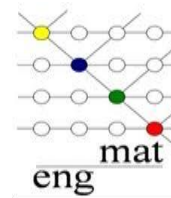




UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA – UFPB
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS
CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS



THAÍS FERNANDES DAS CHAGAS

**AVALIAÇÃO DE COMPÓSITO DE PEAD COM RESÍDUO DE CONCHA DE
MOLUSCO CALCINADO E MODIFICADO COM SILANO**

JOÃO PESSOA

2019

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

C433a Chagas, Thais Fernandes Das.

Avaliação de compósito de PEAD com resíduo de concha de molusco calcinado e modificado com silano. / Thais Fernandes Das Chagas. - João Pessoa, 2019.

53f. : il.

Orientação: Lucineide Balbino da Silva SILVA.
Monografia (Graduação) - UFPB/CT.

1. Polietileno de Alta Densidade (PEAD). 2. Concha Calcificada. 3. Compósitos. 4. APTS (3-aminopropiltriétoxi silano). I. SILVA, Lucineide Balbino da Silva. II. Título.

UFPB/BC

THAÍS FERNANDES DAS CHAGAS

**AVALIAÇÃO DE COMPÓSITO DE PEAD COM RESÍDUO DE CONCHA DE
MOLUSCO CALCINADO E MODIFICADO COM SILANO**

Trabalho de Conclusão de Curso submetido ao Curso de Engenharia de Materiais da Universidade Federal da Paraíba como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Engenheira de Materiais.

Orientador: Profa. Dra. Lucineide Balbino da Silva.

JOÃO PESSOA

2019

Thais Fernandes das Chagas

AVALIAÇÃO DE COMPÓSITO DE PEAD COM RESÍDUO DE CONCHA DE MOLUSCO CALCINADO
E MODIFICADO COM SILANO

Data de defesa: 10 de maio de 2019.

Período: 2018.2

Trabalho de Conclusão de Curso aprovado pela Banca Examinadora:

Lucineide Balbino da Silva

Prof. Dra. Lucineide Balbino da Silva

DEMAT/CT/UFPB

Carina Gabriela de Melo e Melo

Prof. Dra. Carina Gabriela de Melo e Melo

DEMAT/CT/UFPB

Fabiana de B. Fim

Prof. Dra. Fabiana de Carvalho Fim

DEMAT/CT/UFPB

Dedico este trabalho aos meus pais Marcos e Graça, que são meus exemplos, como pessoas e casal, e que sempre se esforçaram ao máximo na educação de suas filhas, para que um dia tornasse possível minha formação, tanto pessoal quanto profissional.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por se fazer presente em minha vida, me concedendo toda força e determinação necessária para a conclusão da graduação.

À minha mãe Maria das Graças por ser meu alicerce nos momentos de decepções e angústias e sempre me incentivar a crescer cada vez mais.

A meu pai Marcos Antônio por sempre aconselhar nas escolhas difíceis e ser um ombro amigo nos momentos de fúria.

A meu noivo Victor Araújo por todo amor, carinho, paciência e suporte durante todo o tempo em que estamos juntos.

A minha irmã Enya por ser sempre minha melhor amiga, nos momentos bons e ruins de todas as fases de nossas vidas e por me dar três sobrinhos maravilhosos.

As amigas e parcerias para enfrentar as dificuldades da graduação até o final, em especial a Carol, Camila, Danusa, Janethy, Ingrid e Gessyane.

A minha orientadora Lucineide Balbino pela paciência e disposição durante toda a orientação do trabalho, e principalmente pelo incentivo, apoio e confiança.

Aos demais professores do departamento de Engenharia de Materiais, em especial a professora Fabiana Fim, por todos os ensinamentos que contribuíram para minha formação.

À toda equipe de técnicos do Departamento de Engenharia de Materiais, em especial a André, Breno, Isac, Mayson, Larissa e Joelma por toda paciência, colaboração e boa vontade para realizar ensaios necessários para esse trabalho.

Por fim, agradeço a todos que direta ou indiretamente fizeram parte da minha formação pessoal e profissional.

“Algo só é impossível até que alguém
duvide e resolva provar o contrário”

(Albert Einstein)

RESUMO

Os Polímeros estão sendo usados cada vez mais pelo homem por serem materiais mais práticos, leves, de baixo custo. Estudos estão sendo realizados com a finalidade de melhorar as propriedades desses polímeros, gerando benefícios em todos os âmbitos. A melhor maneira de modificar as propriedades dos polímeros é através de materiais compósitos. Um exemplo disso, é a adição de carbonato de cálcio (CaCO_3) proveniente de conchas de moluscos como reforços. Essa mistura por si só não permite uma boa união desses elementos, fazendo necessário o uso de agentes de acoplamento para garantir a adesão e melhorar as propriedades. Este trabalho tem como objetivo avaliar compósitos de matriz polimérica de polietileno de alta densidade (PEAD) com reforço de 20% de concha calcinada (CC) e com (CC) modificado com APTS (3-aminopropiltrietóxi silano). O PEAD puro e os compósitos de PEAD com concha calcinada (PEAD/CC) e tratadas com Silano (PEAD/CC/Si) e com tratamento a 100 °C (PEAD/CC/Si/T), foram misturados utilizando o Reômetro de torque Haake e moldados em uma prensa hidráulica. Na moldagem do compósito PEAD/CC foi necessário fazer uma modificação nas condições do processo devido às dificuldades de moldá-los, pois apresentavam regiões com porosidade e vazios bem acentuados, vistos a olho nu. Isso pode ser comprovado com a medida da fluidez que foi a mais baixa, em torno de 4,116 g/10min enquanto que o compósito PEAD/CC/Si foi de 6,272 g/10min, que teve uma boa moldagem. Pela análise Termogravimétrica foi possível aumentar a temperatura de degradação inicial do PEAD puro com a adição da concha, de 352 para 380 °C. Na Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi possível visualizar uma boa interface causada pela adição do Silano na modificação da CC (PEAD/CC/Si) e isso levou a um aumento nas propriedades mecânicas sob flexão. Portanto, a adição da concha calcinada de molusco tratada com silano na matriz polimérica do PEAD levou a melhorias nas propriedades, térmicas e mecânicas.

Palavras-chave: Polietileno de Alta Densidade (PEAD), Concha Calcinada, Compósitos, APTS (3-aminopropiltrietóxi silano).

ABSTRACT

Polymers are increasingly being used by man as more practical, lightweight, low cost materials. Studies are being carried out with the purpose of improving the properties of these polymers, generating benefits in all areas. The best way to modify the properties of the polymers is through composite materials. An example of this is the addition of calcium carbonate (CaCO_3) from mollusk shells as reinforcements. This mixture alone does not allow a good union of these elements, necessitating the use of coupling agents to ensure adhesion and improve properties. This work aims to evaluate high density polyethylene (HDPE) polymer matrix composites with 20% calcined shell reinforcement (CC) and with (CC) modified with APTS (3-aminopropyltriethoxy silane). HDPE and HDPE composites (HDPE/CC) and treated with Silane (HDPE/CC/Si) and treated at 100 °C (HDPE/CC/Si/T) were mixed using the Rheometer of Haake torque and molded in a hydraulic press. In the molding of the HDPE / DC composite, it was necessary to make a modification in the process conditions due to the difficulties of molding them, since they had regions with porosity and voids well accented, seen with the naked eye. This can be verified with the flowability that was the lowest, around 4,116g/10min, while the PEAD/CC/Si composite was 6.272 g/10min, which had a good impression. By the Thermogravimetric analysis it was possible to increase the initial degradation temperature of the pure HDPE with the addition of the shell, from 352 to 380 °C. In the Scanning Electron Microscopy (SEM) it was possible to visualize a good interface caused by the addition of Silane in the modification of the CC (HDPE/CC/Si) and this led to an increase in the mechanical properties under flexion. Therefore, the addition of the calcined shell of silane treated mollusc in the HDPE polymer matrix led to improvements in thermal and mechanical properties.

Key words: High Density Polyethylene (HDPE), Calcined Shell, Composites, APTS (3-aminopropyltriethoxy silane).

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Fórmula estrutural do etileno (monômero) e do polietileno (polímero).	17
Figura 2. (A) Cadeias lineares dos termoplásticos e (B) Cadeias com ligações cruzadas dos termofixos.....	18
Figura 3. Organização da macromolécula polimérica formada por lamelas.	19
Figura 4. Estruturas das cadeias do Polietileno: (a) PEAD e (b) PEBD.	19
Figura 5. Camadas internas de uma concha de molusco.	23
Figura 6. Organograma dos tipos de matriz em materiais compósitos.....	24
Figura 7. Organograma das variações dos tipos de reforços em compósitos.	25
Figura 8. Reação de hidrólise dos silanos.....	27
Figura 9. Esquema de reação com silano e superfície da argila.	28
Figura 10. Fórmula molecular do APTS utilizado neste trabalho.	29
Figura 11. Imagens obtidas a partir do MEV dos compósitos (a) PEAD/CC, (b) PEAD/CC/Si/T, (c) PEAD/CC/Si e d) aumento da região de interface do compósito PEAD/CC/Si.....	39
Figura 12. Curvas de perda de massa da Análise Termogravimétrica do PEAD e seus compósitos.....	42
Figura 13. Curvas de DSC do PEAD puro e dos seus compósitos.....	44

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades dos polietilenos.	21
Tabela 2. Tipos de Silanos de acordo com a atriz polimérica.	27
Tabela 3. Dados da medida do índice de fluidez para o PEAD e os compósitos PE/CC, PE/CC/Si e PE/CC/Si/T.	38
Tabela 4. Dados obtidos do ensaio de densidade e teor de vazios para o PEAD e seus compósitos.	41
Tabela 5. Tabela com valores de Temperatura inicial e final e teor de cinzas obtidos pelo ensaio termogravimétrico do PEAD e seus compósitos.	42
Tabela 6. Temperatura de Fusão T_f (°C), Calor de Fusão ΔH_m (J/g) e Grau de Cristalinidade (%Xc) para o PEAD e os compósitos.	44
Tabela 7. Dados de Tensão Máxima e Módulo de Elasticidade obtidos a partir do ensaio de flexão.	45

SUMÁRIO

RESUMO.....	8
ABSTRACT.....	9
LISTA DE FIGURAS.....	10
LISTA DE TABELAS.....	11
1 INTRODUÇÃO	14
1.1 Objetivos	16
1.1.1 Objetivos Gerais.....	16
1.1.2 Objetivos Específicos.....	16
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	17
2.1 Polímeros	17
2.2 Polietileno	18
2.2.1 Polietileno de Alta Densidade (PEAD).....	20
2.3 Cargas Inorgânicas Minerais.....	21
2.3.1 Carbonato de Cálcio nas Conchas de Moluscos	22
2.4 Compósitos	24
2.5 Agentes de Acoplamento	26
2.5.1 Organossilanos	26
3 METODOLOGIA	29
3.1 Materiais	29
3.2 Métodos.....	29
3.2.1 Preparação do Pó.....	29
3.2.2 Processos	30
3.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	32
3.2.4 Densidade.....	33
3.2.5 Teor de Vazios	34
3.2.6 Caracterizações Térmicas.....	35

3.2.7	Caracterizações Mecânicas	36
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	38
4.1	Medida do Índice de Fluidéz.....	38
4.2	Propriedades Morfológicas	39
4.2.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	39
4.2.2	Densidade e Teor de Vazios.....	40
4.3	Propriedades Térmicas.....	41
4.3.1	Análise Termogravimétrica (ATG).....	41
4.3.2	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	43
4.4	Propriedades Mecânicas.....	45
4.4.1	Ensaio de Flexão	45
5	CONCLUSÕES.....	47
6	REFERÊNCIAS	48

1 INTRODUÇÃO

Por onde passa, o homem modifica o meio em que vive para obter benefícios, facilidades e agilidade no que faz, sendo necessário ter conhecimento científico e tecnológico para tais obras. Assim, a construção de ferramentas foi possível apenas observando a natureza, e de acordo com sua necessidade, foi melhorando cada vez mais seu poder de percepção para esta manobra. Hoje, se busca a melhoria de todos os materiais utilizados em qualquer atividade humana, seja na indústria, na agricultura, na construção civil, ou no setor de serviços, procurando novas substâncias, materiais, objetos, que ajudem a solucionar os mais variados problemas. (PIATTI E RODRIGUES, 2005)

Os plásticos foram desenvolvidos no início do século XX e vêm cada vez mais sendo utilizados na fabricação dos mais variados objetos por serem versáteis, mais leves, fácil processo. (PIATTI E RODRIGUES, 2005).

