



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS

Tainã Fabiane da Silva Fagundes

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**ADESÃO INTERFACIAL DOS RESÍDUOS CALCINADOS DA CONCHA DE
MOLUSCO EM COMPÓSITOS DE POLIPROPILENO/POLIETILENO COM
ANIDRIDO MALEICO**

Orientadora: Prof. Dra. Lucineide Balbino da Silva

JOÃO PESSOA – PB

2022

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

F156a Fagundes, Tainã Fabiane da Silva.

Adesão interfacial dos resíduos calcinados da concha de molusco em compósitos de polipropileno/polietileno com anidrido maleico / Tainã Fabiane da Silva Fagundes.

- João Pessoa, 2022.

80 f. : il.

Orientação: Lucineide Balbino da Silva.

Dissertação (Mestrado) - UFPB/CT.

1. Resíduo de concha. 2. Compósitos. 3. Polipropileno. 4. Adesão interfacial. 5. Modelo Pukanszky-Nicolais Narkis. I. Silva, Lucineide Balbino da. II. Título.

UFPB/BC

CDU 679.92 (043)

Elaborado por WALQUELINE DA SILVA ARAUJO - CRB-15/514

TAINÃ FABIANE DA SILVA FAGUNDES

**ADESÃO INTERFACIAL DOS RESÍDUOS CALCINADOS DA CONCHA
DE MOLUSCO EM COMPÓSITOS DE POLIPROPILENO/POLIETILENO
COM ANIDRIDO MALEICO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais do Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba (UFPB), como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais. Área de concentração: Desenvolvimento e Propriedade de Materiais.

Orientadora: Prof. Dra. Lucineide Balbino da Silva

JOÃO PESSOA-PB

2022

**ADESÃO INTERFACIAL DOS RESÍDUOS CALCINADOS DA CONCHA
DE MOLUSCO EM COMPÓSITOS DE POLIPROPILENO/POLIETILENO
COM ANIDRIDO MALEICO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais do Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba (UFPB), como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Desenvolvimento e Propriedade de Materiais.

APROVADO EM 20/07/2022

BANCA EXAMINADORA



Prof^a. Dr^a. LUCINEIDE BALBINO DA SILVA - UFPB/PPCEM

(Presidente, Orientadora)



Prof^a. Dr^a. ITAMARA FARIAS LEITE

(Examinadora Interna)



Prof. Dr. MARCIO JOSE BATISTA CARDOSO

(Examinador externo ao Programa)

