriedades do compósito, bem como a ação que a tensão superficial e os agentes de tratamento superficial exercem na interação entre a carga mineral e os polímeros. Por fim, é apresentado o nanocompósito e em que este se difere do compósito comum.

1.2 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

Esta dissertação está estruturada conforme apresentado na seqüência:

1.2.1 Capítulo 1 - Introdução

Uma introdução onde são apresentados a idéia e o contexto do trabalho, bem como os principais objetivos a serem atingidos.

1.2.2 Capítulo 2 - Cargas minerais em polímeros

As principais cargas minerais aplicadas a polímeros industriais são descritas nos seus aspectos físicos e químicos e nas suas propriedades intrínsecas. Dez (10) tipos distintos de cargas minerais são abordados.

1.2.3 Capítulo 3 - Polímeros

As principais características físicas e químicas dos polímeros são apresentadas assim como suas propriedades e métodos de medida.

1.2.4 Capítulo 4 - Interações entre cargas minerais e polímeros

São revistos e comentados vários aspectos das interações entre cargas minerais e polímeros.

1.2.5 Capítulo 5 - Tratamento superficial de cargas minerais

A relevância de tratamentos de superfície das cargas minerais aplicadas em polímeros é evidenciada com a discussão dos principais parâmetros que envolvem tal tema.

1.2.6 Capítulo 6 - Interação carga mineral/polímero

Os mecanismos que envolvem a interação carga mineral/polímero são abordados, assim como as suas conseqüências para o compósito.

1.2.7 Capítulo 7 - Nanocompósitos

A diferenciação dos compósitos comuns em relação aos nanocompósitos é discutida, assim como a caracterização destes.

1.2.8 Capítulo 8 - Conclusões

Em função das evidências observadas com este trabalho, são propostas pesquisas futuras.

2 CARGAS MINERAIS EM POLÍMEROS

No presente trabalho, carga mineral é o termo empregado para definir o uso de determinados pós minerais em misturas com polímeros; a estas misturas de polímeros com cargas minerais dá-se o nome de compósito.

Carga mineral corresponde a minerais, ou rochas, que são encontrados na natureza, tais como o calcário (calcita, dolomita), o filito, a mica (muscovita, flogopita, biotita), sílica (quartzo, zeólita), talco, pirofilita (agalmatolito), gesso, barita, wolastonita, esmectita (bentonita, montmorilonita, hectorita, saponita) e ilita (Lewin et al, 2005).

Cada tipo de carga mineral tem propriedades diferentes e estas são influenciadas, por sua vez, pelo tamanho da partícula, pela forma, dureza, composição química, estrutura cristalina, etc.

As cargas minerais são produzidas por empresas de mineração que as extraem de jazidas minerais, beneficiam e acondicionam em embalagens adequadas ao mercado consumidor (sacos de 20 a 50 kg), sendo que o mercado brasileiro exige que para adição em polímeros estas devam apresentar granulometria sempre abaixo de 45 μm .

Em compósitos com polímeros, as cargas minerais são usadas devido a várias razões: redução de custo, melhorar o processamento, controle de densidade, efeitos ópticos, controle da expansão térmica, retardamento de chama, modificações no que se refere às propriedades de condutividade térmica, resistência elétrica e susceptibilidade magnética, além da melhora de propriedades mecânicas, tais como a dureza e a resistência ao rasgo. Por exemplo, a metacaulinita é usada como carga de plásticos de revestimento de cabos elétricos para aumentar a resistência elétrica. Outros, como a muscovita, são usados em compósitos como retardadores de chama (Ciminelli, 1988)

2.1 PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS DAS CARGAS MINERAIS

As principais características consideradas no desempenho de uma carga mineral para produção de um compósito são: propriedades mineralógicas (composição química,

estrutura cristalina, propriedades ópticas, hábito, clivagem e dureza, densidade, brilho, cor e propriedades físico-químicas de superfície), granulometria, área de superfície específica e relação de aspecto (*aspect ratio*). Estas várias propriedades serão discutidas na seqüência.

2.1.1 Propriedades mineralógicas

Várias propriedades dos minerais são relevantes para utilização como cargas minerais; dentre elas destacam-se:

- *composição química* do mineral a qual exercerá influência na sua interação superficial com o polímero, assim como na resistência mecânica, propriedades químicas e físicas do compósito;
- *estrutura cristalina* é importante na definição da forma do grão mineral (hábito). Por exemplo, os minerais de hábito acicular (tais como wolastonita) geralmente apresentam, comparativamente, área de superfície específica maior, em se considerando mesmo volume, que minerais que apresentam outros hábitos;
- *propriedades ópticas* (índice de refração) são particularmente importantes quando do uso de cargas para fabricação de peças translúcidas, ou quando do comportamento da carga em relação aos raios ultravioleta (UV) usados para promover ligações cruzadas em polímeros;
- *clivagem e a dureza* do mineral são propriedades importantes para fins de cominuição e posterior uso da carga mineral. A presença de clivagem (planos preferenciais de quebra da partícula mineral) usualmente facilita o processo de cominuição (exceção dos minerais micáceos), ao passo que a dureza tem reflexo direto no maior ou menor desgaste abrasivo de peças de conformação, extrusão e usinagem [quanto maior a dureza do mineral, maior a sua resistência à abrasão, (Dana, 1974)];
- a *densidade* dos minerais é uma característica observada pelos fabricantes de peças com polímeros. Particularmente, a barita (peso específico 4,3 a 4,6 g/cm³) é utilizada como carga quando se deseja obter produtos finais com maior densidade;

- o *brilho* dos minerais deve também ser levado em conta, a depender do efeito superficial que se queira dar à peça que está sendo fabricada. Por exemplo, a muscovita costuma dar um brilho perolado às peças onde ela entra como carga;
- a *cor* da carga mineral usualmente interfere na cor do produto final. Os calcários, caulim e talco com elevada alvura podem ser empregados em compósitos em que se queira cor branca, de forma a promover economia com pigmentos brancos, tais como TiO_2 e o ZnO .

2.1.2 Propriedades físico-químicas de superfície

As propriedades de uma interface entre duas fases colocadas em contato serão afetadas pelas características físicas e químicas de cada uma das fases envolvidas. As propriedades físico-químicas de superfície, neste caso, dizem respeito a como a composição química, estrutura cristalina/molecular, ligações químicas e tensão superficial de cada fase (carga mineral e polímero) afetam o tipo de interação superficial que podem se estabelecer entre estas (ligação química covalente, iônica, por pontes de hidrogênio, por forças de van der Waals, etc).

A figura 1, abaixo, representa a estrutura superficial basal de um argilomineral onde átomos de silício que fazem parte desta estrutura, estabelecem ligações químicas com hidroxilas (umidade do ar) adsorvidas em sua superfície, formando o que é denominado “silanol”.

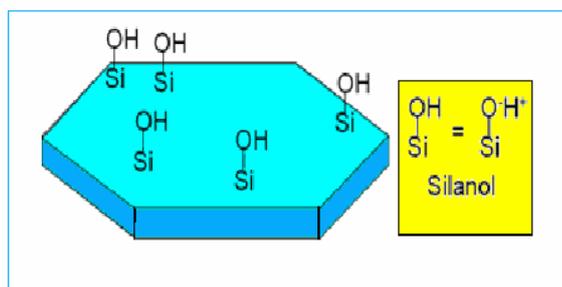


Figura 1 - Representação do plano basal (001) de filossilicato mostrando a presença de silanóis (Fonte: Xanthos, 2005)

2.1.3 Granulometria e área de superfície específica

A granulometria é um importante parâmetro que deve ser sempre considerado. As cargas minerais utilizadas em compósitos com polímeros apresentam granulometria, na maioria, inferior a 45 μm ; sendo que à medida que esta se torna mais fina, a área de superfície específica da carga mineral aumenta exponencialmente.

Na tabela 1 abaixo são apresentadas várias técnicas que podem ser empregadas para determinação de tamanho de partículas. A caracterização da distribuição granulométrica é importante para se avaliar as relações percentuais de tamanhos de partículas.

Tabela 1 - Métodos de medidas de tamanho de partículas

Técnica	intervalo (μm)
Análise de imagens	
(SEM) Microscopia eletrônica de varredura	0,01-1.000
(TEM) Microscopia eletrônica de transmissão	0,001- 5
Microscopia óptica	3-5.000
Centrifugação (ASTM B214)	0,5-100
Bloqueio de luz (ASTM B430)	0,05-500
(LALLS) Espalhamento de luz laser de baixo angulo	0,1-3.500
Condutividade elétrica (ASTM C690)	0,5-800
Lei de Stokes	
Sedimentação gravitacional	10-70
Sedimentação (centrífuga)	0,005-50
Elutriação	2-120
Fracionamento hidrodinâmico capilar	0,02-1
Cromatografia hidrodinâmica	0,05-0,5
Peneiramento	20 -125.000
Micropeneiramento	5-30

Adaptado de Allen (1997)

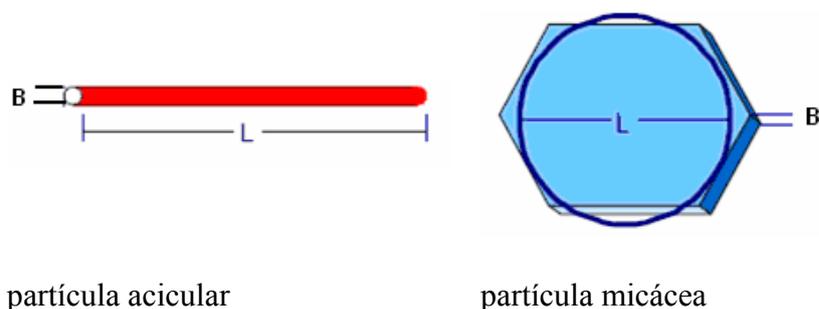
A área de superfície específica diz respeito à área exposta das partículas que, uma vez devidamente dispersas na matriz do polímero, interage com ele. Quanto menor o tamanho das partículas maior é a área de superfície específica e de interface gerada entre a carga mineral e o polímero.

A granulometria, a área de superfície específica, o hábito cristalino (morfologia da partícula) e as propriedades físico-químicas de superfície exercem influência na dispersão da carga mineral, reologia e adesão, tendo, portanto, implicações diretas no processamento (processo de fabricação de peças) e propriedades do compósito.

O hábito (ou morfologia) da partícula pode ser caracterizado por parâmetros da sua forma tais como esfericidade, arredondamento e relação de aspecto, dentre outros (Allen, 1997).

2.1.4 Relação de aspecto (*aspect ratio*)

A *relação de aspecto* é um dos parâmetros mais comumente empregado e relevante na seleção de cargas minerais. Ela refere-se à razão entre o maior (L) e menor diâmetro (B) de uma partícula, conforme ilustrado na figura 2.



partícula acicular partícula micácea

Figura 2 - Ilustração da relação de aspecto de partículas acicular e micácea.
Fonte: Wypych (2000)

Minerais que apresentam elevados valores de relação de aspecto são os que possuem maiores áreas superficiais por unidade de volume; o que significará maior área de contato com o polímero ao qual será misturado.

De acordo com Xanthos (2005), a relação de aspecto para as cargas minerais pode ser agrupada em seis classes, conforme apresentado na tabela 2.

Tabela 2 - Relação de aspecto para as cargas minerais

Formas	Relação de aspecto	Exemplos
Cubo	1	feldspato, calcita
Esfera	1	esferas de vidro
Bloco	1-4	quartzo, calcita, barita
Placa	4-30	caulinita, talco
Escama	50-200++	mica, grafite, esmectita
Fibra	20-200++	wolastonita, asbesto, fibra de vidro

Fonte: Xanthos, 2005.

2.2 PRINCIPAIS MINERAIS UTILIZADOS COMO CARGAS EM POLÍMEROS

Talco, pirofilita, calcita, dolomita, caulinita, esmectita, muscovita, quartzo, wolastonita e barita são os principais minerais utilizados como cargas em polímeros no Brasil.

Estes minerais são utilizados porque são facilmente encontrados em abundância na natureza. São minerais que apresentam baixos custos de extração e cominuição e estão disponíveis no mercado a preços relativamente baratos. O Brasil possui jazidas e minas de todos esses minerais, que são, de modo geral, produzidos próximo ao mercado consumidor visto não suportarem custos de frete de longa distância.

As indústrias que processam polímeros têm utilizado cargas minerais em quantidades crescentes e muitos trabalhos de pesquisas têm sido efetuados no intuito de compreender os comportamentos dos seus compósitos.

Cada mineral apresenta uma estrutura cristalina definida e própria, fruto do arranjo tridimensional dos átomos que o constituem. As estruturas cristalinas dos minerais empregados como cargas minerais, ilustradas na figura 3, são importantes para se compreender algumas das propriedades destes minerais, tais como a físico-química de superfície, o hábito, a clivagem e a densidade.

As composições químicas, sistemas cristalinos, grupos espaciais e principais propriedades físicas destes minerais são apresentados na tabela 3.

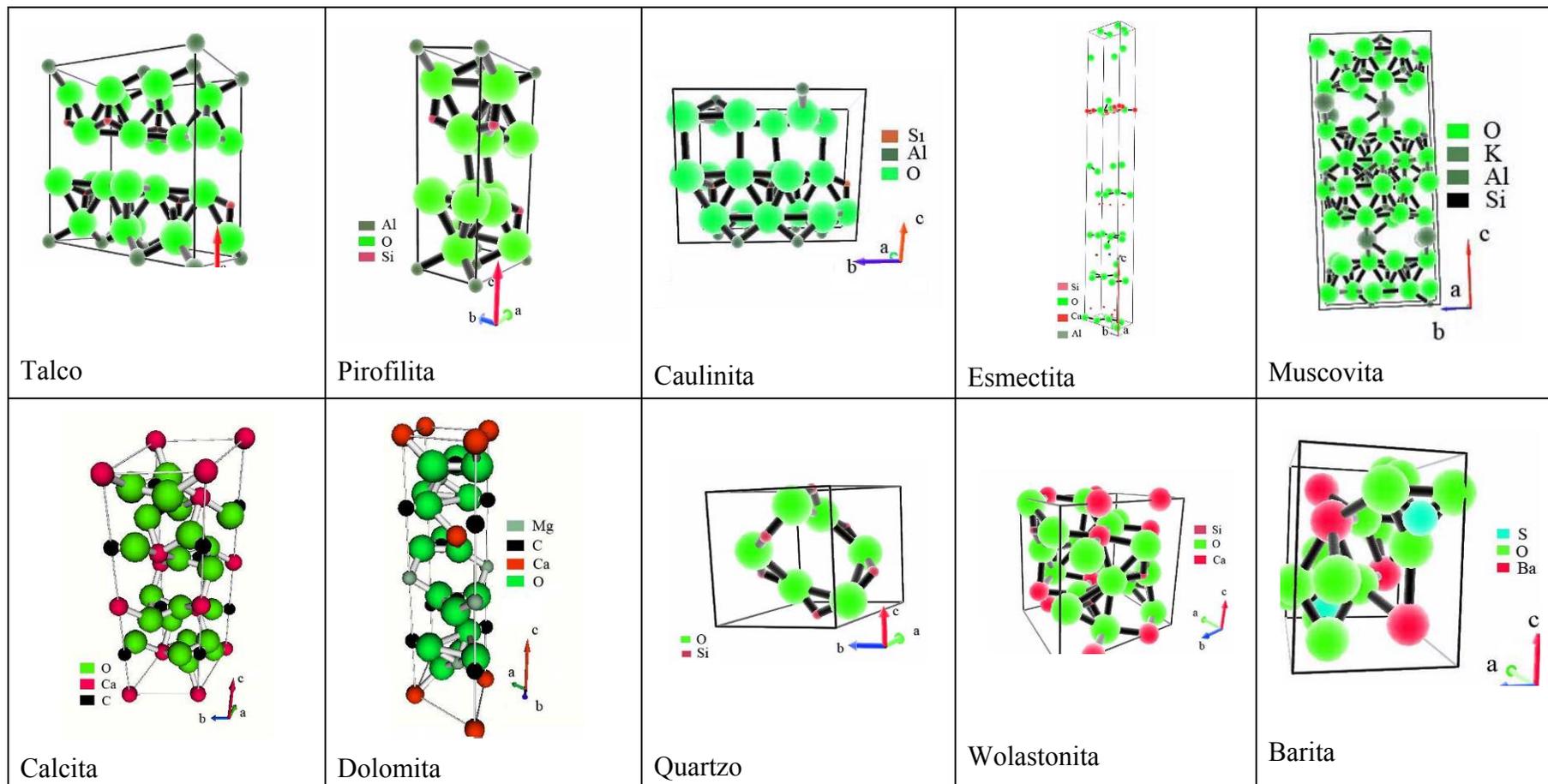


Figura 3 - Estruturas cristalinas dos principais minerais usados como carga em polímeros, no Brasil.