O constituinte fundamental dos plásticos é o polímero, e estes são mais antigos do que se pensa, pois eram usados de forma natural de origem celulósica. A síntese artificial é um processo sofisticado passando a ser dominada após o século XX, por envolver uma complexidade de reações químicas, só sendo permitido avanços nesses estudos através da evolução da tecnologia. A partir daí começaram a surgir os processos de polimerização artificial. Desde então esses processos passaram por aperfeiçoamento e colaboraram para a obtenção de plásticos, borrachas e resinas cada vez mais sofisticadas e baratas, graças a uma engenharia molecular cada vez mais complexa (SOUZA, 2019)

A origem dos polímeros sintéticos mais comum é o petróleo, onde os monômeros, como o etileno, propileno e butadieno são obtidos do processo de craqueamento da nafta petroquímica nas plantas petroquímicas. Esses monômeros são utilizados pela indústria de polimerização para produzir os polímeros tecnicamente como polietileno, polipropileno e polibutadieno (LANA, 2019).

Uma pesquisa de RETO (2000) indicou que o mercado brasileiro de polietileno ganhou novo perfil em volume e qualidade, gerando maior oferta e tipos (*grades*) de melhor desempenho e produtividade para a indústria de transformação. As poliolefinas representam aproximadamente 60 % da demanda mundial de termoplásticos, onde os polietilenos se encaixam no patamar dos 40 %. No Brasil, as poliolefinas representam cerca de 65 %, dos quais 43% correspondem aos polietilenos.

Desde a antiguidade, o homem já utilizava a mistura de materiais, como o barro e a palha, por exemplo, para construção de suas casas, apenas observando na natureza que essas misturas tinham melhores propriedades, cujos componentes isolados não tinham. O polímero puro, às vezes, não tem propriedades suficientes para atender especificações exigidas na fabricação de materiais, tais como resistência à tração, resistência química a ataques ácidos e básicos, resistência à deformação, ao calor etc. Nos dias de hoje não é diferente, pois o avanço dos estudos e da tecnologia, vem permitindo criar materiais com alto desempenho e características, promovendo o avanço da indústria com o desenvolvimento dos materiais compósitos (RESENDE e BOTELHO, 2000).

Os materiais compósitos são formados pela mistura de dois ou mais materiais de propriedades definidas, para originar um terceiro com melhor propriedades, sendo classificados em três categorias: reforçados com fibras, particulados e laminados (CHAWLA, 1998). Os compósitos com matrizes poliméricas têm suas propriedades aprimoradas através da adição de cargas minerais, tratadas superficialmente, em quantidades adequadas. Um dos crescentes reforços naturais sendo utilizado é a concha de molusco, onde apresenta um percentual de 97 % de carbonato de cálcio (CaCO_3) (MELO, 2013). Com isto, o interesse em realizar estudos que envolvam este resíduo com polímeros se torna cada vez mais interessante.

Para melhorar a adesão dessas partículas reforçantes na matriz do polímero, faz-se um estudo mais apurado sobre a região de interface entre eles. Essa interface é a região de fronteira entre a partícula e o polímero, no qual deve haver uma interação entre ambos para que, quando o material seja submetido a um esforço mecânico, apresente boa resistência (PUKANSZKY, 1990). Essa interação é dificultada pela polaridade das cargas inorgânicas e dos polímeros, que são polares e apolares, respectivamente. Além disso, as partículas minerais apresentam altos valores de área superficial pela sua granulometria, afetando diretamente o seu poder de dispersão, que se reduz como consequência de aglomerações. Todos esses fatores diminuem a molhabilidade da carga no polímero, prejudicando sua dispersão.

Para que haja uma melhora na região de interface entre a carga e o compósito são utilizados produtos químicos, chamados de agentes de acoplamento, em tratamentos de superfícies da carga mineral, o que irão contribuir quimicamente na adesão, aumentando a compatibilidade entre a matriz/partícula e minimizando assim o seu caráter polar. Estes métodos de compatibilização matriz/partícula beneficiam o compósito através da transferência de esforços da matriz para a partícula, que é essencial para a qualidade e aplicabilidade do produto. Vários estudos realizados comprovam a melhora da compatibilidade entre a carga

mineral e o polímero quando esta carga mineral é tratada superficialmente por aqueles compostos (ARAÚJO et al, 2004), melhorando a molhabilidade e dispersão da carga no polímero.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivos Gerais

Baseado no exposto, o objetivo geral do trabalho foi avaliar o efeito do tratamento superficial do resíduo da concha de molusco calcinada e modificada com o agente de acoplamento, nas propriedades térmicas e mecânicas dos compósitos de polietileno de alta densidade (PEAD).

1.1.2 Objetivos Específicos

- Produzir compósitos de matriz polimérica de polietileno de alta densidade puro com 20 % em peso de resíduo de concha de molusco em pó, calcinado e tratado superficialmente com APTS (utilizado como agente de acoplamento) e ainda o compósito com silano tratado termicamente à 100 °C;
- Comparar as propriedades da matriz pura e dos compósitos: a) termicamente a partir das técnicas de Termogravimetria (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC); b) a fluidez a partir da Medida do Índice de Fluidez (MFI); c) morfologicamente pela Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV); d) mecanicamente a partir do ensaio de Flexão de três pontos e e) densidade e teor de vazios.

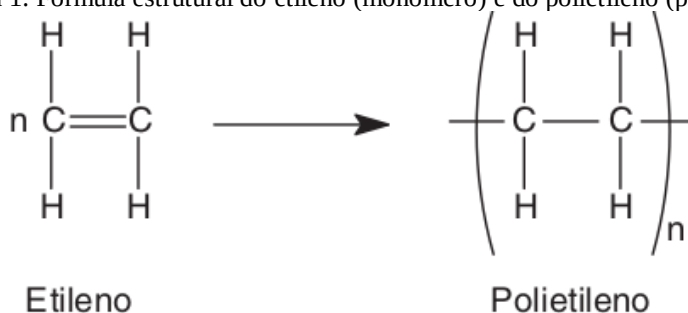
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo será abordado todo o conhecimento teórico necessário para a compreensão, processamento e análise de compósitos de matriz polimérica de PEAD com reforço de concha de molusco tratada com silano desde as definições básicas de polímeros, como também as caracterizações.

2.1 Polímeros

A palavra polímero origina-se do grego *poli* e *mero*. Um polímero é uma macromolécula formada a partir de monômeros que são unidades estruturais menores que se repetem em milhares de unidades denominadas meros, através de ligações covalentes (Figura 1). Os polímeros são obtidos por meio da reação de polimerização dos monômeros, que combinam quimicamente entre si (CANEVAROLO JR, 2006).

Figura 1. Fórmula estrutural do etileno (monômero) e do polietileno (polímero).



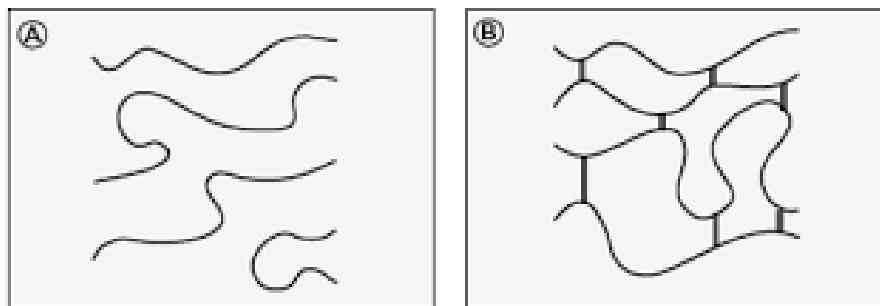
Fonte: MIGUEL, 2010.

As estruturas moleculares que formam os polímeros são formadas basicamente por materiais orgânicos constituídos de carbono, hidrogênio e outros elementos que irão diferenciar o mero e que formam as macromoléculas. As ligações fortes desses materiais são as ligações covalentes unindo diretamente os elementos, mas também possuem ligações fracas, secundárias, que fazem as ligações das cadeias (CALLISTER, 2006).

Os polímeros estão divididos em termoplásticos e termofixos (Figura 2) com relação as suas estruturas. Os termoplásticos são resinas que possuem a capacidade de serem processados, amolecer e fluir, sob influência da temperatura e pressão, e quando resfriados podem voltar a se solidificar. Os termoplásticos podem ser processados inúmeras vezes, sem que ocorra variação significativa nas suas propriedades básicas, diferente dos termorrígidos,

que possuem ligações cruzadas que unem as moléculas poliméricas e que antes de atingir a temperatura de amolecimento já iniciam o processo de degradação, o que os torna não recicláveis mecanicamente (CANEVAROLO, 2006; MANRICH, 2005).

Figura 2. (A) Cadeias lineares dos termoplásticos e (B) Cadeias com ligações cruzadas dos termofixos.



Fonte: Adaptado de Coutinho, 2003.

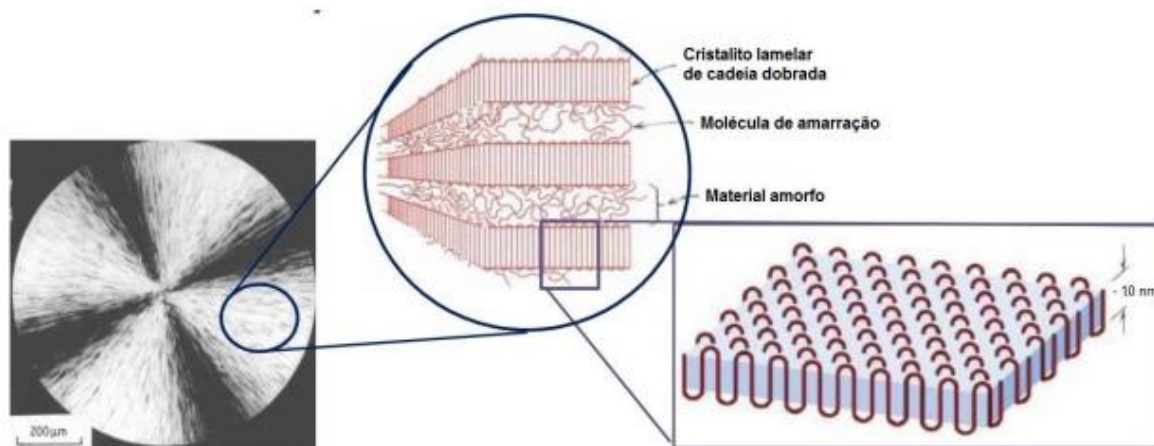
Os polímeros podem ser divididos em três classes: plásticos, borrachas e fibras, sendo caracterizados pelo tipo de monômero (estrutura química), o número médio de meros por cadeia e o tipo de ligação covalente. Os plásticos são sólidos como produtos acabados que são os termoplásticos e termofixos. As borrachas ou elastômeros tem a propriedade de, quando submetidos à esforços de deformação, atingir até o dobro do seu tamanho original e quando retirado o esforço, voltar ao seu tamanho original. As fibras são termoplásticos orientados que possuem uma geometria particular entre a razão comprimento e diâmetro, onde o comprimento deve ser, no mínimo, cem vezes maior que o diâmetro (CANEVAROLO JR, 2006).

2.2 Polietileno

O polietileno é um polímero semicristalino mais simples que possui sua estrutura cristalina organizada dentro das lamelas. É representado pela cadeia da Figura 1, onde se repetem centenas de vezes, formando assim as macromoléculas. Os polietilenos são polímeros olefínicos obtidos através da polimerização do gás etileno. As lamelas são ligadas uma as outras através de pontes interlamelares do tipo forças de Van der Waals que constituem as regiões amorfas (CALLISTER 2006; CANEVAROLO, 2006). FRIED (1995) estudou que os cristais são formados regularmente por lamelas de aproximadamente 10-20 nm de espessura e cerca de 10 μ m de comprimento. Esta estrutura se dobra para frente e para trás formando um modelo de cadeia dobrada que crescem radialmente formando os esferulitos que apresentam

uma sequência regular de anéis concêntricos em formato de cruz de malta (Figura 3) (CALLISTER 2006; MUNARO, 2007).

Figura 3. Organização da macromolécula polimérica formada por lamelas.