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Resíduos de conchas descartados próximos às margens do Rio Paraíba-PB.	17
Figura 2 - Concha de molusco " <i>in natura</i> ".	21
Figura 3 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV):a) amostra de Calcita; b) Cristais poliedricos de Aragonita na matriz orgânica e Cristais romboedros de Calcita em contato com matriz orgânica c) Secção transversal da concha; d) Camada nacarada e) MEV da secção.....	22
Figura 4 - Esquema simplificado de funcionamento de um agente compatibilizante. ..	27
Figura 5 - Barril extrusor com sistema mono rosca e sistema dupla rosca.	30
Figura 6 - Esquema do processo de injeção.	32
Figura 7 - Etapas do processo de moldagem por injeção.....	33
Figura 8 - Exemplos de corpos de prova usados nos ensaios destrutivos.	36
Figura 9 - Máquina de ensaio mecânico de tração.	36
Figura 10 - Tensão versus deformação para polímeros.	38
Figura 11 - Máquina de Ensaio Mecânico de Flexão.	39
Figura 12 - Máquina para Ensaio Mecânico de Impacto.	41
Figura 13 - Termogravimétrica modelo TG-60 da SHIMADZU.	43
Figura 14 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra de PP puro.	57
Figura 15 - MEV das amostras PPCC obtida em mono (a) e dupla rosca (b).....	57
Figura 16 – MEV das amostras de PPCC2%PEAM obtida em mono (a) e dupla rosca (b).....	58
Figura 17 – MEV das amostras de PPCC6%PEAM obtida em mono (a) e dupla rosca (b).....	58
Figura 18 – MEV das amostras de PPCC10%PEAM obtida em mono (a) e dupla rosca (b).....	58
Figura 19 - Gráficos comparativos das propriedades de tração de compósitos de PP extrudados em extrusora mono e dupla rosca; a) tensão de escoamento (MPa); b) tensão de ruptura (MPa); c) deformação de escoamento (%); d) deformação de ruptura (%); e) módulo de elasticidade (MPa).	60
Figura 20 - Análise Termogravimétrica (ATG) do PP e seus compósitos extrudados em extrusora mono rosca.	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades típicas do Polipropileno extrudado.....	20
Tabela 2 - Parâmetros da rosca utilizada para extrusão do Polipropileno (PP) usando extrusora mono rosca.	31
Tabela 3 - Teor de cinzas de compósitos de PP obtidos nas extrusoras mono e dupla roscas.....	53
Tabela 4 - Índice de fluidez dos compósitos de PP.....	54
Tabela 5 - Propriedades sob tração do PP e seus compósitos em extrusora mono e dupla rosca.	59
Tabela 6 - Valores das frações volumétricas dos compósitos.	62
Tabela 7 - Valores de K de acordo com modelo de Nicolais-Narkis.....	62
Tabela 8 - Resultados de “B” obtidos por modelo de Pukanszky.....	64
Tabela 9 - Resistência ao impacto do PP e seus compósitos misturados na mono e dupla rosca.	66
Tabela 10 - Ensaio de Flexão do PP e seus compósitos nas extrusoras mono e dupla rosca.	67
Tabela 11 - Parâmetros termogravimétricos obtidos para o PP puro e seus compósitos.	69

LISTA DE ABREVIATURAS

PP - Polipropileno

CC – Concha Calcinada

PPCC – Polipropileno/ Concha Calcinada

PEAM – Polietileno modificado com Anidrido Maleico

PPCC2%PEAM – Polipropileno/ Concha Calcinada com 2% de Polietileno modificado com Anidrido Maleico

PPCC6%PEAM – Polipropileno/ Concha Calcinada com 6% de Polietileno modificado com Anidrido Maleico

PPCC10%PEAM – Polipropileno/ Concha Calcinada com 10% de Polietileno modificado com Anidrido Maleico

MEV – Microscópio Eletrônico de Varredura

ATG – Análise Termogravimétrica

DTG – Análise Térmica Diferencial

TG - Termogravimetria

DSC - Calorimetria exploratória diferencial

MFI – Índice de Fluidez

SI - Sistema Internacional de Unidades

LSR - Laboratório de Solidificação Rápida

PEAD – Polietileno de Alta Densidade

ACC - Ácido clorídrico/ Concha Calcinada

FCC – Furfural/ Concha Calcinada

AGRADECIMENTOS

A Deus por iluminar o meu caminho, me dar forças durante os anos de mestrado e desafios, para que eu não desistisse do meu sonho de ser mestra engenheira.

À professora Lucineide Albino que me orientou no desenvolvimento dessa dissertação de mestrado com toda sua sabedoria, conhecimento e humildade, juntamente à equipe de professores do Programa de Pós Graduação em Ciência Engenharia de Materiais que me proporcionou os devidos conhecimentos para a realização dessa dissertação, assim como meus pais, pelo incentivo, críticas e apoio durante o mestrado.

Ao técnico André Rômulo Rozado que me ajudou nos ensaios e procedimentos necessários no Laboratório de Materiais Polímeros. A “Seu Zé” da comunidade Renascer por me receber tão bem, e responder a todos meus questionamentos, assim como me mostrar todo o processo de retirada dos mariscos do Estuário do Rio Paraíba durante a pesquisa de campo.