Fonte: ICSC (2003), banco de dados de estruturas cristalinas de compostos inorgânicos

Tabela 3 - Principais características físicas e químicas de minerais usados como carga em polímeros

	Talco	Pirofilita	Caulinita	Esmectita	Muscovita	Calcita	Dolomita	Quartzo	Wolastonita	Barita
Fórmula química	$Mg_6 (Si_8O_{20}) (OH)_4$	$(Si_4O_{10}) Al_2(OH)_2$	$Al_2Si_2O_5 (OH)_4$	$(Mg,Ca)O Al_2O_3 Si_5O_{10} nH_2O$	$K Al_2 Si_3 AlO_{10} (OH, F)_2$	$CaCO_3$	$CaMg (CO_3)_2$	SiO_2	$CaSiO_3$	$BaSO_4$
Composição	31,8 MgO 63,3 SiO ₂ 4,7 H ₂ O	28,3% Al ₂ O ₃ , 66,7% SiO ₂ , 5,0% H ₂ O	39,5% Al ₂ O ₃ , 46,5% SiO ₂ , 14% H ₂ O	0,6 K ₂ O 2,3 Na ₂ O 2,1 CaO 39,0 Al ₂ O ₃ 45,9 SiO ₂ 9,1 H ₂ O	11,8% K ₂ O, 38,3% Al ₂ O ₃ , 45,2% SiO ₂ , 4,2% H ₂ O	53,0%CaO, 44,0% CO ₂	30,4% CaO, 21,7% MgO, 47,7% CO ₂	46,7% Si, 53,2% O	48,2 % CaO, 51,7 % SiO ₂	34,4% SO ₃ , 65,7% BaO
Sistema cristalino	pseudo-hexagonal	monoclínico	pseudo-hexagonal	monoclínico	pseudo-hexagonal	trigonal	trigonal	trigonal	triclínico	ortorrômbico
Propriedades ópticas	biaxial -	biaxial -	biaxial -	biaxial -	biaxial -	uniaxial -	uniaxial -	uniaxial +	biaxial -	biaxial +
Hábito	micáceo	prismático	micáceo	massas micro e criptocristalinas	micáceo	prismático, escalenoédrico, romboédrico	romboédrico	granular, prismático, compacto	tabular ou maciço	tabular, prismático
Clivagem	Perfeita em (001)	perfeita (001)	perfeita em (001)	perfeita (001)	perfeita em (001)	perfeita (10-11)	perfeita (10-11)	imperfeita (1011) ou (0111)	perfeita em (100), boa em (001)	perfeita em (001), boa em (110), imperfeita em (010)
Dureza Mohs	1	1 a 2	2 a 2,5	1 a 2	2 a 2,5	3	3 a 4	7	5,5	3 a 3,5
Densidade	2,7	2,8	2,6	2 a 2,7	2,7 a 3,1	2,7	2,8	2,6	2,8 a 2,9	4,3 a 4,6
Brilho	perláceo	perláceo	terroso	lustroso	perolado		vítreo a nacarado	vítreo	vítreo a nacarado	vítreo
Cor	verde pálido, amarelo	branco, verde, cinza	branco, variando em função da impureza	branco, cinza	incolor, transparente	branco, cinza, vermelho	róseo, branco	incolor, preto, branco, leitoso, púrpura	incolor a branco cinzento	branco, amarelo, marrom

Fontes: (Dana, 1974, Betejtin, 1977)

2.2.1 Talco

O talco é um mineral que tem sua cela unitária constituída por três camadas sobrepostas, tal que duas camadas (folhas) de siloxana $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{-2}$ são intercaladas com uma folha de brucita $[\text{Mg}_3(\text{OH})_6]$ unidas através de ligações covalentes, onde alguns dos átomos de oxigênio da folha de siloxana substituem hidroxilas da folha da brucita. Estas três camadas juntas constituem uma lamela que se une às outras lamelas semelhantes através das suas faces basais por fracas ligações de van der Waals. Estas fracas ligações propiciam o fácil desmembramento destas lamelas (Figura 4) através dos processos de moagem.

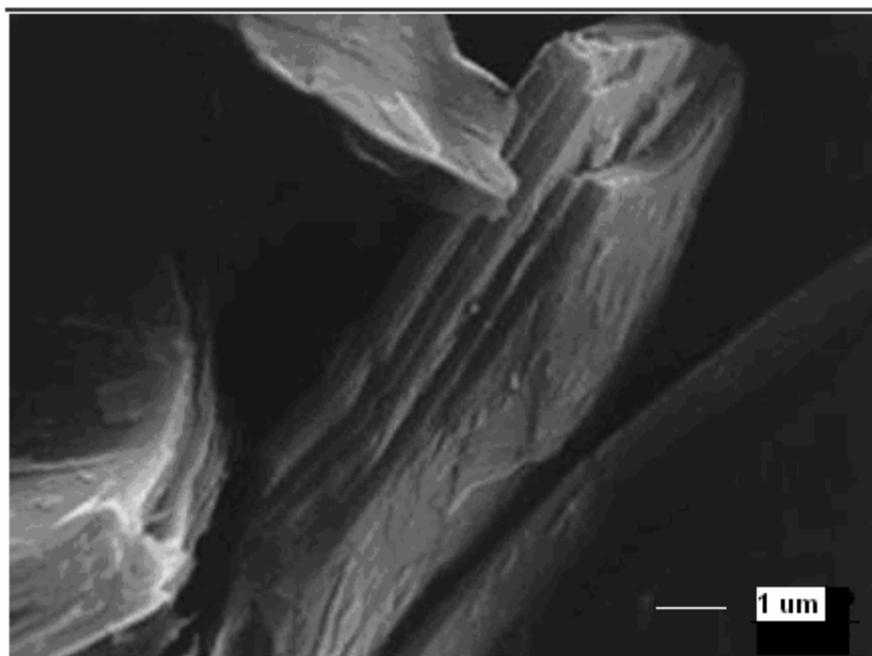


Figura 4 - Planos de clivagem do talco. Imagens de elétrons secundários ao microscópio eletrônico de varredura, (Ciminelli, 1988)

O talco tem sido utilizado em compósitos para melhorar a refratariedade térmica, impermeabilidade, rigidez, estabilidade dimensional e térmica, resistência a ataques químicos, retardamento a chamas, isolamento elétrico, etc.

2.2.2 Pirofilita

A pirofilita é um mineral, como o talco, que tem sua cela unitária constituída por três camadas sobrepostas, tal que duas camadas (folhas) de siloxana $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{-2}$ são intercaladas com uma folha de gibbsita $[\text{Al}_2(\text{OH})_6]$ unidas através de ligações

covalentes onde alguns dos átomos de oxigênio da folha de siloxana substituem hidroxilas da folha da gibbsita. Estas três camadas juntas constituem uma lamela que se une às outras lamelas semelhantes através das suas faces basais por fracas ligações de van der Waals. Estas fracas ligações propiciam o fácil desmembramento destas lamelas através dos processos de moagem.

A pirofilita tem sido muito utilizada na fabricação de tintas poliméricas para isolamento elétrico, assim como em compósitos para melhorar refratariedade térmica, resistência a ataques químicos, impermeabilidade, rigidez, etc.

2.2.3 Caulim

O caulim é um material que apresenta como mineral principal a caulinita (> 90 %) e como acessórios os minerais mica (principalmente muscovita) e quartzo. Portanto, quando se mistura caulim ao polímero, o compósito formado é fruto da interação do polímero com cada um destes minerais. Como as superfícies ativas destes minerais são diferentes, é de se esperar comportamentos diferentes de interação de cada um deles com o polímero no qual estão sendo misturados, o que irá se refletir no comportamento físico-químico final do compósito resultante.

Os caulins têm sido muito utilizados em compósitos com borracha natural (NR - Natural Rubber), na fabricação de tapetes e artefatos de borracha, para barateamento de custos.

2.2.4 Esmectitas

As esmectitas, principalmente o mineral montmorilonita, têm sido largamente utilizadas como carga mineral em nanocompósitos devido à facilidade que este grupo de filossilicatos tem de poder apresentar granulometria em escala nanométrica, além de grande capacidade de trocas catiônica (CTC).

Esmectitas, filossilicatos do tipo 2:1, apresentam cátions de Na, Ca, Mg ou Fe ocupando espaços interlamelares (figura 5), os quais podem ser substituídos com certa facilidade. Montmorilonita sódica tratada com determinados sais orgânicos torna-se organofílica, podendo se expandir e se dispersar, atingindo faixas granulométricas de magnitude nanométrica. A expansão e a dispersão, somadas ao comportamento organofílico, facilitam em muito a sua incorporação aos polímeros.

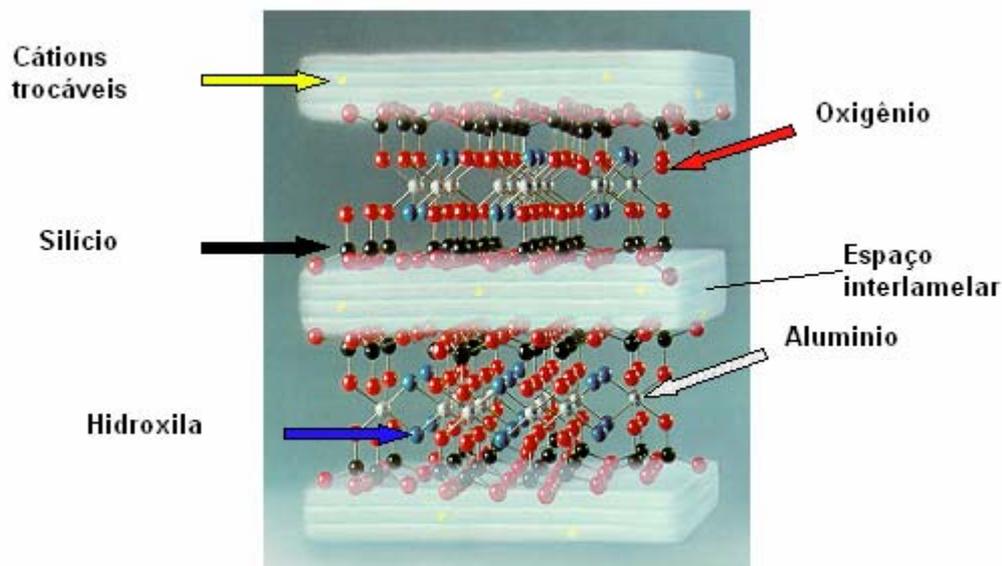


Figura 5 - Duas lamelas de esmectita sobrepostas, unidas por forças de van der Waals

Quando em compósitos ajudam a melhorar a impermeabilidade, a resistência à chama, a estabilidade dimensional, a refratariedade térmica, etc.

2.2.5 Minerais micáceos

Os minerais micáceos (micas), filossilicatos do tipo 2:1 com cátion interfoliar, são formados por duas folhas de siloxanas (Si₂O₅)²⁻ intercaladas por uma folha de gibbsita [Al₂(OH)₆] formando lamelas que se interligam ao longo do plano basal (001) através do elemento químico potássio (cátion interfoliar).

A mica mais comumente empregada como carga mineral é a muscovita. A mica moída apresenta-se como micro-plaquetas, flexíveis e resilientes. Os compósitos com mica reúnem como características principais maiores refratariedade térmica, resistência elétrica, dielétrica e resistência a ataques químicos. A figura 6 mostra partícula de muscovita tratada com TiO₂.

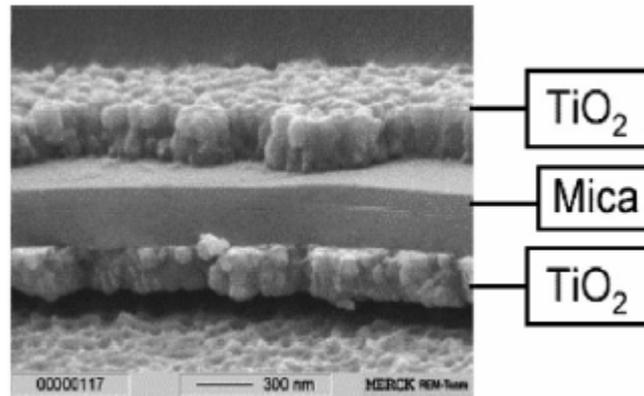


Figura 6 - Muscovita tratada com TiO_2 . Fonte: Ciminelli, 1988.

2.2.6 Carbonatos - calcita e dolomita

Os carbonatos utilizados como cargas em polímeros correspondem a rochas calcárias moídas abaixo de $45 \mu\text{m}$. Essas rochas podem ser constituídas apenas pelo mineral calcita (CaCO_3) ou por uma mistura de calcita e dolomita ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$). Outros minerais, como o quartzo, podem aparecer associados em pequenas quantidades. Os carbonatos ajudam a melhorar a resistência ao impacto dos compósitos. Eles têm sido muito utilizados em compósitos com o plástico polipropileno (PP)

2.2.7 Sílica

A sílica pode ser encontrada sob a forma cristalina (predominantemente quartzo) ou na forma amorfa (vidros naturais e artificiais). Existem outras formas de sílica, fabricadas artificialmente sob o nome de sílica-gel. O uso de esferas de vidro em compósitos melhora a estabilidade dimensional.

2.2.8 Wolastonita

A wolastonita é, entre os minerais usados como carga, aquele cuja partícula possui a maior razão de aspecto. As partículas da wolastonita têm a forma de agulhas finas. Este mineral quando usado em compósitos melhora a resistência ao risco.

2.2.9 Barita

A barita, devido a sua alta densidade, é utilizada quando se deseja aumentar a massa específica do compósito. A barita também age como bloqueador acústico.

2.2.10 Filito

O filito é um tipo de rocha metamórfica constituído essencialmente pelos minerais mica muscovita, illita, caulinita e quartzo; muscovita, illita e caulinita constituem a maior parte dessa rocha, sendo que não existe homogeneidade de distribuição quantitativa de cada um destes minerais constituintes. Estes quatro minerais se diferem em suas composições químicas, superfícies ativas, formas (hábitos) e, portanto, não se pode esperar que o filito seja usado como carga mineral homogênea. O filito, da mesma forma que o caulim, tem sido usado em compósitos com borracha natural na fabricação de tapetes e outros objetos de borracha, para barateamento de custos.

3 POLÍMEROS

Segundo Canevarolo (2002), polímeros são materiais compostos por macromoléculas cujas cadeias são formadas pela repetição de uma unidade básica chamada de mero. A palavra polímero é de origem grega, sendo poli (muitos) e mero (unidade de repetição).

Polímeros são compostos químicos de pesos moleculares elevados, constituídos pela associação de muitas moléculas pequenas (monômeros), iguais ou de vários tipos diferentes, unidas umas às outras por ligações covalentes resultantes de várias reações de adição ou de condensação (substituição) consecutivas.

3.1 Cadeias macromoleculares em homopolímeros e copolímeros

Ainda segundo Canevarolo (op. cit.), homopolímeros são cadeias poliméricas macromoleculares constituídas por apenas um tipo de mero. Copolímeros são cadeias poliméricas macromoleculares constituídas por dois ou mais meros diferentes (Figuras 7 a 13).

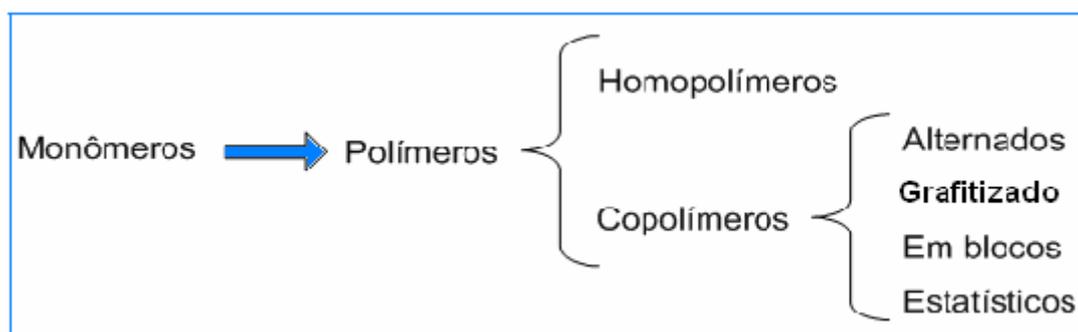


Figura 7 - Tipos de cadeias macromoleculares de polímeros. Canevarolo (2002)

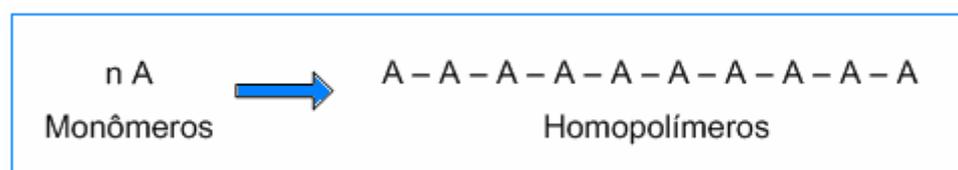


Figura 8 - Homopolímero com monômero tipo A. Canevarolo (2002)

Alguns exemplos de homopolímeros e respectivas siglas são citados na tabela 4:

Tabela 4 - Tipos de homopolímeros

Homopolímero	sigla
Poliétileno	PE
Polipropileno	PP
Poli-Isobutileno	PIB
Poliestireno	PS
Polibutadieno	BR
Poli-Isopreno	IR
Poli (cloreto de vinila)	PVC
Poli (glicol etilênico)	PEG
Poli (óxido de fenileno)	PPO
Policarbonato	PC
Poliâmida-66	PA-66
Poliâmida-610	PA-610
Poli-imida	PI
Poliuretano	PU

Fonte: Canevarolo (2002)

Dentre os copolímeros tem-se a exemplificar:

- Polietileno-alt-monóxido de carbono
- Polimetacrilato de metila-b-alfa-metil-estireno, com longos blocos de metacrilato de metila (copolímero em bloco)
- Politileno-g-acrilonitrila, com suporte de polietileno (copolímero graftizado).
- Poliestireno-co-metacrilato de metila, sendo em proporção maior o primeiro monômero, isto é, o estireno (copolímero estatístico).

3.2 Classificação dos polímeros quanto ao comportamento mecânico

Os polímeros apresentam diferentes comportamentos mecânicos em função da temperatura, durante seu processamento. Esta é a base para sua classificação em termoplásticos e termorrígidos (Canevarolo, op. cit.).

Os termoplásticos são polímeros lineares ou ramificados que permitem amolecimento por aquecimento e solidificação por resfriamento, sendo recicláveis; já os termorrígidos são polímeros que, por aquecimento ou outra forma de tratamento, assumem a estrutura tridimensional reticulada, com ligações cruzadas, tornando-se insolúveis e infusíveis, não sendo recicláveis.