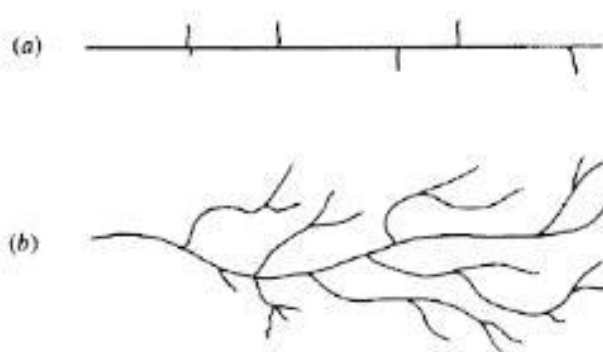


Fonte: Munaro, 2007.

O polietileno foi sintetizado pela primeira vez durante um processo de aquecimento do diazometano feito pelo químico alemão Hans Von Pechmann, em 1898. O resultado do experimento foi um pó branco de aspecto ceroso caracterizado por uma cadeia de CH_2 e então denominado polietileno (PECHMANN, 1989 apud PEACOCK, 2000).

Existem variações dos polietilenos, dependendo da quantidade e tamanho das ramificações e da distribuição da massa molar que vão influenciar nas propriedades finais do material. Os principais são o Polietileno de Baixa Densidade (PEBD) e Polietileno de Alta Densidade (PEAD) (Figura 4) (PECAHMANN, 1898 apud PEACOCK, 2000).

Figura 4. Estruturas das cadeias do Polietileno: (a) PEAD e (b) PEBD.



Fonte: Disponível em <<http://mapseng.blogspot.com/2016/04/a-resina-pe.html>>. Acessado em 04 de maio de 2019.

Os polietilenos são normatizados em classes pela ASTM D-4976 conforme a densidade. O PEBD é classificado como Classe 1: 0,910 a 0,925 e o PEAD como Classe 3: >0,940 a 0,960 (ASTM D4976, 2006). O processo de produção do PEBD utiliza altas pressões, entre 1000 e 3000 atm., e altas temperaturas, entre 100 e 300 °C. A reação de polimerização é altamente exotérmica, dificultando a remoção de calor e conduzindo a uma grande quantidade de ramificações de cadeia que está ligada diretamente a propriedade desse polímero. Para a produção do PEAD, são utilizadas menores temperaturas e pressões, na faixa de 10 a 15 atm. e temperaturas na faixa de 20 a 80°C (COUTINHO et al., 2003). As propriedades do PEAD serão discutidas a seguir.

2.2.1 Polietileno de Alta Densidade (PEAD)

O polietileno de alta densidade (Figura 4) tem cadeias lineares e alta cristalinidade devido o baixo teor de ramificações. Consequentemente, essa linearidade alinha e orienta as cadeias, tornando o empacotamento mais eficiente e facilita a ação das ligações intermoleculares, agindo mais intensamente e tornando o material mais cristalino (COUTINHO et al., 2003).

O PEAD é produzido através de catalizadores (iniciadores) organometálicos, como os de Ziegler-Natta ou Phillips. O Ziegler-Natta é um reagente usado na produção de polímeros vinílicos estereoregulares não-ramificados e são tipicamente baseados em cloretos de titânio e compostos organometálicos alquil-alumínico e um sal de Ni, Co, Zr ou Ti. O Phillips utiliza catalisador à base de óxido de cromo suportado em sílica ou alumina (MILES et al., 1965).

Essa estrutura morfológica confere ao PEAD alta resistência química, dureza, rigidez, propriedades de barreira, resistência à tração, tensão, compressão, baixa reatividade, inerte ao meio, atóxico, e alta temperatura de fusão (MUNARO, 2007) como na Tabela 1.

Tabela 1. Propriedades dos polietilenos.

Propriedades	Densidade dos PE's		
	Baixa	Média	Alta
Físicas			
Densidade (g/cm ³)	0,910-0,925	0,926-0,940	0,941-0,965
Absorção de Água 24h 3 mm de espessura (%)	<0,01	<0,01	<0,01
Mecânicas			
Resistência à tração (10 ² Kgf/cm ²)	0,4-1,4	0,8-2,4	2,1-3,8
Alongamento na ruptura (%)	90/800	50/600	20/1000
Módulo de flexão (10 ⁴ Kgf/cm ²)	0,06-0,5	0,5-1,0	0,7-1,5
Resistência ao impacto (Kg)	Não quebra	-	-
Dureza Rockwell R	10	15	65
Térmicas			
Condutividade térmica (10 ⁻⁴ cal/s cm ² °C/cm)	8	8,0-10,0	11,0-12,4
Expansão térmica linear (10 ⁻⁵ cm/°C)	20	15	14
Temperatura de deflexão (°C)	32-42	42-50	45-55

Fonte: Coutinho, 2003.

O PEAD é utilizado em diferentes segmentos da indústria de transformação de plásticos, abrangendo os processamentos de moldagem por sopro, extrusão e moldagem por injeção.

2.3 Cargas Inorgânicas Minerais

As cargas minerais são substâncias inorgânicas compostas por grãos muito pouco flexíveis que são incorporados à massa de polímero para melhorar as propriedades mecânicas (ROTHON, 1995). Correspondem 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).

As cargas são adicionadas às matrizes poliméricas com diversas funções, tais como carga de enchimento, de reforço e cargas funcionais, com finalidades específicas. CIMINELLI (1988) cita a redução de custo, melhoria no processamento, controle de densidade, efeitos óticos, controle da expansão térmica, retardamento de chama, modificações no que se refere às propriedades de condutividade térmica, resistência elétrica e susceptibilidade magnética, além de melhora de propriedades mecânicas, tais como a dureza e a resistência ao rasgo.

Um fator muito importante para essas propriedades é a dispersão dessas partículas na matriz polimérica devido as forças gravitacionais, eletrostáticas e de Van der Waals que estão diretamente ligadas ao poder de aglomeração, onde uma pequena variação no tamanho dessa partícula, reduz a força gravitacional entre elas e rapidamente há o aumento das forças eletrostáticas e de Van der Waals, causando aglomeração (MARERI, 1998).

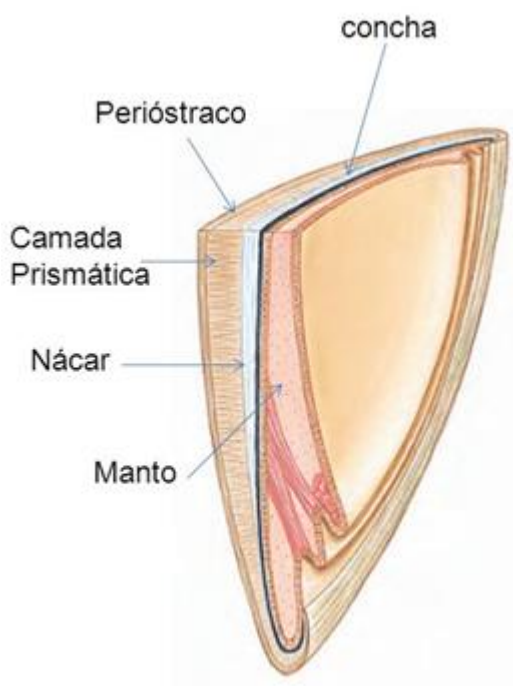
A interface é a região de fronteira entre a matriz polimérica e a carga. Se essa fronteira é difusa e não bem definida, tem-se a interfase. Quando o material é submetido a esforços mecânicos, estes são transmitidos à interface afetando as forças de adesão, e quando estas são fracas pode ocorrer a descoesão nos polos das partículas, ocasionando o início de uma fratura no material. A interface é uma região de grande importância pois as propriedades mecânicas do material dependem muito de suas características, como a área superficial, a adesão e a espessura (PUKANSZKY, 1990).

2.3.1 Carbonato de Cálcio nas Conchas de Moluscos

O Carbonato de Cálcio (CaCO_3) é encontrado na natureza em duas formas distintas, Calcita (romboédrica) e Aragonita (tetragonal), na forma de cristais bem formados, em várias e grandes dimensões, sendo instável acima de 400°C . A calcita, em particular é amplamente utilizada e estudada, e de grande importância no meio geoquímico (MENADAKIS et al., 2007).

A maioria dos moluscos produzem conchas que servem de proteção ao corpo “mole” do animal. Possui basicamente três camadas: a externa, formada pela proteína conchiolina (Perióstraco); uma camada intermediária de carbonato de cálcio (Camada Prismática); e a camada interna formada pelo nácar calcário (Figura 5). Todas essas camadas são formadas a partir da circulação sanguínea do molusco que é rica em uma forma líquida de cálcio (nácar), na qual, lentamente é depositada no seu exterior, dando formação à concha. Como citou CHATEIGNER (2000) o nácar é uma substância dura e brilhante composta de camadas de conchiolina, uma escleroproteína complexa formada de queratina, colágeno e elastina secretada pelo molusco e intercalada por camadas de calcita ou aragonita, (cristais de carbonato de cálcio) proporcionando alta dureza e rigidez à concha (COSTA et al., 2007). Por esse motivo, são utilizadas conchas de molusco como cargas em matrizes poliméricas.

Figura 5. Camadas internas de uma concha de molusco.



Fonte: <https://slideplayer.com.br/slide/10859167/>. Acessado em 03 de maio de 2019.

O carbonato de cálcio (CaCO_3) é o principal constituinte da matéria-prima para diversos produtos. Os produtos que podem utilizar desta fonte de carbonato de cálcio são: cal virgem, cal hidratada, carga em polímeros, bloco e pavimentos para construção civil, construções de estradas, pasta de papel, mármore compacto, adubos e pesticidas, rações, cerâmica, indústria de tijolos, indústria de tintas, espumas de polietileno, produção de talco, produção de vidros, indústria do cimento, produção de vernizes e borrachas, correção de solos e medicamentos (CHIERIGHINI et al., 2011).

2.3.1.1 Calcinação

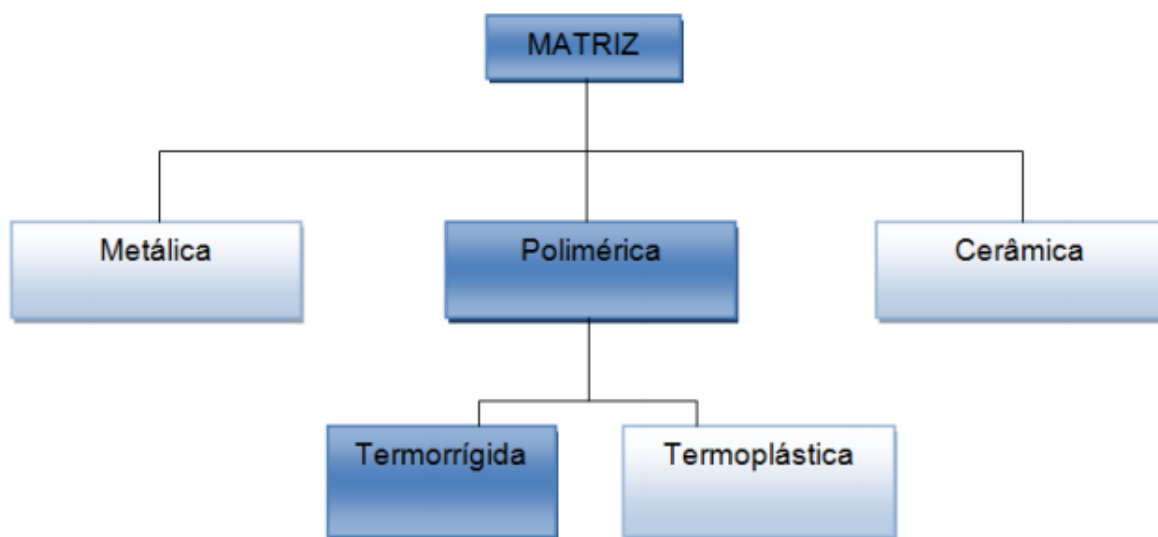
A calcinação é uma reação química de decomposição térmica, quando se deseja obter um óxido e eliminar gás carbônico. O processo de calcinação se faz quando é necessário a remoção da água, CO_2 e de outros gases que estão ligados fortemente a uma substância. Também se faz com o intuito de diminuir o volume da carga. As temperaturas variam de acordo com o que se deseja decompor e para tal, deve-se utilizar fornos que atinjam essas temperaturas. A calcinação do carbonato de cálcio é um processo endotérmico e segue a seguinte Reação 1 (HECK, 2007).