A Patrícia pela ajuda com o levantamento dos dados necessários para realizarmos este trabalho. E aos demais amigos, e familiares que me incentivaram em todos os momentos.

Agradeço a Professora Amélia Severino Ferreira e Santos por conceder uma das matérias primas para a realização desse trabalho. Agradeço a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior CAPES pela concessão de bolsa de estudos. A UFPB pela infraestrutura dos laboratórios onde foram executados os trabalhos científicos, dando suporte para a escrita da dissertação, assim como pela formação e capacitação fornecida pela mesma.

RESUMO

Novas tendências na modificação de propriedades dos materiais plásticos têm sido observadas devido à crescente preocupação com o meio ambiente e a constante busca pela utilização de cargas particuladas. Estas possuem propriedades mecânicas que podem melhorar as propriedades dos polímeros quando reforçados com as cargas minerais. Nesse trabalho foram avaliadas as propriedades mecânicas, morfológicas, térmicas, de fluxo e o teor de cinzas dos compósitos de polipropileno (PP), que inicialmente continham 8% em massa da concha de molusco calcinada (CC). A calcinação foi feita a 500 °C por 12 h em forno mufla. Aos compósitos foram adicionados 2, 6 e 8% em massa de PE modificado com anidrido maleico (PEAM). Misturas físicas do PP e dos compósitos foram realizadas utilizando uma extrusora mono rosca, para verificar o efeito do PEAM nas suas propriedades. A fluidez das amostras (PP/CC) foi alterada, diminuída com o aumento do teor de PEAM. A resistência ao impacto dos compósitos foi inferior a da matriz de PP, com o compósito com 2% de PEAM mostrando melhor resultado entre os demais. O módulo de flexão dos compósitos foram maiores que o do PP, com um acréscimo de 18% para o compósito com 2% de PEAM, enquanto as demais propriedades mecânicas dos compósitos praticamente não foram alteradas em relação as da matriz. A partir da análise termogravimétrica se observou que o compósito com a concha apenas calcinada (PP/CC) foi o que apresentou menor teor de resíduo e a temperatura inicial de degradação foi inferior a do PP, em torno de 28%. O compósito com 2% de PEAM foi o que apresentou melhor comportamento térmico entre os demais compósitos. A modificação com PEAM resultou em compósitos com maiores teores de resíduos inorgânicos e melhores propriedades do que o compósito com a concha apenas calcinada. O teor de partículas de CC presente nos compósitos foi determinado pelo ensaio de teor de cinzas, a dispersão, distribuição e adesão interfacial das partículas com a matriz de PP foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Ao comparar o teor de cinzas das amostras obtidas nesse trabalho, os compósitos com PEAM apresentaram maiores teores, principalmente aquele com 6% de PEAM. A análise da morfologia mostrou que as partículas se apresentaram bem dispersas e mais bem aderidas particularmente na matriz com 10% de PEAM. Pode se constatar que o teor de PEAM melhorou a adesão interfacial entre a matriz e o reforço inorgânico, a dispersão, e a distribuição do CC na matriz polimérica, explicitando sua importância como agente compatibilizante. Modelos matemáticos de Pukánszky e Nicolais-Narkis foram utilizados para demonstrar o grau de adesão da matriz com a carga, confirmando os resultados obtidos pelos ensaios.

Palavras-chave: Compósitos; polipropileno; resíduo de concha; adesão interfacial modelo Pukanszky-Nicolais Narkis.