Com base em seus comportamentos mecânicos, os polímeros podem ser divididos em três grandes grupos:

- Elastômeros ou borrachas: são polímeros que apresentam ampla faixa de elasticidade à temperatura ambiente.
- Plásticos: são polímeros que sob pressão e calor, tornam-se fluidos e podem ser moldados.
- Fibras: são polímeros compostos por macromoléculas lineares, orientadas longitudinalmente, com elevada razão entre comprimentos e dimensões laterais.

3.3 Propriedades dos polímeros

Segundo Mano (1991), as principais propriedades dos polímeros dividem-se em físicas, químicas e físico-químicas.

3.3.1 Propriedades físicas

São aquelas que não envolvem modificações estruturais das moléculas dos polímeros. São as propriedades mecânicas, térmicas, elétricas e ópticas.

3.3.1.1 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas compreendem a totalidade das propriedades que determinam as respostas dos polímeros às influências mecânicas externas, sendo

manifestadas pela capacidade desses materiais desenvolverem deformações reversíveis e irreversíveis quando submetidos a esses esforços externos. A tabela 5 apresenta as propriedades mecânicas, métodos de determinação e respectivas unidades.

3.3.1.2 Propriedades térmicas

A capacidade de transferir calor é medida pela condutividade e difusibilidade térmicas. A capacidade de armazenar calor é medida pelo calor específico e as alterações de dimensões devido às mudanças de temperaturas é medida através da expansão térmica.

As modificações observadas nos polímeros em função das variações de temperatura incluem as temperaturas de fusão cristalina, T_m , e de transição vítrea, T_g . A tabela 6 apresenta as propriedades térmicas de polímeros e seus métodos usuais de determinação, segundo Mano (1991).

3.3.1.3 Propriedades elétricas

A maioria das propriedades elétricas dos polímeros é função da temperatura. As principais características são: rigidez dielétrica, resistividade, constante dielétrica, fator de potência, fator de dissipação e resistência ao arco. A tabela 7 apresenta as propriedades elétricas e seus métodos de determinação.

3.3.1.4 Propriedades ópticas

As propriedades ópticas dos polímeros podem informar sobre a estrutura e ordenação moleculares, bem como sobre a existência de tensões ou regiões sob deformação.

As principais propriedades ópticas dos materiais poliméricos são: transparência, índice de refração, birrefringência e foto-elasticidade. Estas propriedades são descritas na tabela 8, junto com os respectivos métodos de determinação.

Tabela 5 - Propriedades mecânicas (Mano, 1991)

Propriedade / Descrição	Método(s)	Unidades
Resistência à tração. Também chamada de resistência à tração na ruptura, ou tenacidade do polímero, é avaliada pela carga aplicada ao polímero por unidade de área, no momento da ruptura.	ASTM D 412, D 638 e D 882	MPa, Pa, N/m ² , kgf/mm ²
Alongamento na ruptura. Representa o aumento percentual do comprimento da peça sob tração, no momento da ruptura. Os elastômeros são os polímeros que apresentam os maiores alongamentos na ruptura.		%
Módulo de elasticidade. É medido pela razão entre a tensão e a deformação, dentro do limite elástico, em que a deformação é totalmente reversível e proporcional à tensão. É chamado também de módulo de Young, e se aplica tanto à tração quanto à compressão.	ASTM D 412	kgf/mm ²
Resiliência. É determinada pela quantidade de energia devolvida após a deformação por aplicação de uma tensão. É medida em percentual de energia recuperada e fornece informações sobre o caráter elástico do material	ASTM D 2632	% de energia recuperada
Histerese. É um fenômeno observado em alguns materiais pelo qual certas propriedades, em determinado estado, dependem de estados anteriores; seria a memória do material para aquela propriedade.	ASTM D 2231 (resiliência).	assimétrico
Desenvolvimento de calor. Designa o calor gerado em uma sucessão de ciclos de deformação e recuperação; pela transformação da energia, perdida pela histerese, em energia térmica.	ASTM D 623, método A	°C
Resistência à compressão. A resistência à compressão é expressa pela tensão máxima que um polímero suporta sob compressão longitudinal, antes que o material colapse.	ASTM D 695	MPa, Pa, N/m ² , kgf/mm ²
Resistência à flexão. Representa a tensão máxima desenvolvida na superfície de uma barra de polímero, quando sujeito a dobramento.	ASTM D 790	kgf/mm ²
Resistência à fadiga. Ou resistência à flexão dinâmica, exprime a tensão máxima, desenvolvida alternadamente como tração e compressão, a que um polímero pode resistir quando a peça é exposta a dobramentos e desdobramentos consecutivos.	ASTM D 671	
Resistência ao impacto. A resistência ao impacto representa a tenacidade ou resistência de um polímero rígido à deformação, a uma velocidade muito alta.	ASTM D 256, D 746 e D 2463.	cm.kgf/cm
Dureza. A dureza mede a resistência à penetração ou ao risco.	ASTM D 785 e D 2240.	
Resistência à fricção. A resistência à fricção, ou resistência ao deslizamento, é uma força que se opõe à força de deslizamento, e depende do acabamento da superfície do polímero.	ASTM D 1894 e D 3028.	
Resistência à abrasão. A resistência à abrasão significa a capacidade que um material tem de resistir ao desgaste produzido pela fricção.	ASTM D 1242	

Tabela 6 - Propriedades térmicas de polímeros (Mano, 1991)

Propriedade	Descrição	Método(s)	Unidades
Calor específico	Calor específico é a quantidade de energia térmica necessária para elevar de 1°C a unidade de massa do polímero.	ASTM C 351	cal/g.°C .
Condutividade térmica	A condutividade térmica mede a quantidade de calor transferido, na unidade de tempo, por unidade de área, através de uma camada de espessura unitária, sendo 1°C a diferença de temperatura entre as faces.	ASTM C 177 e D 4351	cal/cm.s.°C
Expansão térmica	A expansão térmica é avaliada pelo coeficiente de dilatação térmica linear, que é o alongamento relativo da peça, por unidade de temperatura.	ASTM D 696.	°C ⁻¹
Fusão cristalina	A temperatura de fusão cristalina, T _m , é aquela em que as regiões ordenadas dos polímeros, isto é, os cristalitos e esferulitos, se desagregam e fundem.	ASTM D 3418.	°C
Temperatura de distorção ao calor	A temperatura de distorção ao calor é aquela a partir da qual o escoamento viscoso do polímero é mais pronunciado. É uma medida empírica. Quanto mais alta for esta temperatura, maior será a resistência à deformação pelo calor.	ASTM D 648	°C

Tabela 7 - Propriedades elétricas de polímeros (Mano, 1991)

Propriedade	Descrição	Método(s)	Unidades
Rigidez dielétrica	A rigidez dielétrica indica em que grau um polímero é isolante. É medida pela tensão que o polímero pode suportar, antes da ocorrência da perda das propriedades isolantes.	ASTM D 149	V/mm.
Resistividade volumétrica	A resistência dos polímeros à passagem da corrente elétrica é medida como resistividade volumétrica entre as faces de uma unidade cúbica, para um dado material e uma dada temperatura.	ASTM D 257.	Ω .cm
Constante dielétrica	É medida pela razão entre a capacitância do capacitor contendo como isolante o material em questão e a capacitância do mesmo sistema, porém substituindo o material isolante pelo ar.	ASTM D 150	adimensional
Fator de potência	É a razão entre a potência dissipada pelo polímero (material isolante), e a máxima potencia que seria fornecida ao sistema, mantendo-se os mesmos valores de diferença de potencial e intensidade de corrente.	ASTM D 150	W/V.A
Resistência ao arco elétrico	É uma medida das condições de perdas das propriedades dielétricas ao longo da superfície de um isolante, causada pela formação de caminhos condutivos na superfície do polímero.	ASTM D 495	s

Tabela 8 - Propriedades ópticas de polímeros (Mano, 1991)

Propriedade	Descrição	Método(s)	Unidades
Transparência	A transparência à luz visível é apresentada por polímeros amorfos ou com baixo grau de cristalinidade. É expressa pela transmitância, que é a razão entre a quantidade de luz que atravessa o meio, e a quantidade de luz que incide paralelamente à superfície.	ASTM D 1746 e D 1003	%
Índice de refração	É a razão entre a velocidade da radiação eletromagnética no vácuo e a velocidade através do polímero.	ASTM D 542.	adimensional
Birrefringência	Ocorre em materiais anisotrópicos e é a diferença entre dois dos três índices de refração.		
Foto-elasticidade	Alguns materiais, quando submetidos a esforços, tornam-se birrefringentes.		

3.3.1.5 Outras propriedades físicas

Dentre as demais propriedades físicas destacam-se ainda a densidade e estabilidade dimensional (tabela 9).

Tabela 9 - Outras propriedades físicas de polímeros (Mano, 1991)

Propriedade	Descrição	Método(s)	Unidades
Densidade	A densidade dos polímeros reflete a sua estrutura química e a sua organização molecular. Assim, as regiões cristalinas do polímero são mais densas, enquanto que as amorfas são menos densas.	ASTM D 792 e D 1895	g/cm ³
Estabilidade dimensional	Quando o polímero é altamente cristalino, a sua estabilidade dimensional é elevada. Isto devido à dificuldade de destruição das regiões ordenadas, que resultam da coesão molecular.	ASTM D 756.	

3.3.2 Propriedades químicas

Dentre as propriedades químicas mais importantes dos materiais poliméricos e que estão diretamente relacionadas às suas aplicações, estão a resistência à oxidação, à degradação térmica, às radiações ultravioleta, à água, a ácidos e bases e a solventes e reagentes, além da inflamabilidade.

A tabela 10, a seguir, apresenta as propriedades químicas de polímeros.

Tabela 10 - Propriedades químicas de polímeros (Mano, 1991)

Propriedade	Descrição	Método(s)	Unidades
Resistência à oxidação	Os polímeros com macromoléculas insaturadas são mais susceptíveis à oxidação. A oxidação pode ocorrer através dessas insaturações, rompendo as cadeias, diminuindo seus tamanhos e, conseqüentemente, a resistência mecânica do polímero. Os que apresentam apenas moléculas saturadas são mais resistentes.	ASTM D 1870, D 1920, D 1499, D 1435, D 756 e G 23.	adimensional
Resistência à degradação térmica	A exposição do polímero ao calor, em presença do ar, pode causar degradação, dependendo da estrutura e composição química do polímero.	ASTM D 794.	adimensional
Resistência às radiações ultravioletas	As moléculas do polímero com estruturas insaturadas apresentam baixa resistência às radiações ultravioleta, que são absorvidas e se rompem gerando radicais livres.	ASTM D 1148.	adimensional
Resistência à água	A resistência à água em polímeros é medida pelo grau de absorção de umidade, que provocará aumento das dimensões da peça. Isto prejudica a aplicação deste polímero em trabalhos de precisão.	ASTM E 96 e D 570.	%
Resistência a ácidos	O contato com ácidos em geral pode causar a destruição de moléculas poliméricas, se houver susceptibilidade.	ASTM D 543 e C 581	adimensional
Resistência a bases	As soluções alcalinas podem atacar estruturas poliméricas que apresentem grupos como carboxilas, hidroxila fenólica e éster.	ASTM D 543 e C 581.	adimensional
Resistência a solventes e reagentes	Polímeros apolares são susceptíveis a solventes apolares. Polímeros polares são susceptíveis a solventes polares.	ASTM D 543 e C 581.	adimensional
Inflamabilidade	O grau de inflamabilidade dos polímeros está associado à força de ligação química entre os átomos deste polímero. Polímeros de fácil decomposição, como o nitrato de celulose, inflamam-se facilmente. Os polímeros termorrígidos, como as resinas fenólicas, apresentam maior dificuldade de combustão.	ASTM D 2843 e D 568.	adimensional

3.3.3 Propriedades físico-químicas

A permeabilidade a gases e vapores se destaca entre as propriedades físico-químicas de polímeros.

A tabela 11, abaixo, apresenta as propriedades físico-químicas.

Tabela 11 - Propriedades físico-químicas de polímeros (Mano, 1991)

Propriedade	Descrição	Método(s)	Unidades
Permeabilidade a gases e vapores	Os polímeros amorfos são mais permeáveis que os polímeros com domínios cristalinos. Certos polímeros quando sujeitos à tração, desenvolvem cristalinidade.	ASTM D 1434 e E 96	cm ² /s.cmHg ou em g/cm.s. .cmHg

4 INTERFACE ENTRE CARGAS MINERAIS E POLÍMEROS

4.1 Misturas entre carga mineral e polímero

Uma mistura é uma combinação de duas ou mais substâncias, sendo que existem diferentes tipos de operações de misturas (Rauwendaal, 1998). A carga mineral pode ser adicionada ao polímero:

- durante a fase de polimerização do polímero;
- em solução tanto aquosa quanto na presença de solvente;
- quando o polímero está na temperatura ambiente, acima da T_g (temperatura de transição vítrea) ou da T_m (temperatura de fusão cristalina).

4.2 Agregados de partículas

Durante o processo de mistura entre a carga mineral e o polímero, devido à força de adesão entre as partículas minerais e à tensão interfacial entre partícula e polímero, as partículas de carga mineral podem tender a formar agregados.

A presença de agregados é particularmente relevante quando da presença de partículas com granulação inferior a 20 μm de diâmetro, situação em que as forças atrativas entre elas podem ser mais importantes que o seu próprio peso.

As principais forças que existem entre as partículas minerais são:

1- Forças eletrostáticas:

A magnitude das forças eletrostáticas depende da condutividade elétrica entre as partículas; quanto menor a condutividade, maior a força eletrostática. Estas forças atingem magnitudes da ordem de 10^4 - 10^7 N/m^2 .

2- Forças de van der Waals:

Esta força é originada pela interação entre os dipolos elétricos, permanentes e induzidos, presentes no interior das partículas.

Apesar da interação entre dois dipolos individuais ser bastante fraca, a somatória das componentes atrativas de todos os dipolos elétricos das partículas resulta em uma força de atração relativamente alta. Com o intuito de facilitar a visualização do estado de equilíbrio do sistema, costuma-se associar à força de van der Waals um valor de energia potencial de atração (U_A) cuja dependência com a distância entre as partículas obedece, para o caso de partículas esféricas, a seguinte equação:

$$U_A(D) = - \frac{A \cdot r}{12D} \quad \text{Equação 1}$$

onde A é a constante de Hamaker (característica do material), r é o raio da partícula e D é a distância de separação entre as partículas.

A constante de Hamaker é um fator determinante da intensidade do potencial atrativo entre as partículas e depende das propriedades específicas do material sólido (partículas). Seu valor absoluto se refere sempre às medidas efetuadas no vácuo e é dado por:

$$A = \left[\frac{\rho N_A \pi}{M} \right]^2 \cdot \beta \quad \text{Equação 2}$$

onde ρ é a densidade da partícula, N_A é o número de Avogadro, M é o peso molecular do sólido e β é um termo que inclui valores de momento de dipolo, polarizabilidade, frequência de vibração eletrônica, etc; os quais determinam a energia de interação molecular das interações de van der Waals.

Quando as partículas são imersas em um meio, o valor de A depende desse meio e passa a ser denominada constante de Hamaker efetiva, A_{eff} , definida como segue:

$$A_{\text{eff}} = A_{11} + A_{22} - A_{12} \quad \text{Equação 3}$$

A variação de energia potencial de atração em função da distância de separação entre as partículas, apresentada na figura 14, revela uma abrupta diminuição da energia potencial do sistema quando as partículas se aproximam, o que constitui a força motriz para a aglomeração. O nível de energia alcançado, quando as partículas se unem, é tão baixo que os aglomerados formados nesse caso são normalmente bastante estáveis e não podem ser destruídos através, apenas, da agitação térmica do meio, necessitando de técnicas mais energéticas para o seu rompimento.

Para distâncias de separação muito pequenas, a curva de energia potencial atrativa apresenta um mínimo, uma vez que, nesta condição, a superposição das camadas eletrônicas dos átomos superficiais começa a prevalecer e tende a afastar as partículas, novamente.

Como os dipolos elétricos são inerentes à matéria, as forças atrativas de van der Waals são **sempre** atuantes e, por isso, devem ser necessariamente compensadas por alguma força de repulsão que evite a aglomeração das partículas.

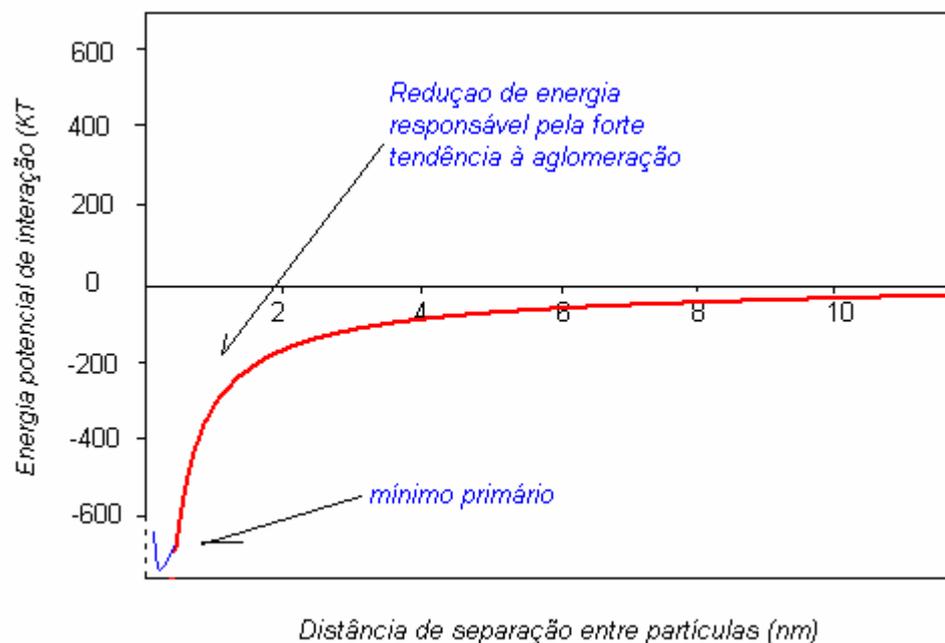


figura 14 – Energia potencial de interação atrativa devido à força de van der Waals em função da distância entre as partículas. Fonte: Pandolfelli et al (2000)

Na figura 14, acima, a linha azul representa a variação de energia potencial prevista para distâncias de separação muito pequenas, onde os efeitos da sobreposição das camadas eletrônicas dos átomos da superfície da partícula começam a prevalecer e tendem a afastar as partículas, novamente.