2.4 Compósitos

Os materiais compósitos são definidos como sendo materiais formados por dois ou mais componentes de propriedades químicas e físicas distintas que se misturam para originar um terceiro com propriedades diferentes e/ou melhores. Entre elas, a rigidez, resistência mecânica, peso, desempenho em altas temperaturas, resistência a corrosão, dureza ou condutividade. Os fatores que podem influenciar no compósito podem ser as suas propriedades e fração volumétrica, a distribuição e dispersão da fase dispersa, o tamanho, formato e porosidade da carga, a adesão interfacial, entre outros. Os compósitos são compostos por uma fase contínua (matriz) e uma fase dispersa (reforço). A matriz pode ser caracterizada como polimérica, cerâmica ou metálica (CHAWLA, 1998). A Figura 6 apresenta o organograma da caracterização da matriz polimérica em materiais compósitos.

Figura 6. Organograma dos tipos de matriz em materiais compósitos.

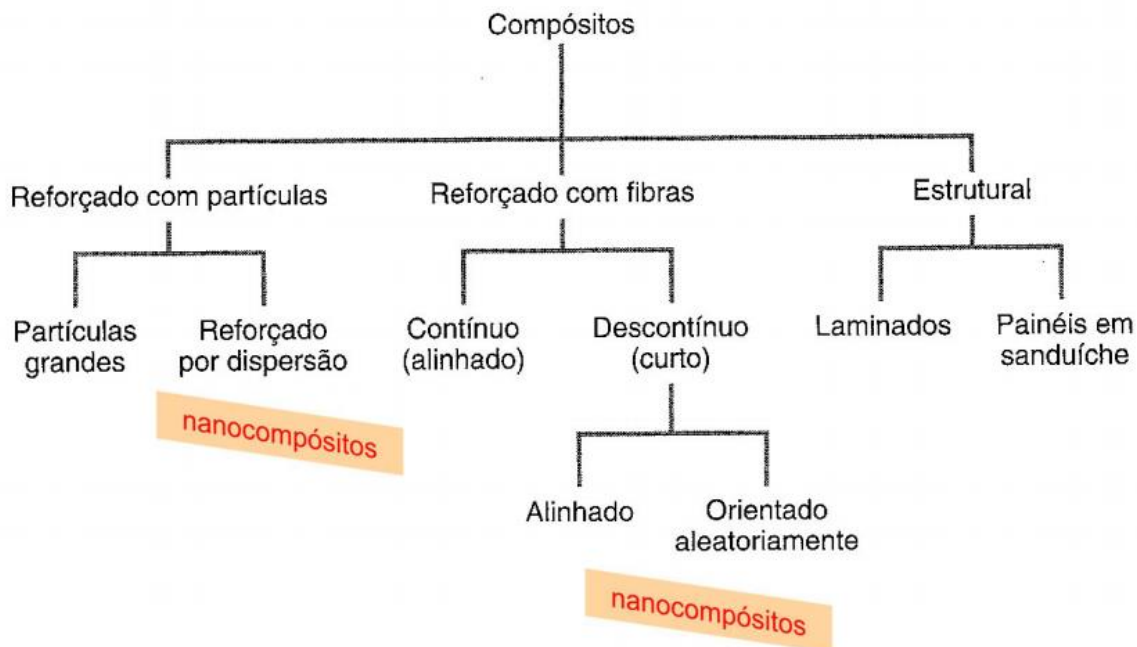


Fonte: Adaptado de CASTRO, 2010.

A matriz é responsável por conferir a estrutura do compósito, a manutenção da carga na orientação apropriada, proteção contra abrasão e efeitos ambientais, transferência e distribuição das tensões. O reforço é responsável por melhorar algumas de suas propriedades, sendo classificados em três categorias: reforçados com fibras, particulados e laminados (Figura 7). Os reforços de fibras são materiais finos e alongados, como filamentos, que podem ser contínuos ou cortados; os reforços de partículas são a porção de um sólido com dimensões

aproximadamente iguais nas três dimensões; já os reforços laminados são materiais normalmente constituídos de fibras de alto módulo de elasticidade e resistência mecânica envolvidas em uma matriz (MATTHEWS et al., 1994; CALLISTER, 2006).

Figura 7. Organograma das variações dos tipos de reforços em compósitos.



Fonte: <<https://edisciplinas.usp.br/mod/resource/view.php?id=2356971>>. Acessado em 04 de maio de 2019.

Entre os componentes do compósito se situa a interface, sendo bem definida e considerada infinitesimalmente fina, representando justamente a região de fronteira entre as fases (CHAWLA, 1998). A propriedade do compósito é uma função de fatores como a geometria da fase dispersa, distribuição, orientação e da compatibilidade interfacial entre os constituintes da mistura, ou seja, para que se forme um compósito é necessário que haja afinidade entre os materiais que serão unidos (VENTURA, 2009).

Os compósitos com matrizes poliméricas de materiais particulados estão se tornando cada vez mais importantes em aplicações industriais, particularmente na indústria aeronáutica, onde as propriedades de alta resistência e baixa massa específica são necessárias (NEWELL, 2009). Com um processamento adequado, é possível a obtenção de compósitos com baixa massa específica, inferior à dos metais e cerâmicas, alta tenacidade, estabilidade térmica, resistência à fadiga, resistência mecânica e resistência à corrosão nas condições ambientes e a altas temperaturas (NOGUEIRA, 2004).

2.5 Agentes de Acoplamento

Um agente de acoplamento é basicamente um aditivo especial que é utilizado para aumentar o grau de interação entre o polímero e as cargas (principalmente inorgânicas) nos materiais compósitos. Podem ser aditivos químicos ou poliméricos, quimicamente modificados por materiais reativos. Quando inserido em um meio orgânico e inorgânico, produz uma grande força de ligação entre ambos, gerando uma interface (SANTOS, 2007).

A carga mineral recebe o tratamento superficial com esses agentes porque possui uma força de tensão superficial superior a força de tensão superficial do polímero. É notável que quando as cargas não recebem o tratamento devido, elas têm grande tendência a se aglomerarem devido a grande interação partícula-partícula, reduzindo assim as propriedades do compósito. A composição química da carga e do agente está diretamente ligada a força de interação e quando forem baixas, podem apenas promover a dispersão da carga na matriz polimérica, mas também pode promover forte interação partícula-polímero (SAKAHARA, 2012).

2.5.1 Organossilanos

Com a adição dos organossilanos no tratamento superficial de cargas minerais, as ligações químicas são altamente interligadas devido a sua habilidade de unir quimicamente materiais orgânicos aos inorgânicos, melhorando assim as propriedades físicas e químicas do compósito (PLUEDDEMANN, 1982). Para introduzir grupos funcionais, como NH_2 , SH , na superfície do material inorgânico, o grupo Si-OH presente no silano irá condensar com a hidroxila, e então ocorrerá ligações covalentes entre a matriz polimérica e a carga inorgânica (HE et al. 2013). Estudos comprovaram que as reações são geralmente realizadas utilizando catalisadores, como ácidos, para ajudar no aumento da taxa de hidrólise de silanos em silanóis quando comparado com o processo de condensação (SINGHA et al., 2012).

Veja abaixo a estrutura química geral para os compostos de silano (PLUEDDEMANN, 1982) e em seguida, na Tabela 2, os principais tipos:



onde $n=1$ ou 2

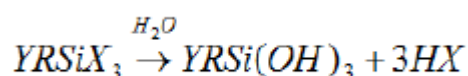
Tabela 2. Tipos de Silanos de acordo com a matriz polimérica.

Estrutura	Funcionalidade	Abreviação	Matriz Compatível
$(RO)_3Si-(CH_2)_3-NH_2$	Amino	APTS	Epóxi
			Polietileno
			Poliacrilato
			Poliacrilato de vinila
$(RO)_3Si-CH=CH_2$	Vinil	VTS	Polietileno
			Polipropileno
			Poliacrilato
$(RO)_3Si-CH_2)_3-OOC(CH_3)C=CH_2$	Metacril	MPS	Polietileno
			Poliéster
$(RO)_3Si-(CH_2)_3-SH$	Mercapto	MRPS	Borracha natural
			Poliacrilato de vinila
$(RO)_3Si-CH_2)_3-O-CH_2CHCH_2O$	Glicidoxi	GPS	Epóxi
			Borracha butílica

Fonte: Adaptado de XIE et al., 2010.

Esses reagentes possuem grupos alcoxila, representado por (R), que possibilitam a interação com superfícies de grupos O e um grupo aquil, representado por (R'), conectando o átomo de silício (Si) e a organofuncionalidade (grupos hidrolisáveis ex.: cloro, alcóxi ou acetóxi), que está representada por (X), a qual irá interagir com a matriz polimérica. Em condições aquosas, estes grupos se hidrolisam para formar silanos e HX. A reação de liberação de H₂O está descrita na Figura 8 (HE et al. 2013; XIE et al., 2010):

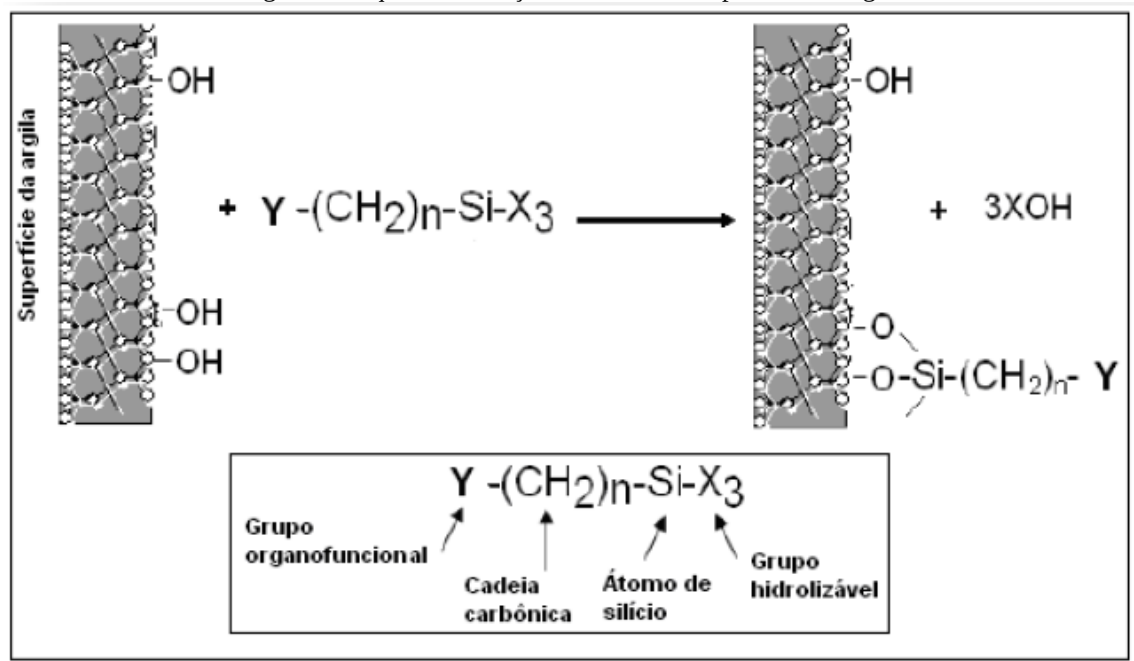
Figura 8. Reação de hidrólise dos silanos.



Fonte: HE et al. 2013

Essa reação é a causa da forte interação à fase inorgânica do compósito, tanto o (-SiX₃) como o produto de sua reação. Os silanos podem reagir novamente com os silanóis, que estão presentes na superfície das partículas minerais, e liberarem H₂O (Figura 9). Com a liberação dessa água, uma camada de silanos fica presa à superfície da partícula pelo silanól e a quantidade destas ligações sofre influência da composição química da partícula.

Figura 9. Esquema de reação com silano e superfície da argila.



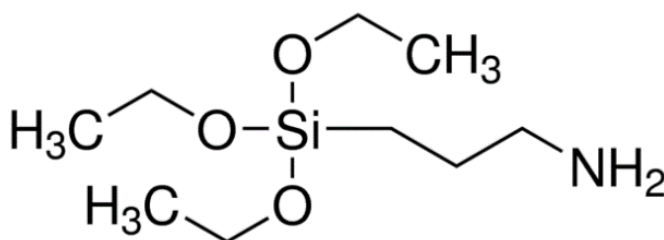
Fonte: Adaptado de PLUEDDEMANN, 1982.

3 METODOLOGIA

3.1 Materiais

Foi utilizado o Polietileno de Alta Densidade (PEAD) fornecido pela empresa Eteno- Empresa de Termoplásticos Ltda., localizada em Recife-PE na forma de material em pellets. A concha do molusco foi fornecida pela comunidade do litoral paraibano. O Silano utilizado é do tipo 3-aminopropiltriethoxysilano (APTS) adquirido da Sigma Aldrich, cuja fórmula química é: $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ ou ainda, a fórmula estrutural, como na Figura 10.