ABSTRACT

New trends in the modification of properties of plastic materials have been observed due to the growing concern with the environment and the constant search for the use of particulate loads. These have mechanical properties that can improve the properties of polymers when reinforced with mineral fillers. In this work, the mechanical, morphological, thermal, flow properties and ash content of Polypropylene (PP) composites with 8% by mass of calcined shellfish (CC) were evaluated. To the composites, 2, 6 and 8% by mass of PE modified with maleic anhydride (PEAM) were added. Physical mixtures of PP and composites were performed using a single screw extruder, to verify the effect of PEAM on their properties. The fluidity of the samples (PP/CC) was altered, being reduced with the increase of the PEAM content. The impact strength of the composites was lower than that of the PP matrix, with the composite with 2% PEAM showing the best result among the others. The flexural modulus of the composites were higher than that of the PP, with an increase of 18% for the composite with 2% of PEAM, while the other mechanical properties of the composites were practically unchanged in relation to the matrix. From the thermogravimetric analysis, it was observed that the composite with the shell only calcined (PP/CC) was the one with the lowest residue content and the initial degradation temperature was lower than that of the PP, around 28%. The composite with 2% of PEAM showed the best thermal behavior among the other composites. Modification with PEAM resulted in composites with higher levels of inorganic residues and better properties than the composite with the shell only calcined. The content of CC particles present in the composites was determined by the ash content test, the dispersion, distribution and interfacial adhesion of the particles with the PP matrix were evaluated by scanning electron microscopy (SEM). When comparing the ash content of the samples obtained in this work, the composites with PEAM showed higher contents, especially the one with 6% PEAM. The morphology analysis showed that the particles were well dispersed and better adhered, particularly in the matrix with 10% of PEAM. It can be seen that the PEAM content improved the interfacial adhesion between the matrix and the inorganic reinforcement, the dispersion, and the distribution of CC in the polymer matrix, explaining its importance as a compatibilizing agent. Mathematical models of Pukanszky and Nicolais-Narkis were used to demonstrate the degree of adhesion of the matrix with the load, confirming the results obtained by the tests.

Keywords: Composites; polypropylene; shell residue; interfacial adhesion; Pukanszky-Nicolais Narkis models.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	13
2.	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	16
2.1.	Estuário do rio Paraíba	16
2.2.	Materiais compósitos	19
2.3.	Polipropileno	19
2.4.	Concha de molusco calcinada	21
2.5.	Compósitos de PP e tratamentos para obter adesão.....	25
2.6.	Modelo matemático de Pukánszky e Nicolais-Narkis	27
2.7.	Moldagem por extrusão em extrusora mono e dupla rosca.....	29
2.8.	Moldagem por injeção	31
2.9.	Ensaio mecânicos	34
2.10.	Ensaio mecânicos	35
2.11.	Ensaio de tração.....	36
2.12.	Ensaio de flexão.....	39
2.13.	Ensaio de impacto.....	40
2.14.	Análise termogravimétrica	42
3.	OBJETIVO GERAL	44
3.1.	Objetivo específico	44
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	45
4.1.	Preparação do pó do resíduo da concha	45
4.2.	Processamento dos compósitos de PP.....	45
4.2.1.	Extrusão.....	45
4.2.2.	Moldagem por injeção	46
4.2.3.	Moagem em moinho de facas.....	46
4.3.	Microscópio eletrônico de varredura (MEV)	46
4.4.	Medida do índice de fluidez	47
4.5.	Teor de carga	47
4.6.	Ensaio mecânico	48
4.7.	Ensaio mecânico de resistência à flexão	48
4.8.	Ensaio de resistência impacto.....	49
4.9.	Análise Termogravimétrica	50
4.10.	Modelos Pukánszky e Nicolais- Narkis	51

5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	53
5.1.	Teor de cinzas	53
5.2.	Medida do índice de fluidez	54
5.3.	Microscópio eletrônico de varredura	55
5.4.	Propriedades mecânicas sob tração.....	59
5.5.	Análise do modelo de Nicolais-Narkis e Pukánszky	62
5.6.	Resistência ao impacto.....	65
5.7.	Propriedade mecânica sob flexão	67
5.8.	Análise termogravimétrica	68
6.	CONCLUSÕES	71
	REFERÊNCIAS	73

1. INTRODUÇÃO

Um dos principais desafios na tecnologia que envolve os materiais compósitos é a obtenção de uma adequada interface reforço/matriz. Os métodos mais estudados são os que envolvem interação química através da adição de agentes de acoplamento, a modificação do reforço ou a modificação da matriz. Entre os agentes de acoplamento utilizados, estão os polímeros enxertados com anidrido maleico, pois as interações entre os grupos, anidrido dos agentes de acoplamento e as cargas, aumentam a adesão entre as fases, podendo melhorar as propriedades dos compósitos (WALLHEINKE et al, 1998).