3- Pontes de hidrogênio

A umidade do ar interage com a superfície da carga mineral e camadas de moléculas de água ficam aí adsorvidas. Estas moléculas estão ligadas à superfície da carga através de interações entre o hidrogênio da água e, principalmente, átomos de oxigênio da carga mineral. As forças advindas de pontes de hidrogênio são da ordem de 10⁹ a 10¹⁰ N/m².

O átomo de hidrogênio, devido a sua tendência de se tornar positivamente polarizado e ao seu pequeno tamanho, pode interagir fortemente com átomos mais eletronegativos. Assim, é esperado que o hidrogênio estabeleça interações com grupos funcionais de polímeros tais como hidroxil, carboxil, amino e similares.

4.3 Forças de coesão e adesão

Sólidos e líquidos resistem a esforços de tração (figura 15, à esquerda); segundo Navarro (1997), este fato revela forças de atração entre os corpúsculos (átomos ou moléculas) da parede da coluna capilar e as moléculas do líquido que compõem o corpo ensaiado; mesmo em gases e vapores, existem débeis forças de atração entre os corpúsculos (efeito Joule-Thompson). Tais forças de atração exercidas entre corpúsculos da *mesma espécie química* são denominadas **forças de coesão**. Esforços de tração crescentes aplicados a um corpo alongam-no até rompê-lo; isto demonstra que as forças de coesão diminuem rapidamente à medida que aumenta a distância entre os corpúsculos.

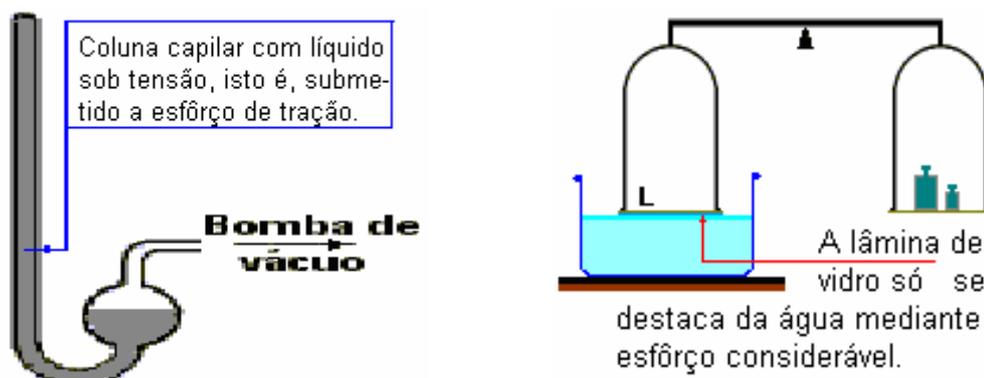


Figura 15 - Ilustração de experiências (forças de coesão e adesão). Fonte: Navarro (1997)

Forças de adesão, por sua vez, correspondem a forças de atração entre corpúsculos de *espécies químicas diferentes*.

Por exemplo, a água adere fortemente a uma superfície de vidro perfeitamente desengordurada. Na experiência ilustrada na figura 15, à direita, uma carga suficientemente grande colocada no prato à direita determina o levantamento da lâmina de vidro; a inspeção desta revela estar molhada a sua face inferior. Portanto, o levantamento do vidro se dá com superação das forças de coesão, sem vencer as de adesão; assim constata-se que a adesão entre a água e o vidro é mais intensa do que a coesão entre as próprias moléculas de água.

4.4 Tensão superficial

Antes de a carga mineral ser dispersa no polímero líquido, ela precisa ser “molhada” por ele. Em sistemas contendo um sólido, um líquido e uma fase vapor, três tipos de fenômenos de “molhamentos” podem ocorrer, os quais são classificados como “molhamento de adesão”, “molhamento de espalhamento” e “molhamento de imersão”. “Molhamento de adesão” é o processo de formação de três fases de contato (líquido, sólido, vapor); “molhamento de espalhamento” é o processo de deslocamento do vapor, pelo líquido, na superfície do sólido; finalmente “molhamento de imersão” é o processo de transferência da partícula, do vapor para o líquido. As três mudanças de energias ΔG , descrevendo os processos, podem ser formuladas, de acordo com Gouvêa, (2007; informação verbal), como:

$$\text{Ades\~{a}o} \quad \Delta G_A = Y_{SL} - Y_{SV} - Y_{LV} \quad \text{Equa\~{c}\~{a}o 4}$$

$$\text{Espalhamento} \quad \Delta G_E = Y_{SL} - Y_{SV} + Y_{LV} \quad \text{Equa\~{c}\~{a}o 5}$$

$$\text{Imers\~{a}o} \quad \Delta G_I = Y_{SL} - Y_{SV} \quad \text{Equa\~{c}\~{a}o 6}$$

onde Y_{SL} , Y_{SV} e Y_{LV} s\~{a}o as energias livre de superf\~{i}cie do s\~{o}lido-l\~{i}quido, s\~{o}lido-vapor e l\~{i}quido-vapor, respectivamente. Quanto mais negativo os valores de ΔG , maior a facilidade de ocorrer o processo.

4.4.1 Trabalho de ades\~{a}o

O trabalho necess\~{a}rio para que uma superf\~{i}cie de 1 cm^2 de um s\~{o}lido possa ser molhada por 1 cm^2 de uma superf\~{i}cie de um l\~{i}quido \u00e9 dado pela equa\~{c}\~{a}o de Dupr\~{e} ($T = \text{cte}$):

$$W_a = Y_{SL} - Y_{SV} - Y_{LV} \quad \text{Equa\~{c}\~{a}o 7}$$

Sendo que W_a pode receber as seguintes contribui\~{c}\~{o}es:

$$W_a = W_a^d + W_a^h + W_a^\pi + W_a^p + W_a^e \quad \text{Equa\~{c}\~{a}o 8}$$

onde W_a^d \u00e9 a contribui\~{c}\~{a}o dispersiva, W_a^h \u00e9 a contribui\~{c}\~{a}o devido a pontes de hidrog\~{e}nio, W_a^π \u00e9 a contribui\~{c}\~{a}o devido a liga\~{c}\~{o}es pi, W_a^p \u00e9 a contribui\~{c}\~{a}o devido a intera\~{c}\~{o}es polares e W_a^e \u00e9 a contribui\~{c}\~{a}o eletrost\~{a}tica.

4.4.2 Trabalho de imersão

A imersão total de uma superfície de 1 cm^2 de um sólido em um líquido envolve uma troca de uma superfície sólido-vapor por uma superfície sólido-líquido sem mudança da superfície líquido-vapor:

$$W_i = Y_{SL} - Y_{SV} \quad \text{Equação 9}$$

4.4.3 Trabalho de espalhamento

Quando uma gota de um líquido se espalha sobre a superfície plana de um sólido, para cada unidade de área de sólido-vapor que desaparece, uma unidade de área de sólido-líquido e líquido-vapor aparece:

$$W_s = Y_{SL} + Y_{LV} - Y_{SV} \quad \text{Equação 10}$$

Uma gota de um líquido que é depositada sobre a superfície plana de um sólido (figura 16), tem sua forma final dada pela mínima energia atingida pelo sistema líquido-vapor, sólido líquido e sólido-vapor (equilíbrio termodinâmico).

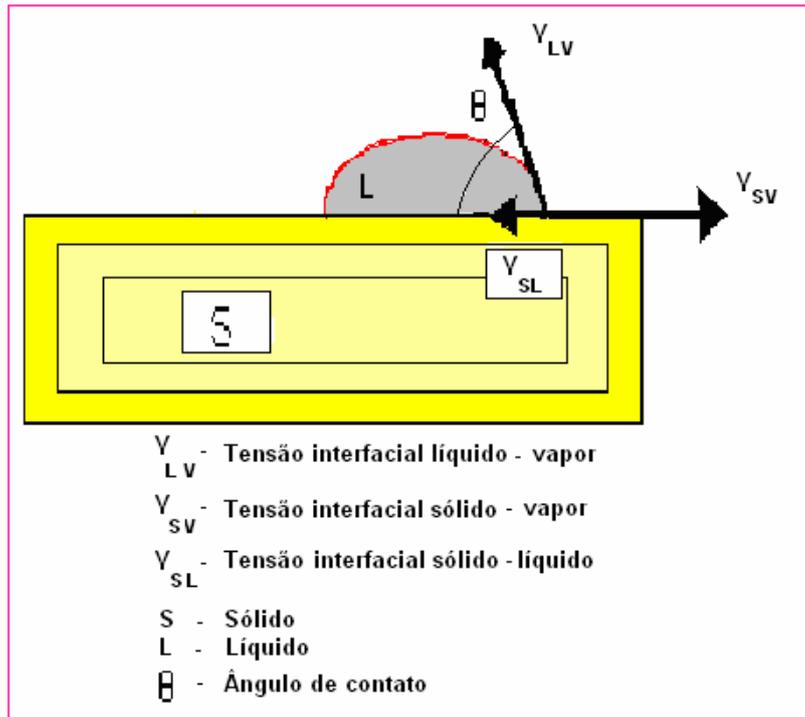


Figura 16 – Tensão superficial de sólido. Fonte: Rauwendaal (1998)

O equilíbrio termodinâmico é dado por:

$$dG = \Sigma Y dA = 0$$

$$dG = Y_{SL} dA_{SL} + Y_{LV} dA_{LV} + Y_{SV} dA_{SV} = 0, \text{ onde } dA_{SL} = -dA_{SV} = \frac{dA_{LV}}{\cos\theta} = dA, \text{ então}$$

$$Y_{SL} dA - Y_{SV} dA + Y_{LV} dA \cos\theta = 0$$

$$\text{Assim } \cos\theta = (Y_{SV} - Y_{SL}) / Y_{LV}$$

Equação 11

Três condições podem ser observadas para o ângulo θ :

$\theta > 90^\circ$, o líquido não molha a superfície do sólido;

$\theta < 90^\circ$, o líquido molha a superfície do sólido;

$\theta = 0^\circ$, o líquido se espalha na superfície do sólido.

As principais conclusões que se chega são :

$$W_a = Y_{SL} - Y_{SV} - Y_{LV} = - Y_{LV} (\cos \theta + 1) \quad \text{Equação 12}$$

$$W_i = 4Y_{SL} - 4Y_{SV} = - 4 Y_{LV} \cos \theta \quad \text{Equação 13}$$

$$W_s = Y_{SL} + Y_{LV} - Y_{SV} = - Y_{LV} (\cos \theta - 1) \quad \text{Equação 14}$$

onde:

o trabalho de adesão é negativo(espontâneo) para $\theta < 180^\circ$,

o trabalho de imersão é negativo quando $\theta < 90^\circ$,

o trabalho de espalhamento é negativo quando $\theta = 0^\circ$.

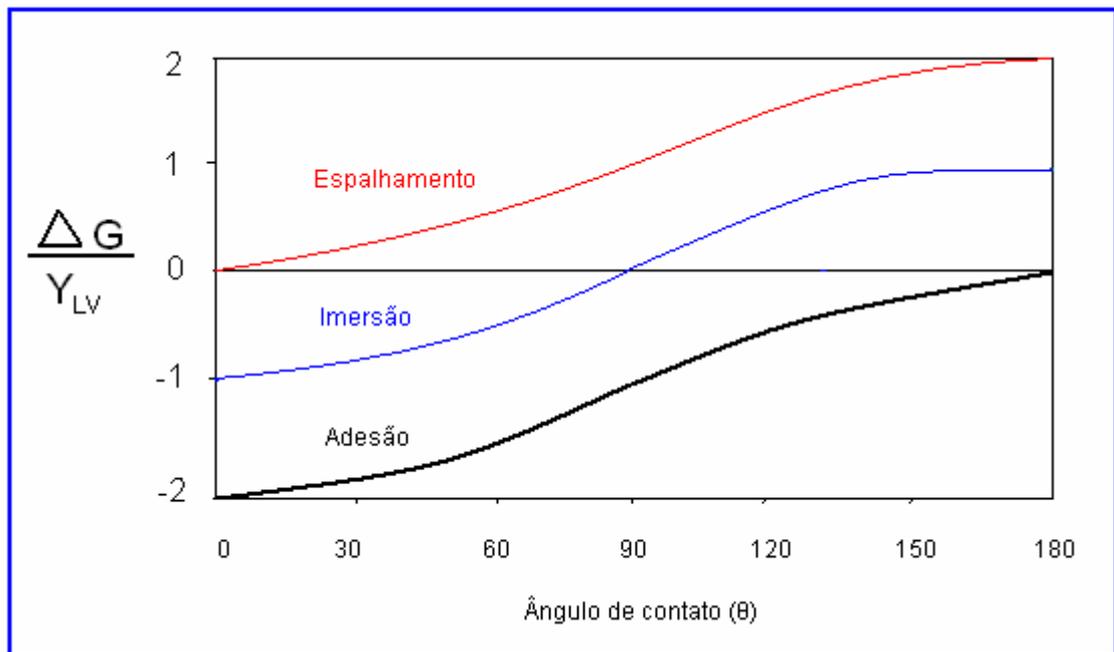


Figura 17 - Efeito do ângulo de contato na mudança de energia livre, para os vários processos de molhabilidade. Fonte: Pugh (1994)

4.4.4 Trabalho de dispersão

O trabalho total de dispersão, W_D , ainda de acordo com Gouvêa (2007; informação pessoal), é dado pela soma das contribuições de W_i , W_a e W_e :

$$W_D = - 6 Y_{LV} \cos \theta$$

Equação 15

Para que o processo como um todo seja espontâneo, o ângulo de contato deve ser menor que 90°.

Como o trabalho de espalhamento necessita que o líquido se espalhe sobre o sólido com um ângulo igual a zero para ser espontâneo, será nessa etapa que ocorrerá a necessidade de um trabalho mecânico externo para que ocorra a homogeneização do sistema.

Se a capilaridade não é suficiente para que o líquido penetre entre as partículas, é necessário um trabalho mecânico para que ocorra a separação delas, visto que elas estão ligadas por forças de van der Waals.

4.5 Tensão superficial de polímeros

A tensão superficial (TS) dos polímeros varia em função dos seguintes aspectos (Lewin et al, 2005):

- Temperatura
- Composição química
- Peso molecular
- Fases cristalina e amorfa,

a) Temperatura

A tensão superficial (TS) da maioria dos polímeros varia linearmente com a temperatura. Quanto maior a temperatura, menor a tensão superficial do polímero. O decréscimo de valor da TS com o aumento da temperatura é da ordem de 0,05 dina/cm por °C, taxa esta válida para temperaturas oscilando entre 20 e 200 °C. Atribui-se essa taxa baixa às restrições conformacionais impostas pelos segmentos monoméricos da molécula do polímero.

b) Composição química

Polímeros com estrutura e composição química similares apresentam valores similares de TS. A TS é influenciada pela posição das duplas ligações na cadeia, assim como pela adição de grupos funcionais (carboxílico, amida, etc). Em séries homólogas a TS decresce com o aumento de radicais metil, alquil na cadeia polimérica. A introdução de halogênios na cadeia concorre para o aumento da TS.

c) Peso molecular

A TS aumenta com o grau de polimerização e, conseqüentemente, com o peso molecular

d) Fases cristalina e amorfa

A fase cristalina do polímero costuma apresentar maior TS que a fase amorfa. Por exemplo, a tensão superficial do polietileno amorfo é 35,7 dina/cm a 20 °C e sua densidade é 0,855 g/cm³; já a densidade da forma cristalina do polietileno é 1,0 g/cm³ e a sua tensão superficial é de 66,8 dina/cm a 20 °C (Wu, 1982).

4.6 Tensão superficial de cargas minerais

A avaliação da “molhabilidade” de pós minerais é comumente baseada na determinação do ângulo de contato sólido-líquido, o qual é um indicador de sua hidrofobicidade/hidrofilicidade.

Esta não é uma tarefa simples desde que o ângulo de contato na superfície do sólido não é apenas influenciado pelas características químicas e físicas do líquido, mas também por outros parâmetros, tais como a rugosidade superficial, heterogeneidade química, adsorção das camadas do mineral, orientação molecular, dilatação e contração do sólido e solubilização parcial do sólido no líquido. Conseqüentemente, não existe um teste universal de medida desta “molhabilidade” dos pós minerais; para cada par pó-líquido deve ser avaliado o método mais apropriado de medida (Lazghab et al, 2005).

Lewin et al (2005), observam que as equações propostas pela teoria de Van Oss-Good-Chaudhury (VOGC) têm sido muito utilizadas para o cálculo de tensão superficial de materiais de baixa tensão superficial baseada na medida do ângulo de contato. Essas equações são aplicáveis para materiais cuja componente polar da TS,

γ^{C} , seja menor que 72 dina/cm. O modelo VOGC propõe que a TS de líquidos e sólidos pode ser dividida em três componentes:

- 1) a componente Lifshitz-van der Waals (γ^{LW});
- 2) a componente polar elétron-receptor (γ^{a});
- 3) a componente polar elétron-doador (γ^{D}).

Em geral, a componente polar elétron-doador (γ^{D}) é a mais importante; esta componente está intimamente ligada à hidrofobicidade ou à hidrofiliabilidade da superfície da partícula ou da molécula. A componente Lifshitz-van der Waals (γ^{LW}) da TS é sempre negativa e é raramente o fator dominante. A parte polar ($\gamma^{\text{C}} + \gamma^{\text{a}}$) pode ser tanto negativa (quando surge a hidrofobicidade) quanto positiva (quando surge a hidrofiliabilidade). Após considerar a energia de interação interfacial entre partículas (moléculas) e a água, Van Oss concluiu que as contribuições de (γ^{C}) e (γ^{a}) eram sempre iguais a 25,5 dina/cm. Para um material não ser hidrofóbico nem hidrofílico a componente (γ^{D}) deve ser próxima de 28 dina/cm.