Figura 10. Fórmula molecular do APTS utilizado neste trabalho.



Fonte: <<http://www.polysciences.com/default/3-aminopropyltriethoxysilane/>>. Acessado em 05 de maio de 2019.

3.2 Métodos

3.2.1 Preparação do Pó

3.2.1.1 Preparação do Pó das Conchas de Moluscos

Inicialmente as conchas foram lavadas com água corrente à temperatura ambiente e secadas ao ar livre por 24 horas. Em seguida, as conchas foram calcinadas em um forno tipo mufla EDG 3P-S M1 3000 à uma temperatura de 550 °C por um tempo de 12 horas, à uma taxa de 5 °C/min. Após este processo, as conchas já calcinadas foram moídas por 2 horas em um moinho de bolas, modelo Servitech – CT 242 e CHIAROTTI 1000, com o moinho e a jarra rotacionando, respectivamente, em 10 % da capacidade do moinho e com jogo de esferas

de porcelana de 6, 10 e 16 milímetros de diâmetro (MELO, 2018). Para a classificação granulométrica foi utilizada uma peneira de 200 mesh da ABNT.

3.2.1.2 Tratamento superficial do pó da concha de molusco com Silano

Primeiramente, foi preparado 100 ml de uma solução de ácido acético a 5 % de composição em água destilada, em seguida, outra solução com 48,5 ml foi preparada com álcool etílico e água destilada, com 60 e 40 % respectivamente. É necessário acidificar a solução de etanol com a primeira solução até atingir o pH entre 3,5 a 4,0. Feito isto, foi adicionado 1,5 ml de silano na solução etílica sob agitação magnética, gota a gota, em mínima rotação por 1 hora. Após isto, foi adicionado 5 gramas de pó da concha calcinada e mantido em repouso por 18 horas. Para obter o pó tratado, foi feito a filtragem e secagem a temperatura ambiente por 6 dias (SANTOS, 2019).

3.2.1.3 Secagem do pó da concha calcinada tratada com silano com Temperatura

Para análises futuras, o pó da concha calcinada já modificado com silano foi tratado termicamente à 100 °C em uma estufa por 3 horas e resfriada a temperatura ambiente por 30 minutos (SANTOS, 2019).

3.2.2 Processos

3.2.2.1 Mistura no Reômetro de Torque Haake

Um teste típico no misturador interno Haake é realizado a uma dada velocidade (taxa de cisalhamento) ao longo do tempo e a resposta do material são registradas como um torque. A câmara de mistura regula a temperatura devido às zonas de aquecimento independentes, mas devido ao atrito, a energia térmica que ocorre no recipiente de mistura é observada, e uma alteração na temperatura de fusão do material é registrada como um sinal de medição.

Foram processados no misturador interno PolyLab OS da Haake o PEAD puro (polietileno de alta densidade) e os compósitos de PEAD com 20 % de pó de concha calcinada (CC) foram: PEAD com concha calcinada (PE/CC); PEAD com CC tratada com Silano (PE/CC/Si) e PEAD com CC e Si com secagem à 100 °C (PE/CC/Si/T). As condições

do processo foram: Temperatura de 180 °C com velocidade de 100 rpm durante 10 minutos. A massa total foi calculada usando a Regra da Mistura, de acordo com a Equação 1, totalizando 50 gramas, sendo que 40 gramas para o PEAD e 10 gramas para a CC, com e sem tratamento.

$$\rho_c = \rho_m V_m + \rho_r V_r \quad \text{Eq. (1)}$$

Onde:

ρ_c – Massa específica do compósito (g/cm³);

ρ_m – Massa específica da matriz (g/cm³);

V_m – Volume da matriz (cm³);

ρ_r – Massa específica do reforço (g/cm³);

V_r – Volume do reforço (cm³).

Após a mistura, os compósitos foram picotados, em seguida foram moídos em um moinho de facas tipo Willye Star FT 50 da Fortinox. pois as amostras para a moldagem por compressão foram usadas na forma de pó.

3.2.2.2 Processamento dos Compósitos

O material a ser processado por moldagem por compressão pode estar em forma de pó, flocos, esferas ou tabletes, o qual é depositado dentro da cavidade da parte inferior de um molde, montado geralmente em uma prensa hidráulica. Em seguida esse material é aquecido a uma determinada temperatura e a aplicação de pressão deve ser mantida durante o resfriamento da peça para que a mesma retenha sua forma (NOGUEIRA et al., 2002). Já na medida do índice de fluidez (MFI) um polímero fundido é forçado a passar por uma matriz capilar em condições pré-determinadas de temperatura, diâmetro da matriz, pressão etc. A massa de material extrudado é determinada em função do tempo, no qual a massa escoada em um tempo de 10 minutos é tomada como o MFI do material. Este pode ser entendido como uma avaliação indireta da massa molar do polímero, pois quanto maior o índice de fluidez, menor é a viscosidade do polímero e consequentemente, menor sua massa molar (RABELLO, 2000).

3.2.2.3 Moldagem por Compressão

O pó do polímero puro PEAD e dos compósitos PE/CC, PE/CC/Si e PE/CC//Si/T foram moldados em uma prensa hidráulica de marca Marconi à 170 °C, inicialmente sem pressão, por 3 minutos, e em seguida, por 5 minutos com uma pressão de 3 toneladas. O pó do compósito PE/CC foi moldado em uma condição diferente por apresentar dificuldades no processo. Foi moldado a uma temperatura inicial de 90 °C e aquecendo gradativamente até a temperatura final de 170 °C sem pressão. Ao atingir essa temperatura, foi aplicado uma pressão de 3 toneladas por 5 minutos.

3.2.2.4 Medida do Índice de Fluidez (FMI)

Para a determinação do índice de fluidez (MFI), os pós dos compósitos e do PEAD puro foram secos em uma estufa por 2 horas à 60 °C antes da realização do ensaio. O mesmo foi realizado no equipamento *Melt Flow Modular Line* da Ceast, conforme a norma ASTM D1238 para os polietilenos, que dita uma temperatura de 190 °C, com carga de 2,16 kg e tempo de corte de coleta das amostras de 15 segundos. A quantidade de amostras foi de no mínimo 5. O índice de fluidez foi calculado em conformidade com a norma ASTM D 1238 utilizando a Equação 2.

$$MFI = \frac{g}{10 \text{ min}} \quad \text{Eq. (2)}$$

Onde:

g - Massa das amostras que foram coletadas em 15 segundos (g).

3.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A técnica possibilita investigar a superfície de amostras com magnificações da ordem de centenas de milhares de vezes, onde um feixe de elétrons varre a superfície da amostra e sua interação com o material analisado gera diversos tipos de sinal. Estes são utilizados para a

formação de imagens da amostra que podem fornecer informações referentes à morfologia e topografia (DEDAVID et al., 2007).

Primeiramente, as amostras moldadas em forma de barra foram submetidas à fratura frágil em nitrogênio líquido para análise das superfícies. As amostras foram metalizadas com ouro para tal investigação. O ensaio foi realizado em um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) Modelo LEO 1430. A microscopia do compósito PE/CC foi realizada no corpo de prova da primeira condição.

3.2.4 Densidade

A densidade é uma propriedade da matéria que relaciona massa e volume, em outras palavras, ela define a quantidade de massa de uma substância contida por unidade de volume. Um corpo ao ser mergulhado em um líquido sofre a ação de uma força de sentido ascensional, de baixo para cima, cujo módulo é igual ao peso do fluido deslocado pelo corpo (MAZALI, 2009).

O ensaio seguiu a norma D792 – 13, onde inicialmente os corpos de prova em forma de barra foram secos em uma estufa por 2 horas em uma temperatura de 60 °C e pesados a seco. Em seguida, foi montado todo o aparato para realização do ensaio e, com a água destilada à 25 °C, todos os corpos de prova foram pesados submersos juntamente com o arame e a chumbada (esfera de metal), que também foram pesados separadamente ao serem submersos em água e sem o corpo de prova. Os cálculos foram feitos mediante a norma citada acima, de acordo com as Equações 3 e 4, respectivamente.

$$S_{pgr}^{25^{\circ}C} = \frac{a}{(a + w - b)} \quad \text{Eq. (3)}$$

Onde:

$S_{pgr}^{25^{\circ}C}$ = é a gravidade específica do plástico à 25 °C;

a = massa aparente da amostra, sem arame e chumbada, no ar (mg);

w = massa aparente de chumbada totalmente imersa (se usada) e do arame parcialmente imerso (mg);

b = massa aparente da amostra (e da chumbada, se usada) completamente imerso e do arame parcialmente imerso (mg).

A densidade dos compósitos e do PEAD foi calculada pela Equação 4.

$$D^{25C} = s_p gr^{25C} \times 0,9970480 \quad (4)$$

Onde:

D^{25C} = é a densidade do compósito em kg/m³;

0,9970480 = é a densidade da água a 25°C em kg/m³.

3.2.5 Teor de Vazios

Para o teor de vazios, as amostras dos compósitos PE/CC, PE/CC/Si e PE/CC/Si/T em forma de pó foram pesadas em cadinhos, em triplicata, contendo 5 gramas cada. Em seguida foram queimadas com um maçarico a gás para promover a queima da resina polimérica, para que fossem finalizados num forno tipo mufla EDG 3P-S M1 3000 a uma temperatura de 565°C por um tempo de 30 minutos. Por fim, os cadinhos com o resíduo foram pesados novamente. O ensaio do teor de cinzas seguiu a norma D2734 – 16 e os vazios foram calculados pelas Equações 5 e 6, respectivamente.

$$T_d = \frac{100}{\left(\frac{R}{D} + \frac{r}{d}\right)} \quad \text{Eq. (5)}$$

Onde:

T_d = é a densidade teórica do compósito (g/cm³);

R = é o (%) em peso do compósito;

D = é a densidade da resina (g/cm³);

r = é o (%) em peso do reforço no compósito;

d = é a densidade do reforço (g/cm³).

O teor de vazios dos compósitos é dado pela Equação 6:

$$V = \frac{100 (T_d - M_d)}{T_d} \quad \text{Eq. (6)}$$

Onde:

V = é o (%) de teor de vazios;

T_d = é a densidade teórica do compósito (g/cm^3);

M_d = é a densidade experimental do compósito (g/cm^3) determinada no item 3.2.6.

3.2.6 Caracterizações Térmicas

3.2.6.1 Análise Termogravimétrica (ATG)

A análise termogravimétrica (TG) é uma técnica na qual é feito o monitoramento da variação de massa de uma amostra em função da temperatura ou do tempo, em um ambiente de atmosfera controlada com objetivo de avaliar o comportamento e estabilidade térmica dos compósitos (CANEVAROLO, 2006).

A análise termogravimétrica foi realizada em um equipamento modelo DTG-60H da Shimadzu sob fluxo de 50 ml/min do gás argônio e taxa de aquecimento de 10 °C/min. A temperatura de aquecimento foi 25 até 900°C. As amostras na forma de pó foram colocadas em cadinho fechado de alumínio.

3.2.6.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A maioria das propriedades dos polímeros semicristalinos depende do grau de cristalinidade e da morfologia das regiões cristalinas. As propriedades como rigidez, densidade, resistência química etc., está associada ao grau de cristalinidade, quanto maior, mais elevadas são estas propriedades (CANEVAROLO, 2004).

A análises foram realizadas no equipamento DSC – 60 Shimadzu, usando uma taxa de aquecimento de 10°/min em atmosfera de argônio com fluxo de gás de 50 ml/min na faixa de temperatura de 10° a 200°C. As amostras na forma de pó foram colocadas em cadinho fechado de alumínio com massa variando entre 3,0 e 5,0 mg. O grau de cristalinidade (X_C) foi determinado usando a Equação 7 (TANNIRU, 2006).

$$X_c(\%) = \frac{\Delta H_m}{(1 - W_f)\Delta H_{100\%}} \quad \text{Eq. (7)}$$

Onde:

ΔH_m = é a entalpia de fusão por unidade de massa da formulação do PEAD, calculada a partir da integração da área sob o pico de fusão da amostra (J/g);

W_f = é a fração em massa do pó do resíduo de concha na formulação de PEAD (%);

$\Delta H_{100\%}$ = é a entalpia por unidade de massa de PEAD 100% cristalino (J/g), a qual foi assumida sendo 293 J/g (TANNIRU, 2006).