Quando se adiciona cargas aos polímeros semicristalinos, todas as suas propriedades estão sujeitas a sofrerem modificação e dependem do tipo de carga adicionada, como também do tamanho das partículas da carga, da sua forma e rigidez, e da sua concentração na matriz polimérica. Além disso, a depender dos tipos de interações entre partículas, e delas com o polímero pode até ocorrer diminuição das propriedades mecânicas da matriz, sendo necessário o controle da carga adicionada (BARTCZAK1A, 1998).

Em se tratando de cargas inorgânicas, os resíduos das conchas de moluscos bivalves (mariscos, ostras, mexilhões, etc) são fontes ricas em carbonato de cálcio (BEZERRA et al, 2011). O carbonato de cálcio (CaCO_3) é um dos carbonatos mais abundantes na crosta terrestre. Ele pode ser encontrado na natureza em três formas cristalinas: calcita (mais estável), aragonita (metaestável) e vaterita, sendo esta última a forma mais rara (LEE, 1999). No entanto, o descarte de resíduo de conchas de mariscos no meio ambiente é um problema ambiental de destaque. Por exemplo, a pesca de mariscos, no município de Cabedelo (Paraíba, Brasil), é uma das atividades comerciais mais importantes da comunidade pesqueira deste município. Com o aumento do consumo de frutos do mar, houve também um aumento no descarte das conchas provenientes dos moluscos, e essas quando lançadas no meio ambiente, parte assoreiam as costas de rios, e outra grande parte é descartada inadequadamente nas áreas ribeirinhas. Portanto, o processo de beneficiamento, após a extração do molusco, gera elevada quantidade de conchas, cujo descarte, em volume considerável, provoca desequilíbrio ambiental.

. As conchas são ricas em Carbonato de Cálcio, e quando inseridas em matriz polimérica podem apresentar melhorias de propriedades mecânicas. Para lidar com as

limitações dos polímeros, por exemplo, baixa rigidez e baixa resistência, e para expandir suas aplicações em diferentes setores, cargas de partículas inorgânicas (SiO_2 , vidro, Al_2O_3 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e partículas de CaCO_3), são frequentemente adicionadas, que normalmente combinam as vantagens das fases constituintes dos compósitos. As cargas particuladas atuam modificando as propriedades físicas e mecânicas dos polímeros de várias maneiras.

A utilização do polipropileno oscila entre fatores positivos e negativos, sendo os positivos sua processabilidade, seu bom desempenho e seu baixo custo; e seus fatores negativos, sua elevada taxa de encolhimento (PENG et. al, 2007). A busca por melhorias nas propriedades mecânicas do PP tem sido realizada produzindo compósitos do mesmo com cargas inorgânicas advindas dessas conchas de mariscos. Por exemplo, compósitos de PP e bio-aragonite oriunda de concha de ostra da espécie *Mytilus Edilis Shell*, com 15% em massa, demonstraram um aumento na resistência ao impacto, uma melhor resistência a deformação, tração e alongamento na ruptura, além de um melhor comportamento de retardador de chama (YAO, 2013). Sendo assim, um método de exploração para a reciclagem do resíduo proveniente da concha de molusco, é a sua utilização como carga inorgânica, podendo levar a combinação de propriedades como força e tenacidade de matrizes poliméricas.

.