Desta forma, materiais hidrofóbicos são aqueles que tendem a agregar-se na água, tendo energia livre de interação < 0 . Isto significa que a componente (γ^{D}) da partícula será < 28 dina/cm; materiais hidrofílicos são aqueles que, sendo sua energia livre > 0 , terão a componente (γ^{D}) da partícula > 28 dina/cm. A tabela 12 lista a tensão superficial de alguns materiais.

Observa-se que as três variedades de esmectitas (montmorilonita, saponita e hectorita) na tabela 12, se diferenciam, mais visivelmente, em seus valores de (γ^{D}). Isto provavelmente ocorre porque, apesar de terem a mesma estrutura molecular, uma mesma posição atômica que na estrutura da montmorilonita é ocupada por Al^{3+} , na estrutura da saponita é ocupada por Fe^{2+} e na estrutura da hectorita por Mg^{2+} .

Tabela 12 - Tensão superficial de alguns materiais

MATERIAL	(γ^{LW}) (dina/cm)	(γ^{\odot}) (dina/cm)	(γ^a) (dina/cm)
Água	21,8	25,5	25,5
Caolinita	35,9	34,3	0,4
Talco	31,5	2,7	2,4
Montmorilonita	40,7	29,2	1,5
Hectorita	39,9	23,7	0
Saponita	41,2	28,1	2,6
Muscovita	40,6	51,5	1,8
Flogopita	40,8	59,3	0,6
Biotita	42,0	47,8	1,4
Calcita	40,2	54,4	1,5
Dolomita	37,6	30,5	0,2
Ilita	40,2	19,1	0
Pirofilita	33,9	4,9	1,7
Vidro	31,1	37,1	0,4

Fonte: (Lewin et al, 2005)

Notas:

- γ^{LW} - componente Lifshitz-van der Waals
- γ^a - componente polar elétron-receptor
- γ^{\odot} - componente polar elétron-doador

4.7 Efeito da água nas cargas minerais e compósitos

A água fica retida nos poros, nas superfícies e nas arestas das partículas dos minerais.

No caso do grupo das esmectitas, a água ainda encontra-se intercalada entre as lamelas (figura 5) que definem a estrutura desses filossilicatos (é essa água que causa a expansão basal do plano (001) das esmectitas). Temperaturas da ordem de 200 a 300 °C são necessárias para eliminação da água interlamelar (Santos, 1989).

Depreende-se da tabela 12 acima que a água, com exceção do talco, da pirofilita, da ilita e da hectorita, será adsorvida pela superfície dos demais minerais devido a sua (γ^{\odot}) ser menor que a (γ^{\odot}) nestes minerais.

Segundo Plueddemann (1974), a água pode penetrar na interface partícula/polímero através de difusão pelos microporos do polímero, mesmo para aqueles polímeros

mais hidrofóbicos. Polímeros mais hidrofílicos, como o nylon, absorvem água que poderá se acumular na interface com a carga, sendo esta hidrofílica. Cargas mais solúveis em água se dissolvem e formam gotas saturadas que podem exercer suficiente pressão osmótica para criar fraturas seja no polímero seja nas interfaces (Ashbee et al, 1967).

Entretanto a presença da água é importante na formação dos silanóis (figura 1), pois é através da interação entre os silanóis e os agentes organossilanos que poderá ser feito o tratamento superficial da carga mineral visando adequar suas propriedades físico-químicas de superfície.

Os agentes de tratamento silanos competem com as moléculas de água pela superfície da carga mineral, evitando que elas se acumulem nas interfaces carga/polímero.

5 TRATAMENTO SUPERFICIAL DE CARGAS MINERAIS

5.1 Por que se fazer um tratamento superficial?

A partícula de carga mineral costuma ter a sua força de tensão superficial muito superior àquela do polímero. Se esta partícula fosse adicionada ao polímero sem que tivesse sido tratada superficialmente, ela tenderia a se aglomerar e a não se dispersar porque a força de interação partícula-partícula (coesão) seria maior do que a força de interação partícula-polímero (adesão).

Com o tratamento superficial adequado, a força de tensão superficial da carga mineral é diminuída a valor menor do que aquele da força de tensão superficial do polímero; então a força de interação partícula-partícula sendo menor que a força de interação partícula-polímero permite que a carga se disperse mais facilmente na matriz do polímero.

Dependendo do agente de tratamento (*ácido graxo*) empregado, a partícula será apenas dispersa na matriz do polímero sem que haja forte interação entre ela e o polímero. Em outras situações o agente (*silano*) que promove a dispersão também favorece, por algum meio, forte interação partícula-polímero.

A tabela 13 apresenta a estimativa entre as proporções de agentes de tratamento superficial empregadas.

Tabela 13 - Estimativa entre as proporções de agentes de tratamento superficial consumidos mundialmente

Agente	Porcentagem em volume
Organossilanos	50
	Total
Ácidos orgânicos	Ácidos graxos
	Ácidos poliméricos
	40
	10

Fonte: (Liaw et al, 1998)

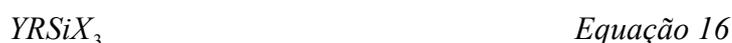
5.1.1 Organossilanos

Os agentes de tratamento superficial à base de *organossilanos*, constituídos quimicamente por cadeias monoméricas de silício, têm amplo uso por sua habilidade de interligar quimicamente polímeros orgânicos a materiais inorgânicos como as cargas minerais (Plueddemann, 1974). Quando os organossilanos são adicionados a estes sistemas eles melhoram suas propriedades físicas e químicas, mesmo quando submetidos a severas condições ambientais.

Os organossilanos são compatíveis com quase todo tipo de polímero orgânico, inclusive os termoplásticos. Eles podem ser adicionados previamente à carga mineral ou, em muitas situações, adicionados ao polímero já misturado com a carga mineral.

O tipo de polímero e de carga mineral e os resultados esperados em termos de propriedades a serem adquiridas pelo compósito, condicionam o tipo de organossilano e a técnica de tratamento.

A fórmula geral dos organossilanos é:



O (Y) da fórmula representa a parte do organossilano que reagirá com o polímero, podendo conter grupos alquil, aril, vinil, amina, epóxi, metacrilato e outros.

O (X) na fórmula representa os grupos hidrolisáveis ligados ao silício (Si). Geralmente estes grupos são representados pelo cloro, alcóxi ou acetóxi. Em condições aquosas estes grupos se hidrolisam para formar silanos e HX:



O (-SiX₃), ou o produto de sua reação, provocará a adesão à fase inorgânica do compósito. Os organossilanos reagem com os silanóis das superfícies das partículas minerais (argilominerais, quartzo, etc) de acordo com o esquema da figura 18, liberando H₂O. Subseqüente liberação desta água faz com que uma camada de silanos fique ligada covalentemente com a superfície da partícula.

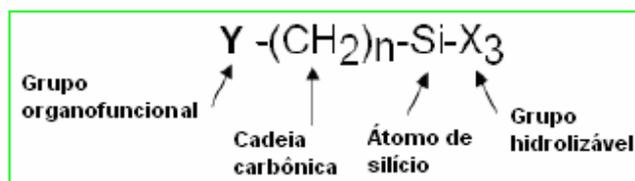
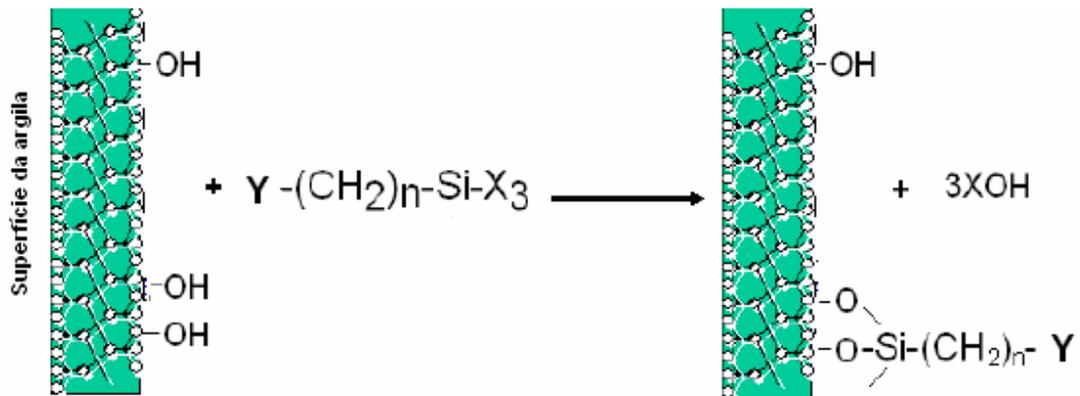


Figura 18 - Esquema de reação do organossilano com a argila (Plueddemann, 1974)

O grupo funcional (Y) será escolhido em função de sua compatibilidade com o polímero. Se o polímero for um termorrígido, o (Y) se ligará covalentemente com o polímero. Se o polímero for um termoplástico, a ligação poderá ser através de forças de van der Waals e possíveis complexações ácido-base interfaciais, ou através de interdifusões moleculares levando a interpenetrações.

Alguns trabalhos, como os de Sterman, S. e Marsden, J. G.(1965) e Plueddemann (1974), têm sido realizados com o intuito de elucidar a maneira como se dá a adesão do organossilano à superfície inorgânica. São listados, abaixo, alguns dos mecanismos de adesão possíveis entre organossilano e carga mineral:

- ligações cruzadas em torno da partícula,
- remoção da água na superfície da partícula,
- adsorção física,
- pontes de hidrogênio,
- ligações covalentes.

O tratamento imposto à carga mineral contribui de várias maneiras para melhorar a sua compatibilização com o polímero:

- “molhabilidade” do polímero,
- aumento da rugosidade da superfície da carga,
- barreira à água,
- aumento da aderência física,
- ligações covalentes
- pontes de hidrogênio.

5.1.2 Ácidos graxos

Os tratamentos superficiais à base de *ácidos graxos* (ácidos carboxílicos) são considerados serem do tipo dispersantes, promovendo uma melhor dispersão da carga mineral no compósito. Ácidos graxos, em particular, são muito eficientes em facilitar a incorporação de cargas minerais polares em polímeros não polares em estado de fusão, resultando em diminuição da viscosidade do polímero fundido e melhorando a dispersão. Isto é conseguido pela diminuição da tensão superficial da carga mineral, resultando na facilitação do “molhamento” de sua superfície pelo polímero. A força de adesão do polímero à carga, no entanto, é reduzido (Liaw et al, 1998).

A presença de ácidos graxos reduz as forças de interação entre as partículas da carga dentro do agregado, com isso os aglomerados são desfeitos e as novas superfícies das partículas ficam expostas às interações com o polímero. Esses efeitos levam à melhoria da qualidade de dispersão. Porém deve-se ter cautela no uso e nas quantidades de agente dispersante a ser usado, pois se estas forem excessivas podem provocar redução desnecessária na viscosidade do compósito, que será agravada com o aumento da temperatura.

5.1.3 Influência do tipo de agente de tratamento nas propriedades do compósito

Ranney et al (1974) realizaram estudos com alguns tipos de agentes de tratamento superficial e constatou que, dependendo do tipo de agente utilizado para fazer o tratamento superficial da carga mineral, as propriedades mecânicas do compósito são

modificadas, conforme ilustrado na tabela 14 para o compósito EPDM-talco, onde este último foi submetido a distintos tratamentos de superfície.

Tabela 14 - Comportamento mecânico do compósito EPDM - talco. Fonte: Ranney et al, 1974

Grupo funcional	Tratamento superficial				
	Sem silano (padrão)	Amil	Vinil	Amina	Mercapto
Cura (320°F)(min.)	30	30	35	25	25
Dureza (Shore A)	58	57	56	58	59
Tensão (psi)	1530	1540	1820	1440	1450
Elongação (%)	620	620	730	560	560
Ruptura (ppi)	161	150	172	218	218
300% módulo (psi)	490	430	430	790	790

5.1.4 Classes de tratamento superficial

Três tipos de tratamento superficial podem ser empregados, conforme Liaw et al (1998):

- Interação apenas entre o agente de tratamento e a superfície do mineral: quando se deseja apenas a dispersão da carga mineral dentro da matriz do polímero. Usado em compósitos termoplásticos.
- Interação apenas entre o agente de tratamento e a superfície do polímero, quando se deseja a dispersão de agentes de coloração.
- Interação entre agente de tratamento com ambas as superfícies. Usado em compósitos termorrígidos e naqueles que sofrerão algum tipo de cura.

5.1.5 Métodos de tratamento superficial de carga mineral

O tratamento superficial de cargas minerais pode ser efetuado antes de sua adição ao polímero, *pré-tratamento*, ou concomitantemente à sua adição ao polímero, antes do tratamento térmico, *tratamento in situ*, conforme Liaw et al (1998).

Uma comparação entre estes dois métodos é apresentada na tabela 15, a seguir:

Tabela 15 - Comparação dos métodos de tratamento superficial. Fonte: (Liaw et al, 1998)

PRÉ-TRATAMENTO	IN-SITU
Mais dispendioso, pois exige mais de uma etapa	Menos dispendioso, porém com maior quantidade de agente de tratamento devido ao processo ser menos eficiente.
Eliminação de água, CO ₂ e outros elementos adsorvidos.	Água, CO ₂ e outros elementos adsorvidos podem gerar problemas.
As reações de adsorção do agente são completas	As reações de adsorção têm que ser cuidadosamente controladas
As moléculas do polímero se entranham ao agente adsorvido à carga mineral	As moléculas do polímero se entranham com o agente antes deste ser adsorvido à carga mineral
O nível de tratamento não é bem controlado, a menos que haja alguma referência.	O nível de tratamento pode ser controlado em função dos resultados esperados
Novas superfícies surgidas durante a incorporação ao polímero não sofrerão tratamento	As novas superfícies que surgem com a incorporação ao polímero são tratadas

A dosagem do agente de tratamento dependerá de fatores tais como:

- da composição química do agente de tratamento, do polímero e da carga,
- das tensões superficiais do agente de tratamento, do polímero e da carga,
- da área ocupada pela molécula do agente de tratamento e sua orientação preferencial de adsorção,
- da área de superfície específica da carga,
- do método e condições de aplicação,
- do uso final a ser destinado ao compósito.

Em alguns casos basta apenas uma camada de moléculas adsorvidas à superfície da carga mineral, sendo que, em realidade, geralmente duas a três camadas são adsorvidas. Excessos de agente de tratamento serão direcionados ao corpo do polímero, causando mudanças nas suas propriedades.

6 COMPÓSITO

A introdução da carga mineral no polímero provoca uma série de mudanças as quais irão caracterizar o compósito formado; este apresenta propriedades decorrentes do tipo de interação entre estas duas fases.

Nos itens que se seguem, relativos a este capítulo, serão analisados os mecanismos de adesão entre carga e polímero, sua influência na dispersão e homogeneização da carga e implicações na reologia do compósito. Também é analisada a influência da carga nas temperaturas de transição vítrea (T_g) e de fusão cristalina (T_m) do compósito, bem como no processo de cristalização. Uma análise de esforços é feita no final do capítulo.

6.1 Mecanismos de adesão

A interface constitui o local de proximidade íntima entre as moléculas das superfícies dos materiais colocados em contato (Wu, 1982). No caso de tratamento prévio de superfície da carga mineral, já citado anteriormente, esta interface será o local de interação entre as moléculas do polímero e as moléculas do agente de tratamento.

As propriedades mecânicas do compósito estão relacionadas às interações superficiais entre cada um de seus componentes e, particularmente, das interações entre as próprias moléculas do polímero e dos tipos de interações que estas moléculas estabelecem com as moléculas do agente de tratamento aderidas à superfície da carga mineral.

A interface é a região onde ocorrem as interpenetrações das moléculas do agente de tratamento da superfície da carga mineral com as moléculas do polímero, assim como onde se estabelecem entre estes os vários tipos de ligações químicas

As interações que se estabelecem nesta interface podem ser classificadas em:

- interface sem interpenetração e com forças fracas (tais como forças dispersivas entre polímero não polar e agente polar) entre as moléculas das duas superfícies; a dissipação visco elástica será pequena e a interface será mecanicamente fraca (escorregamento entre as moléculas das duas superfícies);

- interface sem interpenetração e com fortes forças de ligações (covalentes, pontes de hidrogênio) entre as moléculas das duas superfícies, onde a interface será mecanicamente forte (moléculas parcialmente ligadas);
- interface com interpenetração, onde as moléculas das duas superfícies compatíveis se entranham, se entrelaçam e ligações (dispersiva, pontes de hidrogênio, covalentes) podem se estabelecer. O comportamento mecânico vai depender do grau de entranhamento e dos tipos de ligações químicas que se estabeleçam entre as moléculas das duas superfícies.

A magnitude da energia envolvida nestas distintas formas de interações é apresentada na tabela 16.

Tabela 16 - Energia das forças de adesão. Fonte: Wu (1982)

Ligações químicas	Energia (kcal/mol)
van der Waals	
dispersão	5
dipolo-dipolo	acima de 10
dipolo induzido	acima de 0,5
ponte de H	
ácido acético	15,9
etanol	4,0
H ₂ O	6,8
HF	40,8
covalente	15-170
iônica	140-250
metálica	27-83

6.2 Influências da carga mineral sobre o polímero

6.2.1 Influência da carga na temperatura de transição vítrea do polímero

Segundo Lipatov (1995), a temperatura de transição vítrea (Tg) corresponde à temperatura a partir da qual as moléculas da parte amorfa do polímero começam a se movimentar. Consequentemente as forças de coesão e adesão são influenciadas.