3.2.7 Caracterizações Mecânicas

3.2.7.1 Ensaio de Flexão

O ensaio de flexão consiste na aplicação de uma carga crescente em determinados pontos de uma barra geometricamente padronizada. A carga aplicada parte de um valor inicial igual à zero e aumenta lentamente e a deformação pode ser medida até a ruptura do corpo de prova e para o ensaio de flexão em três pontos é utilizada uma barra bi apoiada com aplicação de carga no centro da distância entre os apoios, ou seja, existe três pontos de carga (DALCIN, 2007).

O ensaio de flexão em três pontos seguiu a norma ASTM D 790 – 03, em um equipamento universal de ensaios modelo AG-X 10KN. Foi utilizado uma distância entre os apoios (L) de 40 mm, com velocidade de 2 mm/min; as dimensões do corpo de prova utilizadas são: 60 mm de comprimento, 12 mm de largura e 3 mm de espessura. O objetivo do ensaio foi analisar o corpo de prova até 5% de deformação e foram utilizados grupos de 5 corpos de prova para cada ensaio para os compósitos e para o PEAD puro; já para o compósito PE/CC foram utilizados os corpos de prova da segunda condição. Os cálculos para obtenção da curva tensão e deformação sob flexão foram calculados mediante a norma citada acima, de acordo com as Equações 8 e 9, respectivamente.

$$\sigma = \frac{3 F L}{2 b d^2} \quad \text{Eq. (8)}$$

Onde:

F = Força (N);

L = Distância entre os apoios (mm);

b = Largura do corpo de prova (mm);

d = Espessura do corpo de prova (mm).

$$\varepsilon = \frac{6 D d}{L^2} \quad \text{Eq. (9)}$$

Onde:

D = Deslocamento (mm);

d = Espessura do corpo de prova (mm);

L = Distância entre os apoios (mm).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Medida do Índice de Fluidiez

Os resultados obtidos a partir do ensaio da medida do índice de fluidez estão descritos na Tabela 3.

Tabela 3. Dados da medida do índice de fluidez para o PEAD e os compósitos PE/CC, PE/CC/Si e PE/CC/Si/T.

Amostras	MFI (g/10min)
PEAD	$6,028 \pm 0,1211$
PEAD/CC	$4,116 \pm 0,0989$
PEAD/CC/Si	$6,272 \pm 0,6399$
PEAD/CC/Si/T	$5,74 \pm 0,2577$

Fonte: Própria da autora, 2019.

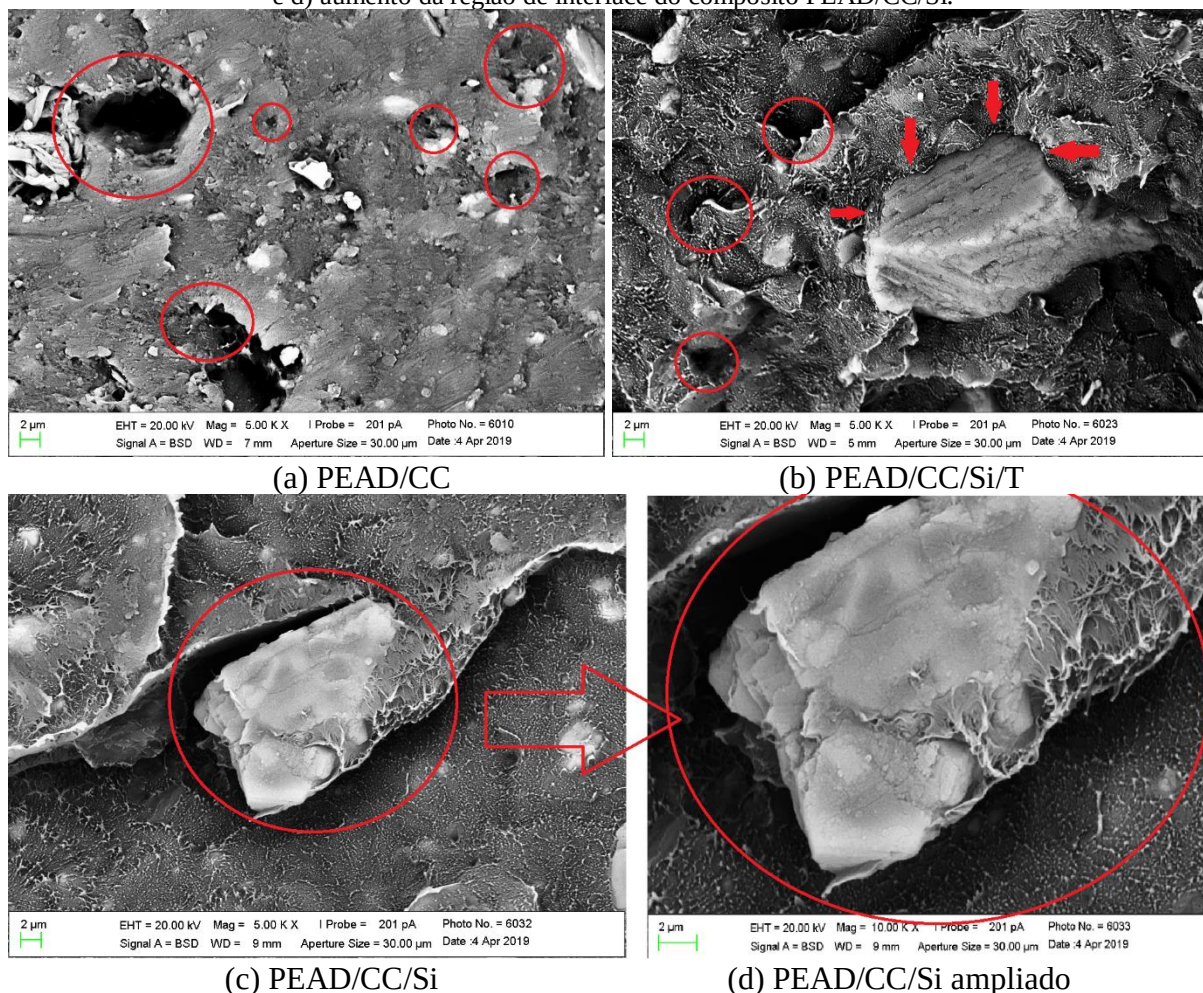
Pode-se observar que o MFI do PEAD puro foi maior do que o valor do compósito PE/CC em torno de 31,72%. Isso implica em dizer que a adição do pó da concha calcinada como reforço diminuiu a fluidez do PEAD, isso porque as partículas da concha podem ter causado uma interrupção no polímero fundido, aumentando a viscosidade desse compósito fundido. Essa redução no fluxo do fundido pode ser atribuído ao fato das partículas da concha não sofrerem processo de fusão durante a extrusão, como foi analisado por FIRMINO et al. 2016. Essa grande redução do MFI do PE/CC causou uma baixa processabilidade nesse compósito, onde o material não escoava uniformemente e como consequência, o molde não era preenchido corretamente, o que foi necessário modificar as condições do processo de moldagem, conforme indicado no item 3.2.2.3. Já o valor de MFI do compósito PEAD/CC/Si/T foi praticamente igual aquele do PEAD, considerando a margem de erro. O compósito PE/CC/Si apresentou pequeno acréscimo em torno de 4% em relação ao valor do PEAD, sugerindo que o Silano agiu de forma a molhar a superfície da concha calcinada (ver a morfologia na Figura 11d, facilitando o fluxo das cadeias poliméricas do fundido. Ambos compósitos modificados com Silano apresentaram boa processabilidade, mesmo que a fluidez do compósito PE/CC/Si/T não tenha sido aumentada, mas não afetou sua processabilidade.

4.2 Propriedades Morfológicas

4.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens obtidas pela análise de Microscopia Eletrônica de Varredura estão mostradas na Figura 11.

Figura 11. Imagens obtidas a partir do MEV dos compósitos (a) PEAD/CC, (b) PEAD/CC/Si/T, (c) PEAD/CC/Si e d) aumento da região de interface do compósito PEAD/CC/Si.



Fonte: Própria da autora, 2019.

Verifica-se nas micrografias que há cargas inorgânicas provenientes da concha calcinada que foram inseridas na matriz polimérica para esse estudo. Pode-se dizer que estas cargas são as responsáveis pela melhoria das propriedades mecânicas sob flexão dos compósitos, através dos tratamentos com o agente de acoplamento ou com a concha apenas calcinada. É visível que no compósito PEAD/CC (a), que foi processado na primeira condição, há uma quantidade considerável de vazios. A partir dessa análise e da análise do

comportamento de fluxo por MFI se concluiu que nessa condição de processamento o compósito PEAD/CC pode não apresentar boas propriedades mecânicas, devido aos vazios, o que tornaria inviável a aplicação desse compósito aos esforços de flexão ou até mesmo tração. Assim, justificou-se a mudança nas condições de moldagem para compósito PEAD/CC (seção 3.2.2.3). Desse modo, a baixa fluidez resultou em baixa conformabilidade e consequentemente na formação de vazios, como mostrado na micrografia na Figura 11 (a). Micrografias do compósito de PEAD/CC na nova condição de processo não foram obtidas nessa fase do trabalho. Os compósitos PEAD/CC/Si/T (b) e PEAD/CC/Si (c) possuem uma quantidade reduzida de vazios, pois apresentaram boa fluidez nas condições utilizadas, logo, quando moldados, preencheram bem toda a cavidade do molde, reduzindo os defeitos de porosidade e vazios.

Na Figura 11 (b) é possível visualizar de um modo geral, que no compósito PEAD/CC/Si/T ocorreu ancoramento mecânico das partículas na matriz como também a presença de pequenos vazios na matriz e em torno das partículas, refletindo que a interação mecânica entre a concha tratada com silano à 100°C e o PEAD pode ser o principal mecanismo de resistência à fratura. Se espera que para o compósito PEAD/CC/Si/T suas propriedades mecânicas não sejam melhoradas devido à presença dos vazios.

Já no compósito PEAD/CC/Si foram encontradas várias regiões com boa interface, como pode ser visto na micrografia das Figuras 11 (c) e (d), e isso colabora para que esse compósito tenha melhores propriedades mecânicas do que os demais compósitos. Uma boa interface suporta e distribui melhor as forças aplicadas quando o compósito for solicitado mecanicamente. Além disso, para a matriz transferir parte da tensão que lhe foi aplicada às partículas, estas necessitam estar bem aderidas à matriz para poderem suportar a fração da carga aplicada.

4.2.2 Densidade e Teor de Vazios

Os dados obtidos do ensaio de densidade (g/cm^3) e teor de vazios (%) para o PEAD, PEAD/CC, PEAD/CC/Si e PEAD/CC/Si/T estão descritos na Tabela 4.

Tabela 4. Dados obtidos do ensaio de densidade e teor de vazios para o PEAD e seus compósitos.

Amostras	Densidade (g/cm³)	Teor de Vazios (%)
PEAD	0,8714 ± 0,0055	-
PEAD/CC	1,0349 ± 0,0239	11,22 ± 0,5135
PEAD/CC/Si	0,9816 ± 0,0241	12,21 ± 0,2078
PEAD/CC/Si/T	0,9879 ± 0,003627	12,1749 ± 0,2196

Fonte: Própria da autora, 2019.

Esperava-se a densidade dos compósitos maior, pois a densidade da concha é muito maior que a do PEAD, que neste caso foi inferior à da Tabela 1, indicando haver poros no polímero moldado. Analisando o compósito com CC verifica-se um aumento na densidade desse compósito de 18,76 % em relação ao PEAD, 5,15 % e 4,54 % com respeito ao PEAD/CC/Si e PEAD/CC/Si/T, respectivamente. Os compósitos com a adição do Silano tiveram um aumento nas suas densidades em comparação ao PEAD puro, mas se mantiveram iguais entre si dentro do desvio padrão, logo o tratamento térmico não teve influência nessa propriedade da matriz polimérica.