Muitos estudos têm sido realizados sobre as propriedades mecânicas desses polímeros preenchidos com partículas. A rigidez ou o módulo de Young podem ser facilmente melhorados pela adição de micro ou nano-partículas, uma vez que partículas inorgânicas rígidas geralmente têm uma rigidez muito maior do que as matrizes poliméricas (ZHU ZK et al, 1999; WANG M. et al, 1998). Porém, em se tratando da tecnologia que envolve os materiais compósitos, um dos principais desafios é a obtenção de uma adequada interface reforço/matriz. Os métodos mais estudados são os que envolvem interação química através da adição de agentes de acoplamento, por meio das modificações do reforço ou da matriz (DANUSSO et al, 1986). No entanto, a resistência depende fortemente da transferência de tensão entre as partículas e a matriz. Para partículas bem aderidas, a tensão pode ser efetivamente transferida para as partículas da matriz (HSUEH CH, 1987); isso melhora a resistência (YOUNG RJ, 1977; NAKAMURA Y, et al, 1992; REYNAUD E, et al, 2001). Quando as micropartículas

estão mal ligadas, as reduções da resistência ocorrem pela adição das mesmas (DEKKERS et al, 1983; LIANG JZ et al, 1997).

Os estudos sobre compósitos de termoplásticos preenchidos com partículas rígidas, em sua maioria, relataram diminuição de suas tenacidades à fratura em comparação com os polímeros puros (LEVITA G. et al, 1989; KENDALL K, 1978). Existem, no entanto, vários estudos mostram aumento de tenacidade com a introdução de partículas rígidas em polipropileno (BAKER RA. Et al, 1987) e polietileno (FU Q. et al, 1992; BARTCZAK Z. et al, 1999). A resistência ao impacto aprimorada foi relatada para polietileno preenchido com partículas de carbonato de cálcio por Fu e Wang (FU Q. et al, 1992; WANG M. et al, 1998) e Bartczak et al. (BARTCZAK Z. et al, 1999).

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. Estuário do rio Paraíba

O estuário do Rio Paraíba está localizado, na região Nordeste do Brasil e a sua porção inferior é parte do litoral do município de Cabedelo-PB, ao norte do Estado da Paraíba. Possui uma área aproximada de 345 km², água salina e a vegetação de mangue, desde a desembocadura do rio, até a cidade de Bayeux, numa distância aproximada de 24 km (ATLAS GEOGRÁFICO DO ESTADO DA PARAÍBA, 1985).

Caracteriza-se por apresentar planícies arenosas, com solos indiscriminados de mangue e baixos planaltos costeiros no seu entorno. O clima da região é tropical-úmido com chuvas de março a agosto. Merece destaque a vegetação típica de praia, a mata de restinga, o mangue e a vegetação florestal das encostas orientais do baixo planalto costeiro. Esta formação arbórea constitui pequena porção restante da Mata Atlântica (SUDENE, 1969). Com a diminuição do regime de maré são emersos bancos de sedimento gerados pela dinâmica de transporte e sedimentação do próprio rio, distribuídos em diferentes locais ao longo do estuário. Nesses bancos de areia se encontram os mariscos que ficam com a descida da maré.

O estuário do Rio Paraíba por se localizar em uma área urbana em crescente expansão têm sofrido grandes mudanças e degradação da costa, que lhe afeta, sendo uma problemática ambiental. No estuário, muitas áreas de manguezais têm sido destruídas para a exploração de calcário, e outras foram modificadas para construir loteamentos como ocorre na parte leste da Ilha da Restinga. Somando a isso, a exploração de nutrientes e os sedimentos ocasionados pelo despejo de águas domésticas e industriais e também, a construção de viveiros de camarão nas margens e os processos de aterramento de áreas de inundação natural trazem sérios problemas ao seu ecossistema, desequilibrando os processos naturais do ambiente (BEZERRA et al, 2011).

A pesca artesanal de mariscos constitui uma atividade de fundamental importância para a redução da pobreza e fornecimento de alimento, além da geração de renda para comunidades costeiras. No entanto, esta atividade gera impactos ao meio ambiente devido ao acúmulo dos resíduos das conchas com a retirada do molusco de

seu interior. O processo de beneficiamento gera um excesso desses resíduos, conforme mostra a Figura 1, em região próxima às margens do Rio Paraíba-PB.