A presença da carga mineral faz com que, geralmente, a Tg aumente. Os efeitos dependem, considerando a mesma carga, das suas propriedades de superfície e da energia de superfície do polímero. As forças de adesão carga/polímero que passam a existir concorrem para o aumento da Tg. Em polímeros amorfos, a presença da carga faz aparecer duas Tg: uma em função da fase amorfa do polímero e outra devido às forças de adesão carga-polímero.

6.2.2 Influência da carga na cristalização do polímero

Ainda segundo Lipatov (1995), polímeros cristalinos possuem fase amorfa e fase cristalina; sua estrutura pode ser representada por uma fase amorfa contínua, na qual cristalitos estão uniformemente distribuídos. As propriedades macroscópicas dos polímeros cristalinos puros estão intimamente associadas com o conteúdo relativo de cristalitos (grau de cristalização) assim como com a conformação de suas moléculas. A presença da carga mineral influencia a cristalização e a conformação das mesmas.

A carga influencia o processo de nucleação na cristalização, sendo responsável pelo grande número de núcleos de cristalização que contribuem com a formação de grande quantidade de cristalitos. A mobilidade das moléculas do polímero é diminuída quando da interação destas com a superfície da carga mineral, alterando a cinética de cristalização, fazendo com que a temperatura de fusão cristalina (T_m) seja aumentada.

A cristalização de polímero fundido com presença de carga mineral dispersa é influenciada por dois principais fatores: a interação da carga com o polímero, que depende da natureza de ambos, e a quantidade de carga. Pequenas quantidades de carga fazem aumentar o grau de cristalização, já que as partículas agem como núcleos de cristalização. Com o aumento da concentração de carga este processo é bloqueado e o aumento na viscosidade do sistema torna-se o fator predominante. O grau de cristalinidade passa por um máximo para baixas concentrações de carga e, então, gradualmente, torna-se menor que aquele do polímero puro à medida que a concentração de carga aumenta.

Investigações da influência da carga com superfície não tratada (sílica com grupos $(OH)^-$ na superfície) e tratada (com dimetil diclorossilano sem grupos $(OH)^-$ na superfície) mostraram que o grau de cristalização é maior para o caso da superfície

não tratada por causa da energia de superfície de nucleação. A energia de interação do polímero com a superfície polar da carga (não tratada) é maior do que com a não polar (tratada), o que facilita a adsorção de moléculas na superfície da sílica as quais atuarão como pontos heterogêneos de cristalização.

6.2.3 Homogeneização

A estrutura do compósito é influenciada pela distribuição espacial de seus constituintes; os fatores mais importantes a serem observados em relação à estrutura do compósito são a distribuição e orientação da carga mineral através do corpo do polímero, as interfaces decorrentes da interação carga/polímero e as orientações das fases cristalinas e amorfas do polímero (Pukánszky, 1995).

As interações entre as partículas da carga (os agregados) são um dos maiores problemas que surgem durante a fase de incorporação da carga mineral no polímero. A formação de agregados resulta em distribuição não homogênea de carga, problemas de processamento, aparência imprópria e propriedades inferiores para o compósito.

Ess e Hornsby (1987) analisaram exaustivamente agregação e homogeneização de cargas em polímeros e listaram vários parâmetros que influenciam a interação partícula/partícula, tais como carga eletrostática, pontes de hidrogênio, etc, e concluíram que os dois maiores fatores que determinam a tendência à agregação são tamanho da partícula e tensão superficial.

As forças de adesão aumentam com a diminuição do tamanho da partícula, conforme pode ser observado na figura 19. Verifica-se também que, dependendo das forças cisalhantes (misturador ou injeção) empregadas no processamento da carga mineral, o tamanho e a quantidade de agregados pode ser minimizada.

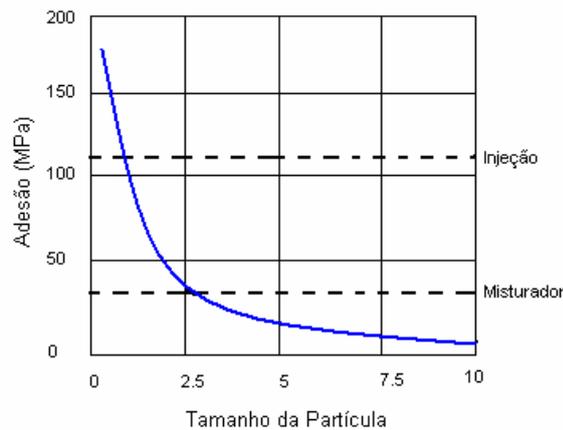


Figura 19 - Gráfico adesão X tamanho de partícula. Fonte: Pukánszky (1995)

Diferentes técnicas podem ser empregadas para a estimativa da tendência à agregação das partículas. Suetsugu et al (2005) citam o método de sedimentação simples para caracterizar a interação partícula/partícula da carga CaCO_3 com distintos tamanhos de partículas. Essa técnica correlaciona-se bem com as medidas efetuadas através de microscópio de luz polarizada em filmes moldados por compressão. Suetsugu et al (op. cit) também desenvolveram uma técnica de luz dispersiva de pequeno ângulo (SALS) que caracteriza quantitativamente a agregação em compósitos. Microscópio de luz refletida combinado com análise automática de imagens foi usado por Ess e Hornsby (1987) para definição quantitativa de agregações.

Como já citado, a modificação na tensão superficial da partícula é uma das mais fáceis e mais convenientes técnicas para decrescer a força de interação partícula/partícula e, assim, a quantidade e o tamanho dos agregados (Suetsugu et al, op. cit e Raj, 1989). A tensão superficial de 210 mJ/m^2 da CaCO_3 pode ser diminuída para $40\text{-}50 \text{ mJ/m}^2$ pelo tratamento com ácido esteárico, o que leva a um decréscimo substancial da tensão interfacial e do trabalho de adesão ao polímero (figura 20).

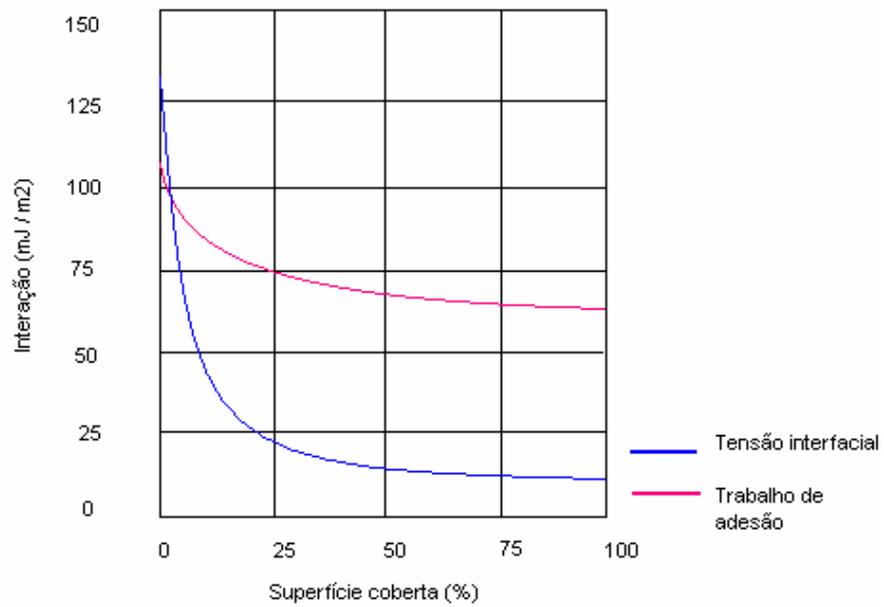


Figura 20 - Gráfico interação X superfície coberta. Fonte: Pukánszky (1995)

A diminuição da tensão superficial da partícula leva ao decréscimo das forças de interação interfacial e conseqüentemente a uma melhor dispersão. A figura 21, por exemplo, relaciona a quantidade de ácido esteárico, empregado como agente tenso ativo, com o número de agregados encontrados em compósito PP (polipropileno)/CaCO₃.

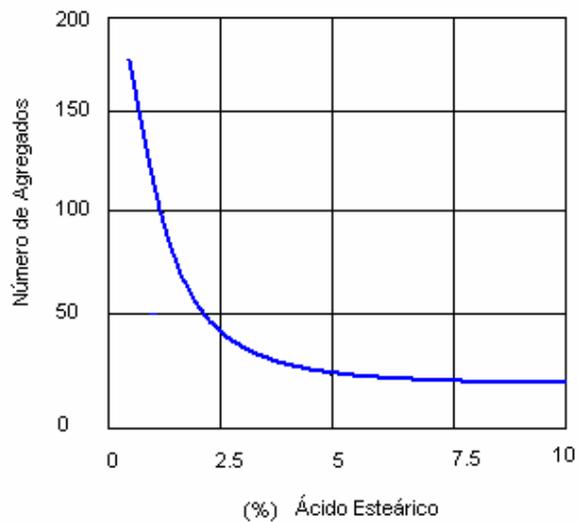


Figura 21 - Número de agregados X (%) ácido esteárico. Fonte: Pukánszky (1995)

6.2.4 Reologia

De acordo com Xanthos e Dagli (1991), a dispersão de carga mineral em polímero afeta sensivelmente sua reologia; concentrações de carga acima de 10% em volume, dependendo da razão de aspecto e granulometria, geram os seguintes efeitos:

- aumento da viscosidade, particularmente sob baixa razão de cisalhamento;
- interferência no padrão de fluxo (orientação e segregação das partículas);
- outros efeitos (tixotropia, etc).

Resultados experimentais mostram que a viscosidade aumenta com o decréscimo do tamanho da partícula, tanto para as isotrópicas (White, 1974) quanto para as anisotrópicas (Suh e White, 1996); isto ocorre porque o decréscimo do tamanho das partículas aumenta a área superficial, resultando num maior volume de interações partícula-partícula e polímero-partícula.

Os compósitos fundidos têm comportamento não-Newtoniano; a dispersão das partículas leva à formação de estruturas desorientadas e alta razão de cisalhamento aplicada tende a orientar as partículas que apresentem alta razão de aspecto, reduzindo, assim, a viscosidade efetiva.

Estudos mostram que a produção de stress aumenta com o incremento da concentração de cargas minerais (Lin e Masuda, 1990). Para partículas anisotrópicas, o stress ocorre a baixas concentrações mostrando a importância da forma da partícula (Suh e White, op. cit.).

O tamanho da partícula pode ser desprezado sob alta razão de cisalhamento pois, neste caso, a viscosidade é frequentemente ditada pelo polímero (válido até determinado volume de carga); enquanto que sob baixa razão de cisalhamento é regida pela carga.

Sob baixa razão de cisalhamento, cargas particuladas com tamanho médio elevado de partícula, apresentando baixa área de superfície específica (baixa interação com o polímero), geram uma baixa viscosidade. Isto foi demonstrado por Han (1981)

através do estudo da viscosidade do polipropileno (PP), em temperaturas acima da sua T_m , empregando talco com diferentes granulometrias. Um exemplo do efeito na viscosidade do compósito, de partículas com diferentes formas e diferentes áreas superficiais específicas, mas tendo a mesma distribuição granulométrica, é a comparação de esferas de vidro com plaquetas de talco à mesma concentração, onde se conclui que o talco gera uma maior viscosidade (Han, op. cit.).

6.2.5 Efeitos da carga mineral nas propriedades físicas e químicas do compósito

6.2.5.1 Efeitos das características da carga nas propriedades do compósito

Cada uma das várias características da carga mineral (granulometria, dureza, composição química, etc) exerce algum efeito quer seja nas propriedades físicas quer seja nas propriedades químicas do compósito. A finalidade de aplicação do compósito é que irá nortear a escolha do tipo de carga mais adequada.

A composição química e, especialmente, a pureza da carga mineral exercem, ambos, efeitos diretos e indiretos nas possibilidades de aplicações e desempenho do compósito. Traços de contaminação por metal pesado influenciam a estabilidade do polipropileno (PP), segundo Nagy (1984). Carga com insuficiente pureza leva à descoloração do produto e limitam a sua aplicação. A alta pureza do CaCO_3 traz a vantagem da cor branca, enquanto que as variações de cores do talco excluem-no de muitas aplicações.

Um aspecto importante da distribuição granulométrica é a quantidade relativa de partículas pequenas. A tendência à agregação da carga cresce com o decréscimo do tamanho da partícula (Suetsugu et al, 2005). Extensiva agregação leva à insuficiente homogeneidade, rigidez e menor resistência à compressão do compósito. Partículas de carga agregadas agem como iniciadores de rupturas pontuais quando o compósito sofre impacto (Svehlova e Pouloucek, 1987).

A resistência aos esforços parece aumentar com o aumento da anisotropia da partícula (relação de aspecto); cargas com a forma de placa, como o talco e a mica, agregam mais resistência que carga como o CaCO_3 (romboedro), enquanto que carga

como a fibra de vidro é a que agrega o maior valor de resistência à tensão (Schlumpf, 1990).

A área de superfície específica das cargas está intimamente relacionada com sua distribuição granulométrica, tendo, portanto, impacto direto nas propriedades do compósito. A adsorção de aditivo de tratamento é função da área de superfície específica (Schlumpf, op. cit.).

A dureza da carga tem importância considerável no processo de abrasão dos maquinários (Domininghaus, 1984). A dureza, entretanto, não é o único fator determinante na abrasão dos maquinários; tamanho e forma das partículas, composição química, viscosidade e velocidade de processo também exercem um papel importante (Schlumpf e Bilogan, 1981).

A introdução de carga mineral no polímero pode mudar sua estrutura cristalina, o que, como consequência, resulta em mudanças nas suas propriedades (Riley et al, 1990). As cargas minerais podem atuar como agentes nucleantes; este efeito de nucleação foi repetidamente demonstrado por Fujiyama e Wakino (1991) em aplicações de carga de talco.

Experimentos conduzidos por Ribnikar (1991) indicaram que mudanças na superfície química da carga mineral influenciam significativamente o seu comportamento; tratamentos da superfície de calcita com diferentes produtos químicos levam a diferenças no seu efeito de agente de nucleação. Na literatura encontra-se exemplo onde tratamentos superficiais não influenciam a nucleação (Yue, 1991), enquanto que em outros casos ele faz decrescer ou cessar completamente os efeitos de nucleação (Varga, 1991). Kendall (1978) afirma que mudanças na estrutura do polímero não influenciam nas propriedades relativas ao impacto do compósito e que o fator determinante é a força de interação entre carga e polímero, quer seja um compósito amorfo ou cristalino; entretanto íntima relação foi encontrada entre a cristalinidade e as propriedades do compósito (Maiti e Mahapatro, 1990; Riley et al, 1990).

As propriedades térmicas das cargas diferem consideravelmente daquelas dos polímeros. Isto pode ser benéfico na produtividade e processamento: decréscimo na capacidade térmica e aumento na condutividade térmica diminuem o tempo de resfriamento (Schlumpf e Bilogan, 1981). Diferenças nas propriedades térmicas

resultam em alterações na morfologia cristalina de dentro para fora da massa do compósito e, assim, nas suas propriedades de injeção. Essas diferenças podem levar ao desenvolvimento de stress térmico (Stoklasa et al, 1985), o qual exerce influência no desempenho do compósito sob esforços externos. Algumas cargas podem ser adicionadas ao polímero para que este adquira propriedades térmicas que não possui, tais como resistência à chama e condutividade térmica (Hornsby e Watson, 1989; Acosta et al, 1990). Weidenfeller et al (2004) observaram que a condutividade térmica dos compósitos está também diretamente ligada ao tamanho, forma e interconectividade das partículas.

6.2.5.2 Interação interfacial

O tratamento superficial imposto à carga mineral tem como primeiro objetivo o melhoramento de sua “molhabilidade” pelo polímero. Do ponto de vista da termodinâmica, este tratamento tem o propósito de uma adequação de energias superficiais. Com o tratamento, a tensão superficial do polímero, que é geralmente baixa, e da carga mineral, que é geralmente mais elevada, são compatibilizadas. Com isso, conforme observado por Guillet (2003), a carga adsorve o polímero mais completamente e mais rapidamente porque o tratamento superficial da carga mineral reduz sua tensão superficial. Assim a viscosidade é reduzida e a dispersão da carga é aumentada. Gutowski (1990) deduziu que a máxima força de interação advém de iguais valores de tensão superficial dos componentes.

A quantidade certa do agente de tratamento superficial é muito importante. Fekete e Pukanszky (1997) observaram que no caso do tratamento superficial do CaCO_3 com ácido esteárico para compósito com polipropileno, a quantidade ótima tem que ser determinada: quantidades menores do que a adequada fazem com que os efeitos necessários não sejam alcançados, enquanto que o uso de quantidade excessiva leva a problemas de processamento, propriedades mecânicas inferiores e custos majorados.

A dispersão da carga mineral dentro da matriz do compósito é o primeiro passo importante no processo de interação carga/polímero. Richard et al (2004) elaboraram importante estudo com mica, quartzo e CaCO_3 submetidos a tratamentos de superfícies, visando esclarecer a importância do tratamento superficial na dispersão da carga, assim como nas propriedades mecânicas do compósito.

As propriedades mecânicas do compósito estão intimamente relacionadas às interações que se estabelecem entre a superfície da carga tratada e o polímero. Bigg (2004) observou que a tensão de ruptura de vários tipos de compósitos era intensamente dependente do grau de interações que se estabeleciam nas interfaces carga/polímero.

6.2.5.3 Análise de esforços

A introdução de carga mineral no polímero resulta na formação de um sistema heterogêneo. Sob o efeito de esforços externos, esta heterogeneidade induz a concentração díspares de esforços, cuja magnitude depende da geometria de inclusão da carga, das propriedades relativas de seus componentes e da adesão interfacial (Kowalewsky et al, 1984).