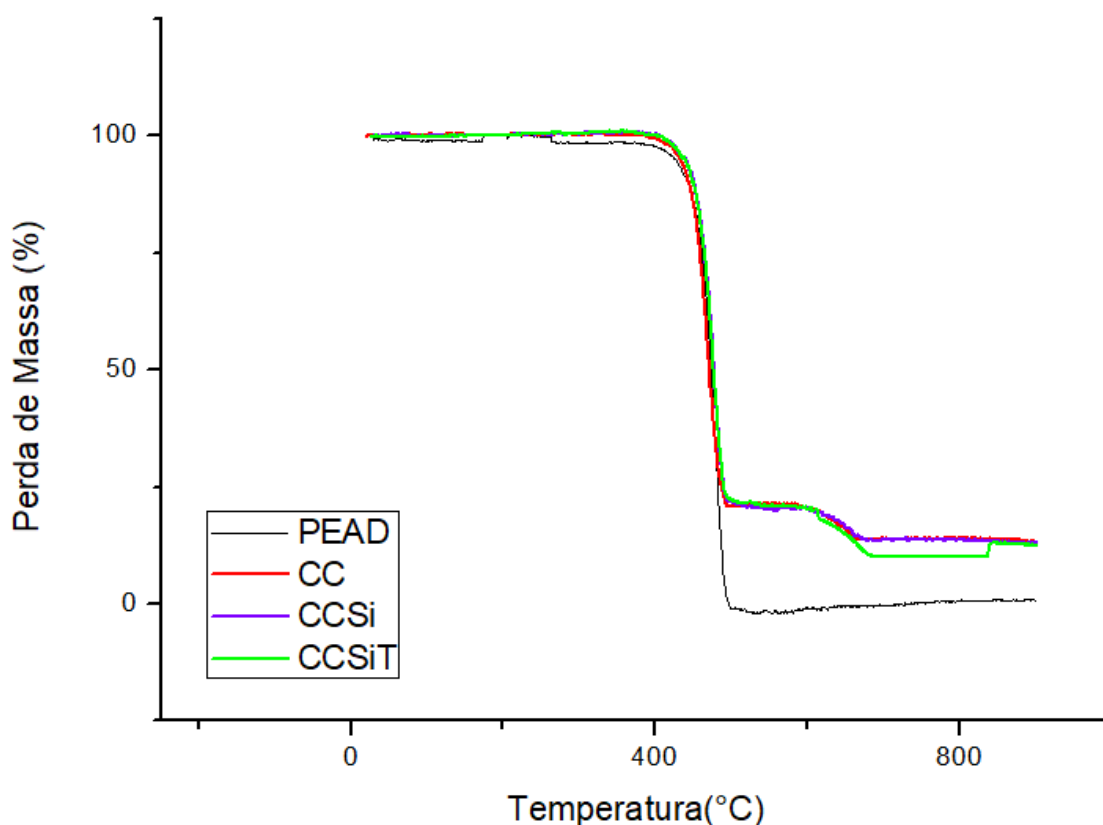
Para o teor de vazios, este resultado confirmou que todos os compósitos apresentaram valores de vazios próximos entre si, com o compósito de PEAD/CC apresentando um valor inferior aos demais em torno de 8 %. Mesmo que os compósitos com Silano tenham apresentando um pequeno aumento na quantidade de vazios em relação ao PEAD/CC, suas densidades foram maiores que a do PEAD puro.

4.3 Propriedades Térmicas

4.3.1 Análise Termogravimétrica (ATG)

A Figura 12 apresenta as curvas termogravimétricas para as amostras de PEAD, PE/CC, PE/CC/Si e PE/CC/Si/T.

Figura 12. Curvas de perda de massa da Análise Termogravimétrica do PEAD e seus compósitos.



Fonte: Própria da Autora.

A partir das curvas da perda de massa foi possível calcular através da tangente da curva as temperaturas de degradação inicial (T_i) e temperatura final de degradação (T_f) que estão descritas na Tabela 5.

Tabela 5. Tabela com valores de Temperatura inicial e final e teor de cinzas obtidos pelo ensaio termogravimétrico do PEAD e seus compósitos.

Amostras	T_i (°C)	T_f (°C)	Teor de Cinzas (%)
PEAD	352,48	510,97	0
PE/CC	380,59	511,21	13,46
PE/CC/Si	377,29	516,67	14,13
PE/CC/Si/T	364,54	513,88	10,16

Fonte: Própria da autora.

Observa-se na Figura 12 que as curvas possuem dois eventos bem definidos para os compósitos, mas o PEAD puro não apresenta, isso porque o segundo evento é da degradação da concha como reforço, como também foi possível confirmar que o polímero não contém impurezas perceptíveis nas análises de TG. Para o PEAD o evento ocorre na faixa de

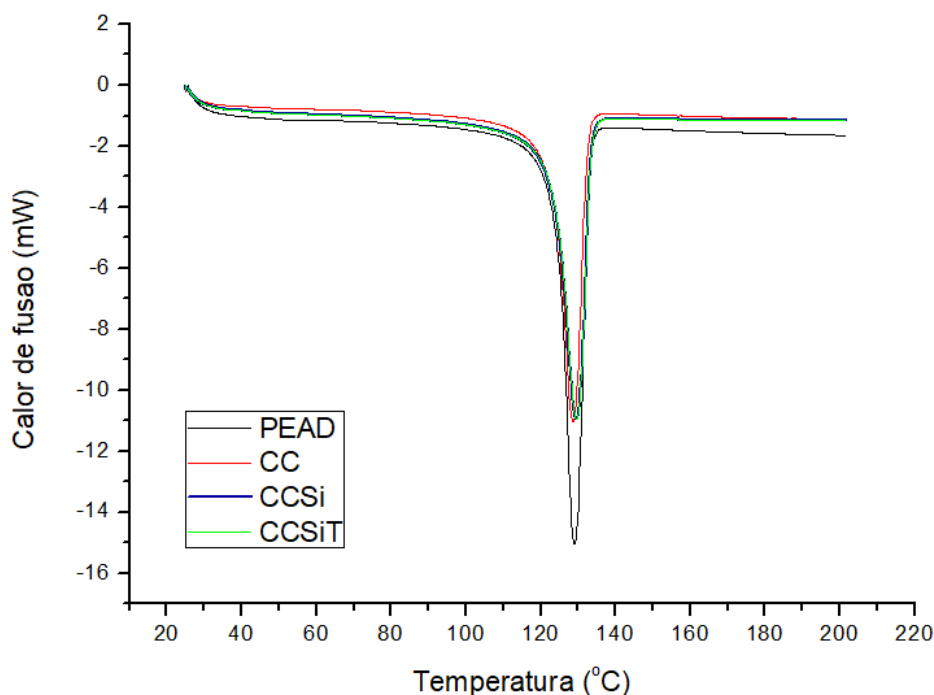
temperatura de 352,48 a 510,97 °C com teor de cinzas 0 %, logo não possui carga inorgânica. Para o compósito PE/CC o primeiro evento ocorreu na faixa de 380,59 a 511,67 °C, com teor de 13,46 % remanescente da concha. Para o PE/CC/Si a degradação térmica ocorreu na faixa de temperatura de 377,29 a 516,67 °C com teor de cinzas de 14,13 %. Por fim, o compósito PEAD/CC/Si/T se degradou na faixa de temperatura de 364,54 a 513,88 °C com teor de 10,16 % de resíduos. Com isso, pode ser analisado que a adição da concha aumentou a temperatura de início de degradação do PEAD, devido ao seu ponto de fusão ser maior. O tratamento da concha calcinada com Silano ocasionou um leve decréscimo nas temperaturas iniciais de degradação em relação ao compósito PEAD/CC, no entanto as temperaturas iniciais se mantiveram maiores do que a apresentada pelo PEAD puro.

A partir das análises das perdas de massa do PEAD/CC, PEAD/CC/Si e do PEAD/CC/Si/T foi possível observar que as faixas de temperaturas para o primeiro e segundo evento foram bastante próximas o que já era de se esperar, visto que, a quantidade de cargas inorgânicas adicionadas a essas amostras foram as mesmas. Pode-se observar que as adições da concha calcinada como também das conchas modificadas com o agente de acoplamento resultaram em melhoria nas temperaturas de degradação inicial e final.

4.3.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As curvas da Figura 13 foram obtidas através do ensaio de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) do polímero puro PEAD e dos seus compósitos PE/CC, PE/CC/Si e PE/CC/Si/T em apenas uma etapa de aquecimento. De acordo com essas curvas foi possível calcular os valores de Temperatura de Fusão T_f (°C), Calor de Fusão ΔH_m (J/g) e o Grau de Cristalinidade (%Xc) para as amostras, os quais estão descritos na Tabela 6.

Figura 13. Curvas de DSC do PEAD puro e dos seus compósitos.



Fonte: Própria da autora.

Tabela 6. Temperatura de Fusão T_f (°C), Calor de Fusão ΔH_m (J/g) e Grau de Cristalinidade (%Xc) para o PEAD e os compósitos.

Amostras	T_f (°C)	ΔH_m (J/g)	Xc (%)
PEAD	129,07	186,68	79,64
PE/CC	128,73	148,28	63,26
PE/CC/Si	130,64	127,21	54,27
PE/CC/Si/T	129,58	154,71	66,00

Fonte: Própria da autora, 2019.

É possível observar na Figura 13 que há apenas um pico de fusão para cada amostra, mediante o aquecimento realizado. Temos então os valores das temperaturas de fusão próximas para todas as amostras, que são de 129,07, 128,73, 130,64 e 129,58°C para o PEAD, PE/CC, PE/CC/Si e PE/CC/Si/T, respectivamente. Portanto, a temperatura de fusão do PEAD não foi alterada com a adição da concha calcinada e nem das modificadas, na faixa de temperatura do PEAD que é de 128 a 130°C e justamente essas variações são causadas pela adição de outros elementos na matriz polimérica (CANEVAROLO, 2006).

Como vimos neste trabalho, o PEAD tem cadeias lineares que aumentam o seu grau de cristalinidade e nesse ensaio foi obtido um valor de 79,64 % para o PEAD puro, que condiz com COUTINHO et al. 2003, mas em contra partida, quando adicionado o reforço, houve uma diminuição dessa propriedade, e o compósito que mais interferiu na regularidade das cadeias poliméricas foi o PE/CC/Si, apresentando o menor grau. Portanto, o agente de acoplamento diminuiu a cristalinidade do PEAD quando se manteve como silanóis nas superfícies da concha calcinada, mas quando tratado termicamente ocorreu transformação dos silanóis para a estrutura do silano, o que resultou em maior grau de cristalinidade para o compósito PEAD/CC/Si/T em relação aos demais compósitos.

Para o comportamento de fusão do PEAD também ocorreu uma alteração no formato do pico de fusão, apresentando-se mais intenso que os outros dos compósitos, indicando um maior calor de fusão. Isso devido ao alto grau de cristalinidade, necessitando de mais energia para romper as suas ligações. Já para os compósitos, como o reforço teve influência na cristalinidade, reduzindo-a, foi preciso menos energia para romper suas ligações, diminuindo assim o calor de fusão do sistema. Vale salientar que como foi feito apenas um aquecimento, esses dados podem não ser confiáveis devido às histórias térmicas prévias das amostras adquiridas durante as etapas de processamento, que podem alterar os resultados. Portanto, será necessário realizar outros ensaios.

4.4 Propriedades Mecânicas

4.4.1 Ensaio de Flexão

Os dados do ensaio mecânico de flexão são apresentados na Tabela 7, para uma deformação de 5 %, onde tem-se os dados de Tensão Máxima (MPa) e Módulo de Elasticidade (MPa). O PEAD/CC utilizado foi o da segunda condição de moldagem.

Tabela 7. Dados de Tensão Máxima e Módulo de Elasticidade obtidos a partir do ensaio de flexão.

Composições	Tensão Máx. (MPa)	Módulo de Elasticidade (MPa)
PEAD	22,4387 ± 1,0611	7,4784 ± 0,8476
PEAD/CC	23,7235 ± 0,8986	9,3592 ± 0,8940
PEAD/CC/Si	24,6189 ± 1,1076	10,4662 ± 0,5989
PEAD/CC/Si/T	23,1062 ± 0,6943	9,4693 ± 0,3182

Fonte: Própria da autora, 2019.