A distribuição heterogênea de esforços e o desenvolvimento localizado dos mesmos, no compósito, obviamente influenciam sua deformação e desempenho. Nakagawa e Sano (1985) demonstraram que a distribuição homogênea de um grande número de sítios cristalinos criados por uma boa dispersão da carga leva a um aumento da resistência à compressão. Estas demonstrações são comprovadas pelos resultados obtidos por Michler e Tovmasjan (1988), os quais observaram que a distribuição homogênea de partículas finas de carga mineral leva ao aumento de absorção de energia e elevam a resistência à compressão. Alguns modelos matemáticos desenvolvidos através da análise de elementos finitos (Vollenberg, 1987; Pukanszky e Voros, 2001) têm sido utilizados como meio de se compreender a relação de esforços que atuam sobre a partícula dentro do compósito. Outros modelos baseados na energia necessária para romper a ligação carga-polímero (Vollenberg e Landam, 1988) foram desenvolvidos visando compreender a capacidade de absorção de energia pelo compósito.

7 NANOCOMPÓSITOS

Nanocompósito refere-se a uma classe de compósitos estruturados em escala nanométrica que usualmente apresentam propriedades superiores quando comparados com compósitos normais.

A adição de pequenas quantidades de nanopartículas de carga mineral melhora significativamente as propriedades do compósito, sem a inconveniência de aumento de sua densidade.

Os nanocompósitos podem ser fabricados com o uso de três diferentes tipos de nanopartículas:

- o primeiro tipo de nanopartícula, com forma placoide, possui apenas uma de suas dimensões em escala nanométrica (a basal); as demais variam na faixa de várias centenas de nanômetros até micra. As esmectitas são um bom exemplo deste tipo de nanopartículas;
- nanotubos e nanofibras; quando duas dimensões da nanopartícula estão na escala nanométrica enquanto a terceira não, caracterizando uma forma alongada;
- o terceiro tipo de nanopartículas apresenta todas as três dimensões na escala nanométrica; por exemplo, nanopartículas esféricas de sílica.

No caso do presente trabalho são analisados apenas os nanocompósitos formados a partir de partículas na forma placoide, mais especificamente os minerais do grupo das esmectitas.

7.1 Estrutura do nanocompósito

Os nanocompósitos começam a se formar quando existe interação entre a nanopartícula e o polímero. Dois tipos de nanocompósito com esmectita são possíveis: intercalados e esfoliados (Pinnavaia et al, 1996).

As intercalações ocorrem com a entrada das moléculas do polímero nos espaços interlamelares (figura 5) sendo que a estrutura lamelar é preservada. A esfoliação ocorre devido à intensa interpenetração que acaba provocando a delaminação onde lamelas individualizadas espalham-se caoticamente pela matriz do compósito; a esfoliação provoca aumentos na razão de aspecto e na área superficial da esmectita. Na realidade os nanocompósitos apresentam-se como uma mistura dos dois tipos definidos acima (Vaia e Giannelis, 2001).

A difração de raios X é o método mais utilizado para caracterização da estrutura do nanocompósito; o microscópio eletrônico de transmissão (TEM) também é uma importante ferramenta para se obter mais detalhes das estruturas de nanocompósitos.

7.2 Propriedades dos nanocompósitos

Compósitos formados por nanopartículas apresentam propriedades muito superiores àqueles formados por partículas comuns. Essas propriedades podem ser conseguidas com o uso de pequenas quantidades de nanopartículas (< 10% em peso), sem o comprometimento da densidade do compósito.

Melhorias nas propriedades mecânicas foram demonstradas em inúmeros sistemas poliméricos (Yao et al, 2001), algumas vezes com concentrações de partículas tão baixas quanto 1% em peso. Estas melhorias são dependentes do grau de esfoliação da argila (Pinnavaia et al, op. cit.).

As nanopartículas comportam-se como barreiras à difusão de moléculas de água, oxigênio e CO₂ através da matriz do compósito (Messersmith e Giannelis, 1995); por exemplo, nanocompósito de epóxi contendo 4% em peso de esmectita possui a razão de transmissão de vapor de água bem menor que o polímero puro. Devido à presença das micro-plaquetas de argilas, as moléculas de água têm que fazer caminhos tortuosos, levando à redução da razão de difusão. Melhoria na resistência química tem sido observada e relacionada à razão de difusão.

Alguns pesquisadores têm tentado criar modelos que expliquem os coeficientes de difusão em sistemas com nanopartículas com alta razão de aspecto, analisando os efeitos da desordem e da interconectividade (Fredrickson e Bicerano, 1999). Outros

trabalhos consideram os efeitos do tamanho da partícula, concentração, orientação e grau de delaminação da argila no grau de difusão (Bharadwaj, 2001).

Melhoria na estabilidade térmica do compósito tem sido observada em numerosos sistemas. A restrição do movimento do polímero em espaços pequenos e confinados previne a quebra das moléculas (Burnside e Giannelis, 1995), quando estas estão sujeitas a tratamento térmico. Estudos extensivos têm sido feitos para a preparação de nanocompósitos com a finalidade de retardamento de chamas (Gilman, 1999).

A geometria de confinamento em nanoescala e a interação entre o polímero e as nanopartículas podem alterar a estrutura e dinâmica da matriz polimérica e assim as suas propriedades. Por exemplo, o desaparecimento de distintas fases de transição foram observadas e atribuídas a mudanças no modo de movimento das moléculas do polímero em situações de nanoconfinamentos (Zax et al, 2000). No nanocompósito de Nylon 6 observou-se que a presença de nanocompósitos afeta significativamente a razão de fases do cristal, promovendo a formação e estabilização da fase meta-estável γ (Lincoln et al, 2000), enquanto a fase α é a dominante na ausência das nanopartículas de argila.

7.3 Formação de nanocompósitos contendo esmectitas

7.3.1 Intercalação em solução

Na intercalação em solução um solvente é usado para dispersar as partículas de argila e, ao mesmo tempo, dissolver a matriz polimérica. Dependendo da interação entre o solvente e as partículas, os cristalitos (tactóides), cujas lamelas são mantidas unidas por fracas forças de van der Waals, poderão ser delaminados.

As moléculas do polímero são adsorvidas na superfície das partículas delaminadas; com a remoção do solvente, as partículas delaminadas e com o polímero adsorvido poderão reagrupar-se formando cristalitos de nanocompósitos.

Uma desvantagem deste método é que se usam grandes quantidades de solvente, resultando em alto custo; outra desvantagem é que o solvente a ser utilizado vai depender do polímero. Apesar disso é um bom método de preparo de nanocompósitos com polímeros solúveis em água, pois estes polímeros são polares e hidrofílicos o bastante para interagirem com a superfície das nanopartículas. É sabido

que algumas esmectitas se dispersam a nível coloidal quando em meio aquoso. PEO (Hyun et al, 2001), PVA (Strawhecker e Manias, 2000) e PAA (Billinghan et al, 1997) são alguns nanocompósitos preparados por este método.

7.3.2 Intercalação em polímeros no estado de fusão

Nanopartículas já tratadas superficialmente são adicionadas ao polímero em estado de fusão. Este método elimina o solvente e é utilizado em processos por extrusão.

Uma grande variedade de nanocompósitos tem sido fabricada por este método, tais como, Nylon 6 (Cho e Paul, 2001), polipropileno (PP) (Reichert et al, 2000; Gilman et al, 2000; Svoboda et al, 2002), poliestireno (PS) (Vaia e Giannelis, 1997; Manias et al, 2000), PEO (Vaia et al, 1995), etileno-vinil acetato (EVA) (Zanetti et al, 2001).

O polipropileno (PP) é um dos polímeros mais utilizados mundialmente, portanto tem sido atraente a sintetização do nanocompósito PP-montmorilonita o qual é formado pelo aquecimento da mistura de PP com montmorilonita, tratada organicamente, a uma temperatura acima do ponto de fusão do PP (cerca de 160 °C). No entanto, alguns problemas devem ser contornados: o PP não possui grupos polares na sua molécula e é um dos polímeros mais hidrofóbicos; mesmo as nanopartículas de montmorilonita tratadas superficialmente com íons de dioctadecyldimetilamonia não são dispersas na matriz do PP. Para uma melhor compatibilização de superfícies pode-se empregar um oligômero poliolefínico que possui grupos polares (isto é, OH, COOH) que se ligarão aos oxigênios da montmorilonita através de pontes de hidrogênio, porém estes grupos polares poderão afetar a miscibilidade com o PP. Para que a miscibilidade e dispersividade ocorram, atenção deve ser dada quanto ao tipo e número de grupos polares na molécula do oligômero (Kato e Usuki, 2000).

7.3.3 Polimerização in-situ

Monômeros são misturados à argila e, posteriormente, a polimerização é efetuada. Devido à baixa viscosidade do monômero (comparado com o polímero, é muito mais fácil se desfazer os agregados através do uso de forças cisalhantes e de se conseguir uma maior homogeneidade da mistura. A baixa viscosidade e alta difusividade do monômero contribuem para que haja mais fácil migração dele para os espaços interlamelares da argila. Posteriormente a esta migração, a polimerização é efetuada.

O primeiro nanocompósito de Nylon 6 (polycaprolactam) foi sintetizado pelo grupo Toyota (Usuki et al, 1993); monômeros de ϵ -caprolactam foram misturados à montmorilonita-Na previamente tratada com ácido 12-aminododecanóico. Este último, além de fazer troca catiônica com o sódio da montmorilonita-Na, permite uma expansão do espaço interlamelar da montmorilonita o suficiente para a entrada do monômero ϵ -caprolactam, funcionando como um catalisador da polimerização.

8 CONCLUSÕES

8.1 Conclusões

Cada carga mineral tem características próprias (propriedades mineralógicas, granulometria, área de superfície específica e relação de aspecto), assim como cada polímero (borrachas, plásticos e fibras) também as tem. Quando estas duas fases são misturadas para formar um compósito, este apresentará propriedades advindas do tipo de interação superficial que se estabelece entre aquelas, assim como propriedades relacionadas às características de cada uma das fases.

A conhecida característica de refratariedade elétrica e térmica da mica muscovita é transferida como característica ao compósito que a contiver. A alta densidade da barita ajuda a aumentar a densidade do compósito ao qual estiver misturada. A resistência do talco aos ataques químicos faz com que os compósitos que o contenham como carga melhorem esta propriedade relativamente ao polímero quando puro, que faça parte deste compósito.

Quando se mistura uma carga mineral em pó muito fino, abaixo de 45 μm , com algum polímero em estado de fusão, pode haver uma propensão de esta carga não se dispersar homoganeamente na matriz deste polímero. Então ela tenderá a se aglomerar em flocos fazendo com que o compósito tenha os valores de algumas ou de todas as suas propriedades físicas, químicas e físico-químicas minoradas quando comparadas aos mesmos valores destas mesmas propriedades do polímero puro.

A tendência da carga mineral em se aglomerar e se dispersar heterogeneamente acontece devido à incompatibilidade energética entre as superfícies das duas fases (carga-polímero) colocadas em contato. Geralmente a carga mineral, por possuir superfície mais polar, apresenta valor de tensão superficial mais elevado que aquele do polímero. O tratamento superficial da carga mineral feito com silanos, ácidos graxos ou ácidos poliméricos faz com que esta superfície tenha o valor de sua tensão superficial diminuído a tal ponto que, então, as forças entre as próprias partículas da carga mineral sejam menores que as forças entre a carga e o polímero, propiciando, com isso, uma melhor dispersão e homogeneização da carga tratada na matriz deste.

Portanto, o dimensionamento dos valores das tensões interfaciais polímero-ar, polímero-carga e carga-ar são de grande ajuda na previsibilidade do tipo de interação interfacial que surgirá quando as fases carga mineral e polímero forem colocadas em contato, como também na escolha de eventual agente de tratamento superficial para melhor compatibilizar as superfícies da carga e do polímero.

A dispersão homogênea da carga mineral na matriz do polímero faz com se tenha uma maior área de superfície de interação carga mineral/polímero, contribuindo, assim, para que muitas das características físicas, químicas e físico-químicas do compósito sejam melhoradas quando comparadas com aquelas do polímero puro.

Vários modelos teóricos de análise, desde sobre caracterizações de propriedades mecânicas até sobre a influência da granulometria da carga na reologia do compósito e vários outros enfocando cada um dos aspectos da interação carga/polímero, têm sido criados visando comparações com os dados reais no intuito de se poder estabelecer modelos de previsibilidade das propriedades de compósitos.

Apesar de todos os avanços, o problema é ainda bastante complexo; uma mesma carga mineral nunca será inteiramente homogênea; variações na sua constituição química, distribuição granulométrica, sua relação de aspecto, dentre outros parâmetros, sempre surgirão em decorrência dos jazimentos diversos e dos processos de cominuição empregados; assim como podem ocorrerem variações num mesmo polímero. Porém, tendo-se em mente os vários aspectos discutidos, estes modelos devem ser aprimorados de forma a se obter um bom grau de previsibilidade das propriedades de um dado compósito.

8.2 Recomendações

A utilização de cargas minerais em compósitos usualmente requer uma etapa prévia de tratamento superficial visando compatibilizá-las com os polímeros, além de uma apropriada seleção do tipo de agente a ser utilizado. Em função da crescente importância dos compósitos e da aplicação de minerais do grupo das esmectitas em sua elaboração, bem como da marcante variação composicional das esmectitas (Al, Fe e Mg), sugere-se a realização de estudos de caracterização dos vários depósitos de argilas do grupo das esmectitas existentes no Brasil. Este estudo teria por foco avaliar constituições químicas e cristalográficas das esmectitas, estudos de ativação (CTC) e

de tratamentos químicos de superfícies, além de interação/incorporação com os polímeros mais comumente empregados.

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ACOSTA, J. L.; RODRIGUEZ, M.; LINARES, A.; JURADO, J. R. Conductivity study on semicrystalline and amorphous polymers filled with conducting additives. *Polymer Bulletin*, Berlin, v. 24, n. 1, p. 87-91, July 1990.
- ALLEN, T. Particle size measurement. 5. ed. London: Chapman & Hall, 1997. 2 v.
- ARAÚJO, S. S.; PAIVA, G. P.; CARVALHO, L. H.; SILVA, S. M. L. Influência do tipo de argila organofílica na estabilidade térmica dos nanocompósitos a base de PP. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 16., 2004, Porto Alegre. CBECIMAT. Porto Alegre: UFRGS-PUCRS, 2004. 1 CD-ROM.
- ASHBEE, K. H. G.; FRANK, F. C.; WYATT, R. C. Water damage in polyester resins. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A: Mathematical and Physical Sciences*, London, v. 300, n. 1463, p. 415-419, 1967.
- AWAD, W. H.; Gilman, J. W.; Nyden, M.; Harris, R.H.; Sutto, T. E.; Callahan, J.; Trulove, P. C.; De Long, H. C. e Fox, D. M. Thermal degradation studies of alkil-imidazolium salts and their application in nanocomposites. *Thermochimica Acta*, Amsterdam, v. 409, n. 1, p. 3-11, Jan. 2004.
- BETEJTIN, A. Curso de mineralogia. 3.ed. Moscou: Editorial MIR, 1977.
- BHARADWAJ, R. K. Modeling the barrier properties of polymer-layered silicate nNanocomposites. *Macromolecules*, Washington, v. 34, n. 26, p. 9189-9192, 2001.
- BIGG, D. M. Mechanical properties of particulate filled polymers. *Polymer Composites*, Brookfield, v. 8, n. 2, p. 115-122, 2004.
- BILLINGHAM, J.; BREEN, C.; YARWOOD, J. Adsorption of polyamine, polyacrylic acid and polyethylene glycol on montmorillonite: and in situ study using ATR-FTIR. *Vibrational Spectroscopy*, Amsterdam, v. 14, n. 1, p. 19-34, 1997.
- BURNSIDE, S. D.; GIANNELIS, E. P. Synthesis and properties of new poly(dimethylsiloxane) nanocomposites. *Chemistry of Materials*, Washington, v. 7, n. 9, p.1597-1600, 1995.

- CANEVAROLO JR, S. V. Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros. 1.ed. São Paulo. ArtLiber Editora, 2002.
- CHO, J. W.; PAUL, D. R. Nylon 6 nanocomposites by melt compounding. *Polymer*, Oxford, v. 42, n. 3, p. 1083-1094, 2001.
- CIMINELLI, R. R. Critério para a formulação de cargas e reforços minerais em termoplásticos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DO PLÁSTICO REFORÇADO, 5., 1988, São Paulo. Anais. São Paulo: Associação Brasileira de Plástico Reforçado, 1988. p.71-73.
- DANA, J. D. Manual de mineralogia. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora, 1974.
- DE LIMA, I. S.; MALTA, D. S. H. Estudo das propriedades físicas e químicas dos tubos de PVC com cargas de gesso. [S.l.]: Escola Politécnica de Pernambuco, 2004. (Relatório Final. PIBIC)
- DIAZ, F. R. V. Obtenção de argilas organofílicas partindo-se de argilas esmectíticas e do sal quaternário de amônio. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 43., 1999, Florianópolis. Anais. [S.l.]: Associação Brasileira de Cerâmica, 1999. 1 CD-ROM.
- DOMININGHAUS, H. Polypropylene carbon nanotube composites by in situ polymerization. *Gummi, Asbest, Kunststoffe*, v. 37, n. 3, p. 326-330, 1984.
- DOUILLARD, J. M.; SALLES, F.; HENRY, M.; MALANDRINI, H.; CLAUSS, F. Surface energy of talc and chlorite: comparison between electronegativity calculation and immersion results. *Journal of Colloid and Interface Science*, New York, v. 305, n. 2, p. 352-360, Jan. 2007.
- ESCÓCIO, V. A.; MARTINS, A. F.; VISCONTE, L. L. Y.; NUNES, R. C. R. Efeito do envelhecimento nas propriedades mecânicas e dinâmico-mecânicas de composições de borracha natural com mica. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, São Carlos, v. 14, n. 1, p. 13-16, 2004.
- ESS, J. W.; HORNSBY, P. R. Flame retardants: improving fire for plastics products. *Plastics and Rubber Processing and Applications*, Essex, v. 8, n. 5, p. 147-156, 1987.
- FEKETE, E.; PUKANSZKY, B. Surface coverage and its determination: role of acid-base interactions in the surface treatment of mineral filler. *Journal of Colloid and Interface Science*, New York, v. 194, n. 2, p. 269-275, 1997.
- FOWKES, F. M. Attractive forces at interface. *Industrial and Engineering Chemistry*. V. 56, n.12, p. 40-52, 1964.