Verifica-se que as propriedades mecânicas dos compósitos foram superiores as propriedades do PEAD puro, com o PEAD/CC/Si apresentando o melhor resultado com tensão máxima de $24,6189 \pm 1,1076$ MPa e $10,4662 \pm 0,5989$ MPa de módulo de elasticidade, sendo também superiores aos valores dos compósitos de PEAD/CC e PEAD/CC/Si/T. Isso implica dizer que os esforços mecânicos de flexão foram suportados pela interface matriz/reforço, na qual há a interação do organossilanos com a concha calcinada e a matriz. A função do silano APTS foi unir quimicamente a matriz à carga. Logo, com esse aumento nas propriedades pode-se dizer que houve uma boa interação na interface desse compósito (veja a morfologia do compósito PEAD/CC/Si na Figura 11 c-d). Nota-se que o compósito PEAD/CC/Si apresentou densidade 4,54 % menor e quantidade de vazio 8 % maior do que o compósito PEAD/CC, no entanto suas propriedades mecânicas foram maiores, indicando que a interação interfacial foi importante na transferência de esforços mecânicos entre as fases do compósito. Já o PEAD/CC/Si/T ficou com propriedades acima do PEAD puro, porém suas propriedades foram similares a do PEAD/CC. Portanto, a redução na densidade de 4,54 %, o aumento no teor de vazios em 8 % do PEAD/CC/Si/T em relação ao PEAD/CC, como também a presença de pequenos vazios na região de interface pode ter colaborado para o tratamento à 100 °C não ter sido tão efetivo para a propriedade mecânica desse compósito superar aquelas do PEAD/CC. Nesse ponto de vista o tratamento superficial da concha calcinada com silano à 100 °C não foi efetiva para aumentar as propriedades mecânicas sob flexão do compósito, não sendo interessante realizar esse tratamento.

5 CONCLUSÕES

Os resultados que foram obtidos e analisados nesse trabalho permitem concluir que o PEAD puro possui propriedades distintas quando comparadas aos compósitos com a concha calcinada e modificada com silano. Para a Medida do Índice de Fluidez, a adição do Silano tornou o PEAD mais fluido, enquanto que no compósito com apenas a concha calcinada, a fluidez foi reduzida em 31,72 % em relação a matriz polimérica, dificultando assim o seu processamento. Na Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi possível visualizar que houve interação do agente de acoplamento Silano com a matriz/reforço no compósito PEAD/CC/Si formando uma boa interface que levou a um aumento nas propriedades mecânicas sob flexão. No compósito PEAD/CC/Si/T ficou comprovado que a causa da baixa propriedade mecânica sob flexão foi a morfologia apresentada, onde foram identificadas regiões de porosidade e mesmo com o ancoramento mecânico não foi possível suportar tais esforços. Com o ensaio de Densidade foi possível concluir que a modificação nas condições de processamento do compósito de CC resultou em pequeno aumento dessa propriedade em relação aos demais compósitos, sendo superior 18,76 % em relação ao PEAD puro. Este comportamento foi semelhante ao observado para o ensaio de Teor de Vazios, em que o pó do PEAD/CC apresentou menor teor de vazios em relação ao PEAD/CC/Si e ao PEAD/CC/Si/T, enquanto estes apresentaram valores iguais entre si considerando a faixa de erro de ambos. Para a análise termogravimétrica foi possível concluir que a adição da concha aumentou a temperatura inicial de degradação do PEAD, tornando o compósito mais resistente termicamente. O ensaio térmico de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) mostrou que com a adição da concha calcinada na matriz polimérica houve uma interferência nas cadeias, reduzindo assim o grau de cristalinidade do polímero. Para os compósitos com silano, o tratamento térmico teve influência positiva, onde aumentou esse grau em comparação com o PEAD/CC e PEAD/CC/Si. A adição da carga e do agente de acoplamento reduziu o calor de fusão em consequência da interferência causada nas cadeias do PEAD. Na propriedade mecânica sob flexão, houve um aumento na tensão máxima e módulo de elasticidade, principalmente no compósito PEAD/CC/Si, quando comparado aos outros compósitos e o polímero puro, mostrando que a interação superficial foi importante para esse resultado.

6 REFERÊNCIAS

American Society for Testing Materials. ASTM D4976: Standard Specification for Polyethylene Plastics Molding and Extrusion Materials, 2006.

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.

CALLISTER, W. D. Jr. Fundamentos da Ciência e Engenharia de Materiais – Uma Abordagem Integrada. LTC – Livros Técnicos e Científicos, Editora S.A., Rio de Janeiro, 2006.

CANEVAROLO JR, S. V. Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos engenheiros. São Paulo: Artliber Editora, 2006.

CASTRO, D. O. Biocompósitos a partir de biopolietileno de alta densidade reforçado por fibras de curauá. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

CHATEIGNER, D.; HEDEGAARD, C.; WENK, H. R.; Mollusc shell microstructure and crystallographic textures. J Struct Geol. 2000.

CHAWLA, K. K. Composite Materials, Science and Engineering. SPRINGER VERLAG, 1998.

CHIERIGHINIA D., BRIDIB R., ROCHAC, A. A., LAPAD, K. R. Possibilidades do Uso das Conchas de Moluscos. International Workshop Advances in Cleaner Production. São Paulo, 2011.

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.

COSTA, A. C. F. M.; RAMALHO, M. A. F.; NEIVA, L. S.; ALVES-JR, S.; KIMINAMI, R. H. G. A.; GAMA, L. Avaliação do tamanho de partícula do ZnO obtido pelo método Pechini. Revista eletrônica de materiais e processos, v. 2, n. 3, p. 14-19, 2007.

COUTINHO, F. M. B.; MELLO, I. L.; DE SANTA MARIA, L. C. Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações. Polímeros ciência e tecnologia, 2003.

DALCIN, G. B. Ensaio dos Materiais. Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões. Santo Ângelo, 2007.

DEDAVID, B. A., GOMES, C. I., MACHADO, G. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA - Aplicações e preparação de amostras: Materiais Poliméricos, metálicos e semicondutores. EDIPUCRS, Porto Alegre, 2007.

FIRMINO, H. C. T., CHAGAS, T. F., MELO, P. M. A., SILVA, L. B. Caracterização de compósitos particulados de polietileno de alta densidade/pó de concha de molusco. Revista Matéria. v. 22 n. 02, 2017.

FRIED, J. R. Polymer Science and Technology. Ed Prentice Hall PTR, New Jersey, 1995.

GARCIA, A. Ensaio dos materiais. Livros técnicos e científicos Editora, 2000.

HE, H, TAO, Q, ZHU, J, YUAN, P, SHEN, W, YANG, S. 2013. Silylation of clay mineral surfaces. Appl. Clay Sci, 71, 15-20.

HECK, N. C. Metalurgia Extrativa dos Metais Não-Ferrosos. DEMET/UFRGS, 2007.

LANA, C. R. Polímeros sintéticos - Plásticos promoveram revolução em nosso cotidiano. https://educacao.uol.com.br/disciplinas/quimica/polimeros-sinteticos-plasticos_promoveram-revolucao-em-nosso-cotidiano.htm. Acessado em 21 de abril de 2019.

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.

MANRICH, S. *Processamento de Termoplásticos*. Artliber Editora Ltda, São Paulo, 2005.

MARERI, P. Étude de la Dispersion de fines particules de kaolin au sein d'une matrice polypropylène. Influence sur les propriétés mécaniques du polymère chargé., phd thesis. Université Montpellier II. 1998.

MATTHEWS, F. L.; RAWLINGS, R. D. *Composite materials: engineering and science*, Great Britain, Chapman & Hall, 470 p, 1994.

MAZALI, I. O. Determinação da Densidade de Sólidos pelo Método de Arquimedes. Vivência LQES – Laboratório de Química do Estado Sólido, Instituto de Química UNICAMP, 2009.

MELO, P. M. A. *Compósitos Particulados de Polietileno de Alta Densidade e concha de molusco: efeito do teor e da granulometria*" Dissertação de Mestrado do programa PPCEM - UFPB- PB, 2013.

MELO, P. M. A., *Estudo da adesão do polipropileno com conchas de moluscos: efeito dos agentes dispersão e acoplamento*. Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, 2018.

MENADAKIS, M., MAROULIS, G., KOUTSOUKOS, P.G. A quantum chemical study of doped CaCO_3 (calcite). *Computational Materials Science*, v. 38, 2007.

MIGUEL, J. J. P. *Estudo Comparativo das Propriedades Térmicas e Mecânicas do Polipropileno Reforçado com Óxido de Zinco, Carbonato de Cálcio e Talco*. Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Gestão e Tecnologia Industrial, Faculdade Tecnologia SENAI CIMATEC, 2010.

MILES D. C. & BRISTON, J. H. – “Polymer Technology”, Temple Press Book, London (1965).

MUNARO, M. Desenvolvimento de blendas de polietileno com desempenho aperfeiçoado para utilização no setor elétrico. Tese de Doutorado em Engenharia e Ciências de Materiais da Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

NEWELL, J., Essentials of Modern materials Science and Engineering, Hoboken: John Wiley and Sons Ltd, 2009.

NOGUEIRA, A. L., MACHADO, R. A. F., SCHLICHTING, R. Apostila Polímeros e Reações de polimerização. Laboratório de Controle de Processos, Universidade Federal de Santa Catarina, 2002.

NOGUEIRA, C. L. Obtenção e caracterização de compósitos termoplásticos avançados à base de matrizes de poli(propileno) reforçadas com fibra de carbono, 2004. 227f. Tese (Doutorado em Ciências). Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2004.

PECHMANN, H. V. 1898 apud PEACOCK, A. J. Handbook of polyethylene: structure, properties and applications. Nova Iorque: Marcel Dekker, 2000.

PIATTI, T. M., RODRIGUES, R. A. F. Plásticos: características, usos, produção e impactos ambientais. Série: Conversando sobre Ciências em Alagoas. UFAL, Maceió, 2005.

PLUEDDEMANN e. p, Silane Coupling Agents, Plenum Press: New York, 1982.

PUKANSZKY, B. Influence of interface interaction on the ultimate tensile properties of Polymer composites. In: Composites, vol 21, pp. 255-262, 1990.

RABELLO, M. S. Aditivação de Polímeros. Editora Artliber. São Paulo, 2000.

RETO, M.A.S. – Revista Plástico Moderno, p.22, 2000.

REZENDE, M. C.; BOTELHO, E. C.; O Uso de Compósitos Estruturais na Indústria Aeroespacial. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 10, nº2, 2000.

RIBEIRO COSTA C. S. & ROCHA, R. M. 2002. *Invertebrados: manual de Aulas Práticas. Série Manuais Práticos em Biologia – 3*. Holos Editora. Ribeirão Preto.

ROTHON, R. *Particulate Filled Polymer Composites*. Londres. Longman Scientific and Technical, 1995.

SAKAHARA, R. M. Estudo da Formação da Fase Cristalina Beta nos Compósitos de Polipropileno contendo Anidrido Maleico e Carbonato de Cálcio. Dissertação de Mestrado em Engenharia e Ciências de Materiais da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

SANTOS, E. B. C. Análise dos efeitos dos Tratamentos Superficiais dos Resíduos Industriais de Fibra de Piaçava nas Características Térmicas e Propriedade Termo-Dinâmico-Mecânico de Compósitos Biodegradáveis de Polihidroxibutirato (PHB). Tese de Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2019.

SANTOS, E. F. Efeito de Agentes de Acoplamento em Compósitos de Polipropileno com Fibras de Coco. Dissertação de Mestrado em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

SINGHA, A. S., RANA, A. K. Effect of Aminopropyltriethoxysilane (APS) Treatment on Properties of Mercerized Lignocellulosic *Grewia optiva* Fiber. Springer Scienc+Business Media, LCC 2012.

SOUZA, L. A. "Materiais Poliméricos"; Brasil Escola. Disponível em <<https://brasilecola.uol.com.br/quimica/materiais-polimericos.htm>>. Acesso em 21 de abril de 2019.

TANNIRU, M., MISRA, R.D.K. Reduced susceptibility to stress whitening during tensile deformation of calcium carbonate-reinforced high density polyethylene composites, *Materials*

science & engineering. A, Structural materials: properties, microstructure and processing, v. 424, pp. 53-70, May 2006.

VENTURA, A. M. F.M. Os Compósitos e a sua aplicação na Reabilitação de Estruturas metálicas. C.Tecn. Mat., Lisboa, v. 21, n. 3-4, 2009.

XIE, Y, HILL, C A S, XIAO, Z, MILITZ, H, MAI C. Silane coupling agentes used for natural fiber/Polymer composites: A review. Compoites: Part A, v. 41, 2010. P. 806-819.

Disponível em: <<http://mapseng.blogspot.com/2016/04/a-resina-pe.html>>. Acessado em 04 de maio de 2019.

Disponível em: <<https://slideplayer.com.br/slide/10859167/>>. Acessado em 03 de maio de 2019.

Disponível em: <<https://edisciplinas.usp.br/mod/resource/view.php?id=2356971>>. Acessado em 04 de maio de 2019.

Disponível em: <<http://www.polysciences.com/default/3-aminopropyltriethoxysilane/>>. Acessado em 05 de maio de 2019.