- FREDRICKSON, G. H.; BICERANO, G. Barrier. Properties of oriented disk composites. *Journal of Chemical Physics*, Lancaster, v. 110, n. 4, p. 2181-2188, 1999.
- FUJIYAMA, M.; WAKINO, T. Structures and properties of injection moldings of crystallization nucleator-added polypropylenes. II. Distribution of higher-order structures. *Journal of Applied Polymer Science*, New York, v. 42, n. 10, p. 2749-2760, 1991.
- GAO, Z.; TSOU, A. H. Mechanical properties of polymers containing fillers. *Journal of Polymer Science. Part B: Polymer Physics*, New York, v. 37, n. 2, p. 155-172, 1999.
- GIANNELIS, E. P. Polymer layered silicate nanocomposites. *Advanced Materials*, Weinheim, v. 8, n. 1, p. 29-35, 1996.
- GILMAN, J. W. Flammability and thermal stability studies of polymer layered-silicate (clay) nanocomposites. *Applied Clay Science*, Amsterdam, v. 15, n. 1-2, p. 31-49, 1999.
- GILMAN, J. W.; JACKSON, C. L.; MORGAN, A. B.; HARRIS JUNIOR, R.; MANIAS, E.; GIANNELIS, E. P.; WUTHENOW, M.; HILTON, D.; PHILLIPS, S. H. Flammability properties of polymer-layered-silicate nanocomposites. polypropylene and polystyrene nanocomposites. *Chemistry of Materials*, Washington, v. 12, n. 7, p. 186-1873, 2000.
- GUILLET, A. Treatment of fillers with organofunctional silanes, technology and applications. *Macromolecular Symposia*, Weinheim, v. 194, n. 1, p. 63-74, 2003.
- GUIMARÃES, A. M. F.; CIMINELLI, V. S. T.; VASCONCELOS, W.L. Organically modified layered silicates obtained by grafting of amino-mercapto silane coupling agent. In: *ENCONTRO DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE PESQUISAS EM MATERIAIS*, 5., 2006, Florianópolis, SC. [Anais]. Rio de Janeiro: SBPMat, 2006. p. 94-96.
- GUTOWSKY, W. Effect of fibre-matrix adhesion on mechanical properties of composites. In: *Controlled Interphases in Composite Materials*. 2. ed. New York: Elsevier, 1990. p. 505-520.
- HAN, C. D. *Multiphase flow in polymer processing*. Part 1. Academic Press. New York. 1981.
- HORNSBY, P. R.; WATSON, C. L. Mechanism of smoke suppression and fire retardancy in polymers containing magnesium hydroxide filler. *Plastic and Rubber Processing and Applications*, London, v. 11, n. 7, p. 45-51, 1989.

- HYUN, Y. H.; LIM, S. T.; CHOI, H. J.; JHO, M. Rheology of poly(ethylene oxide)/organoclay nanocomposites. *Macromolécules*, Easton, v. 34, n. 23, p. 8084-8093, 2001
- ICSD, Inorganic Structure Database (Release 2003/2). NIST, National Institute of Standards and Technology. CD-ROM. 2003
- ISODA, K.; KURODA, K.; OGAWA, M. Interlamellar grafting of γ -methacryloxypropylsilyl groups on magadiite and copolymerization with methyl methacrylate. *Chemistry of Materials*, Washington, v. 12, n. 6, p. 1702-1707, 2000.
- KAELBLE, D. H. Surface tension and the surface free energy. *Journal of Adhesion*. V.2, n. 3, p. 50-54, 1970.
- KATO, M. e USUKI, A. Polymer-clay nanocomposites. In: PINNAVAIA, T. J.; BEALL, G. W. (Ed.). *Polymer-clay nanocomposites*. Chichester: John Wiley & Sons, 2000. p. 97-109.
- KENDALL, K. Determination of adhesion strength between a coated particle and polymer matrix. *British Polymer Journal*, Barking, v. 10, n. 6, p. 35-38, 1978.
- KOWALEWSKI, T.; GALESKI, A.; KRYSSZEWSKI, M. The structure and tensile properties of cold drawn modified chalk filled polypropylene. In: POLISH - ITALIAN JOINT SEMINAR ON MULTICOMPONENT POLYMERIC SYSTEMS, 2, 1982, Lodz, Poland. *Polymer blends: processing, morphology, and properties: proceedings*. New York: Plenum Press, 1984. p. 223-241.
- LAZGHAB, M.; SALEH, K.; PEZRON, I.; GUIGON, P.; KOMUNJER, L. Wettability assesment of finely divided solids. *Powder Tecnology*, Lausanne, v. 157, n. 1-3, p. 79-91, 2005.
- LEWIN, M.; MEY-MAROM, A.; FRANK, R. Surface free energies of polymeric materials, additives and minerals. *Polymers for Advanced Technologies*, New York, v. 16, n. 6, p. 429-441, 2005.
- LI, J. Q.; SALOVEV, R. Model filled polymers: the effect of particle size on the rheology of poly(methyl methacrylate) composites. *Polymer Engineering and Science*, Easton, v. 44, n. 3, p. 452-462, 2004.
- LIAW, C. M.; ROTHON, R. N.; HURST, S. J.; LEES, G. C. Effects of various fillers on the sliding wear of polymer composites. *Composite Interfaces*, Zeist, v. 5, n. 9, p. 503-512, 1998.

- LIN, L.; MASUDA, T. Effect of dispersion on viscoelasticity of CaCO₃ filled PP melts. *Polymer Engineering and Science*, Easton, v. 30, n. 14, p. 841-847, 1990.
- LINCOLN, D. M.; VAIA, R. A.; WANG, Z. G.; HSIAO, B.S.; KRISHNAMOORTH, R. Retardation and repair of fatigue cracks in a microcapsule toughened epoxy composite. *Journal of Applied Polymer Science*, New York, v. 42, n. 6, p. 231-242, 2001.
- LIPATOV, Y. S. *Polymer reinforcement*. Toronto: Chemtec, 1995.
- MAITI, S. N.; MAHAPATRO, P. K. Crystalization of i-PP/CaCO₃ composites and its correlation with tensile properties. *International Journal of Polymeric Materials*, Lausanne, v. 14, n. 3, p. 205-222, 1990.
- MALKIN, A. Y. Offshore composites: transition barriers to an enabling technology. *Advances in Polymer Science. (Filled Polymers I: Science and Technology)*, v. 96, n. 12, p. 543-549, 1990.
- MANIAS, E.; CHEN, H.; GENZER, J.; GIANNELIS, E. P. Influence of constituent properties and microstructural parameters on the tensile modulus of a polymer/clay. *Macromolecules*, Washington, v. 22, n. 11, p. 955-962, 2000.
- MANO, E. B. *Polímeros como materiais de engenharia*. Editora Edgard Blucher Ltda, 1991.
- MESSERSMITH, P. B.; GIANNELIS, E. P. Synthesis and barrier properties of poly(ϵ -caprolactone)-layered silicate nanocomposites. *Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry*, New York, v. 33, n. 7, p. 1047-1057, 1995.
- MICHLER, G. H.; TOVMASJAN, J. M. The essential work of fracture of polyamide 66 filled with TiO₂ nanoparticles. *Plaste und Kautschuk*, Leipzig, v. 35, n. 5, p. 73-77, 1988.
- NAGY, T. T.; GY, V.; TÔTH, A. Single crystalline oxide fibres for heat-resistant composites. *Muanyag és Gumi*, Budapest, v. 21, n. 3, p. 48-57, 1984.
- NAKAGAWA, H.; SANO, H. Micromechanical deformations in particulate filled thermoplastics: volume strain measurements. *Polymer Preprints*, Washington, v. 26, n. 8, p. 249-250, 1985.
- NAVARRO, R. F. *Fundamentos de reologia de polímeros*. Caxias do Sul: EDUCS, 1997.

- ORÉFICE, R. L.; ENCH, L. L.; BRENNAN, A. B. Effect of particle morphology on the mechanical and thermomechanical behavior of polymer composites. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 13, 1994, Águas de Lindóia. Anais. [S.l.: s.n.], 1994. p. 2326-2335.
- OWENS, D.K. ; WENDT, R.C. Estimation of the surface free energy of polymers. Journal of Applied Polymer Science. V. 13, n. 8, p. 1741-1747, 1969.
- PANDOLFELLI, V. C.; OLIVEIRA, I.R.; STUDART, A. R. e PILEGGI, R. G. Dispersão e empacotamento de partículas. Princípios e aplicações em processamento cerâmico. São Paulo. Fazendo Arte Editorial, 2000.
- PAOLI, M. A.; BARBOZA, A. C. R. N. Polipropileno carregado com microesferas ocas de vidro (glass bubbles): obtenção de espuma sintética. Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 12, n. 2, p. 130-137, 2002.
- PINNAVAIA, T.J.; LAN, T.; WANG, Z. SHI, H. e KAVIRATNA, P.D. Clay-reinforced epoxy nanocomposites: synthesis, properties and mechanism of formation. ACS Symposium Series, v.622, p. 250-261, 1996.
- PLUEDDEMANN, E. P. Interfaces in polymer matrix composites. In: BROUTMAN, L. J.; KROCK, R. H. (Ed.). Composite materials. New York: Academic Press, 1974. v. 6.
- PUGH, R. J. Dispersion and stability of ceramic powders in liquids. In: SURFACE AND COLLOID CHEMISTRY IN ADVANCED CERAMICS PROCESSING. Edited by Pugh, R.J. e Berstrom, L. Marcel Dekker, 1994, p. 127-188 (Surfactant Science Series, 51)
- PUKÁNSZKY, B.; VOROS, G. Effect of a soft interlayer with changing properties on the stress distribution around inclusions and yielding of composites. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, v. 32, n. 3-4, p. 343-352, 2001.
- PUKÁNSZKY, B. Particulate filled polypropylene: structure and properties. In: KARGER-KOCSIS, J. (Ed.). Polypropylene: structure, blends and composites. Edited by J. Karger-Kocsis. London: Chapman & Hall, 1995. v.1. p.1-69
- RANNEY, M. W.; BERGER, S. E.; MARSDEN, J. G. Silane coupling agents in particulate mineral-filled composites. Composite Materials, New York, v. 6, p. 131-172, 1974.

- RAUWENDAAL, C. Polymer mixing: a self-study guide. Munich: Hanser/Gardner Publishers, 1998.
- REICHERT, P.; NITZ, H.; KLINKE, S.; BRANDSCH, R.; THOMANN, R.; MULHAUPT, R. Poly(propylene)/organoclay nanocomposite formation: influence of compatibilizer functionality and organoclay modification. *Macromolecular Materials and Engineering*, Weinheim, v. 275, n. 1, p. 8-17, 2000.
- RIBINIKAR, F. Interactions in the system isotactic polypropylene-calcite. *Journal of Applied Polymer Science*, New York, v. 42, n. 10, p. 2727-2737, 1991.
- RICHARD, C; HING, K e SCHREIBER, H.P. Interaction Balances and Properties of Filled Polymers. *Polymer Composites*, v. 6, n. 4, p. 201-206, 2004.
- RILEY, A.M.; PAYNTER, C.D.; MCGENITY, P.M. e ADAMS, J.M. Factors affecting the impact properties of mineral-filled polypropylene. *Plastics and Rubber Processing and Applications*, London, v. 14, n. 2, p. 85-93, 1990.
- ROTHON, R. *Particulate Filled Polymer Composites*. Londres. Longman Scientific and Technical, 1995.
- SANTOS, P. S. *Ciência e tecnologia de argilas*. 2. ed. São Paulo. Edgard Blucher, 1989. 3 v.
- SCHLUMPF, H. P.; BILOGAN, W. Natural calcium carbonates as a filler for polyolefins. *Kunststoffe*, Munchen, v. 71, n.11, p. 820-823, 1981.
- SCHUMPF, P. Modern aspects of fillers in polypropylene. In: *INTERNATIONAL MACROMOLECULE SYMPOSIUM*, 10th, 1990, Interlaken, Switzerland. 1990. p. 20-21, 1990.
- SELL, P.J. ; NEUMANN, A.W. The surface tension of solids. *Angewandte Chemie International Edition in English*. V. 78, n. 3, p. 299-307, 1966.
- STOKLASA, K.; TOMIS, F.; NAVRATIL, Z. Investigation of polymer systems using thermomechanical analysis. *Thermochimica Acta*, Amsterdam, v. 93, n. 15, p. 221-224, 1985.
- STRAWHECKER, K. E.; MANIAS, E. Structure and properties of poly(vinyl alcohol)/Na⁺ montmorillonite nanocomposites. *Chemistry of Materials*, Washington, v. 12, n. 10, p. 2943-2949, 2000.
- SUETSUGU, Y.; KIKUTANI, T.; KYU, T.; WHITE, J. L. An experimental technique for characterizing dispersion in compounds of particulates in

- thermoplastics using small-angle light scattering. *Colloid and Polymer Science*, Darmstadt, v. 268, n. 2, p. 118-131, 2005.
- SUH, C. H.; WHITE, J. L. Talc-thermoplastic compounds: particle orientation in flow and rheological properties. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, Amsterdam, v. 62, n. 3, p. 175-206, 1996.
- SVEHLOVA, V.; POLOUCEK, E. About the influence of filler particle size on toughness of filled polypropylene. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, Weinheim, v. 153, n. 1, p. 197-200, 1987.
- SVOBODA, P.; ZENG, C.; WANG, H.; LEE, L. J.; TOMASKO, D. L. Morphology and mechanical properties of polypropylene/organoclay nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, New York, v. 85, n. 7, p. 1562-1570, 2002.
- USUKI, A.; KOJIMA, Y.; KAWASUMI, M.; OKADA, A.; FUKUSHIMA, Y.; KURAUCHI, T.; KAMIGAITO, O. Synthesis of nylon 6-clay hybrid. *Journal of Materials Research*, Pittsburg, v. 8, n. 5, p. 1179-1184, 1993.
- VARGA, J. Mechanical and rheological properties of carbon nanotube-reinforced polyethylene composites. *Journal of Polymer Engineering*, London, v. 1, n. 6, p. 231-251, 1991.
- VAIA, R. A.; JANDTH, K. D.; KRAMER, E. J.; GIANNELIS, E. P. Kinetics of polymer melt intercalation. *Macromolecules*, Easton, v. 28, n. 24, p. 8080-8085, 1995.
- VAIA, R. A.; GIANEELIS, E. P. Polymer melt intercalation in organically-modified layered silicates: model predictions and experiment. *Macromolecules*, Easton, v. 30, n. 25, p. 8000-8009, 1997.
- VAIA, R. A.; GIANNELIS, E. P. Polymer nanocomposite: status and opportunities. *MRS Bulletin*, Pittsburgh, v. 26, n. 5, p. 394-401, 2001.
- VOLLEMBERG, P. H. T. The mechanical behaviour of particle filled thermoplastics. 128 p. 1987. Thesis (Ph. D.) - Eindhoven University of Technology, Eindhoven, Neth., 1987.
- VOLLEMBERG, P. H. T.; Landan, H.C.B. Experimental determination of thermal and adhesion stress in particle filled thermoplast. *Polymer Composites*, v. 9, n. 6, p. 382-388, 1988.
- WEIDENFELLER, B.; HOEFER, M.; SCHILLING, F. R. Thermal conductivity, thermal diffusivity and specific heat capacity of particle filled polypropylene.

Composites. Part A: Applied Science and Manufacturing, Oxford, v. 35A, n. 4, p. 423-429, 2004.

WHITE, J. L.; CROWDER, J. W. The influence of carbon black on the extrusion characteristics and rheological properties of elastomers: polybutadiene and butadiene-styrene copolymer. *Journal of Applied Polymer Science*, New York, v. 18, n. 4, p. 1013-1038, 1974.

WU, S. *Polymer interface and adhesion*. New York: Marcel Dekker, 1982.

WYPYCH, G. *Handbook of fillers*. 3.ed. Toronto: ChemTec Publication, 2000.

XANTHOS, M.; DAGLI, S. S. Compatibilization of polymer blends by reative processing. *Polymer Engineering and Science*, Easton, v. 31, n. 13, p. 929-935, 1991.

XANTHOS, M. *Functional fillers for plastics*. 2. ed. [S.l.]: WILEY-VCH Verlag, 2005.

YAO, K. J.; SONG, M.; HOURSTON, D. J.; LUO, D. Z. Polymer/layered clay nanocomposites: polyurethane nanocomposites. *Polymer*, Oxford, v. 43, n. 3, p. 1017-1020, 2001.

YUE, C. Y.; CHEUNG, W. L. The morphology, character and strengh of the interface in glass fibre-polypropylene composites. *Journal of Materials Science*, Norwell, v. 26, n. 4, p. 870-880, 1991.

ZANETTI, M.; CAMINO, G.; THOMANN, R.; MULHAUPT, R. Synthesis and thermal behaviour of layered silicate-EVA nanocomposites. *Polymer*, Oxford, v. 42, n. 10, p. 4501-4507, 2001.

ZAX, D. B.; YANG, D. K.; SANTOS, R. A.; HEGEMANN, H.; GIANNELIS, E. P. Dynamical heterogeneity in nanoconfined poly(styrene) chains. *Journal of Chemicals Physics*, Lancaster, v. 112, n. 6, p. 2945-3108, 2000.

Antonio Bastos Torres Lima

Email: antoniobtl@bol.com.br
antoniolima11@yahoo.com.br