Figura 1 - Resíduos de conchas descartados próximos às margens do Rio Paraíba-PB.



Fonte: Dados da Pesquisa.

Na costa paraibana predomina especificamente moluscos das espécies *Anomalocardia brasiliiana*, *Anomalocardia flexuosa* e *Tivela mactroides*. As conchas desses moluscos bivalves, possuem predominantemente o carbonato de cálcio, além de proteínas, monossacarídeos em quantidades menores (BEZERRA et al, 2011). Uma possível diminuição dos bancos naturais desses mariscos explorados, deve-se ao aumento do esforço utilizado para a captura dos mesmos, intensificado pelos processos de poluição das águas do estuário. Como também citado, os processos de erosão e sedimentação, que estão dizimando os mariscos locais.

2.1.2 Marisqueiras e extração dos mariscos

A exploração de recursos marinhos é uma atividade rotineira das comunidades litorâneas da Paraíba, praticada em nível de subsistência e constitui uma expressiva fonte de renda para as comunidades tradicionais da zona costeira. Dentre esses recursos explorados, estão os mariscos que habitam os sedimentos de planícies de maré adjacentes a manguezais.

Pela sua abundância nos bancos aluviais do Rio Paraíba, o marisco bivalve – espécie comprimida lateralmente e o corpo mole protegido por uma concha rígida constituída por duas valvas - é um importante recurso explorado, com métodos rudimentares de extração. Assim existe uma carência de formas de extrair, que garantam o uso sustentável deste recurso (ARAÚJO, 1980). No estuário do Rio Paraíba são extraídas toneladas de mariscos com fins comerciais. Isto é um indicador da abundância deste recurso na região, mostrando a importância na economia local das comunidades ribeirinhas. Esta informação foi obtida por meio de conversas com a comunidade de

marisqueiras da comunidade do Renascer III no Município de Cabedelo-PB, e entrevistas com os catadores de marisco mais antigos na região. Pode-se constatar que na década dos anos 80, no início das atividades de mariscagem, a coleta era realizada por mergulho e que tais bancos de sedimento (croas) hoje explorados no leito do rio, não existiam.

A coleta de mariscos é uma atividade realizada manualmente por marisqueiros de comunidades ribeirinhas e representa o sustento dessa população. Em Cabedelo, na comunidade do Renascer, existe desde 2004 uma Associação de Marisqueiros, onde diariamente cada um dos noventa trabalhadores retiram do estuário do Rio Paraíba, cerca de 50 kg de mariscos. Desse total retirado por cada marisqueira, após todo processo de lavagem, fervura e extração só se aproveitam 3,5 kg de carne desse molusco bivalve, separadas e comercializadas na Orla de João Pessoa. Portanto, sendo o restante do peso do marisco referente ao resíduo das conchas.

Em entrevista com morador e marisqueiro responsável pela Associação de Marisqueiros do Renascer, senhor José (mais conhecido como Zé), identificou-se que há vários projetos que visam aproveitar o resíduo da concha, devido à presença de CaCO_3 , em excesso. Por exemplo, fabricação de tijolos do tipo cobogó, ou até mesmo por utilização de britador, para transformar todas as conchas em pó, e assim facilitar o armazenamento e encaminhamento do material para os devidos fins. Porém, conforme o responsável pela Associação de Marisqueiros, não existem incentivos financeiros por parte do governo e nem dos pesquisadores que o procuram para saber a respeito das conchas, dificultando então o escoamento das mesmas.

2.2. Materiais compósitos

Nas últimas duas décadas, houve um aumento explosivo na demanda por materiais compósitos, e hoje temos combinação única de propriedades para os materiais disponíveis. As propriedades elétricas investigadas em polímeros com comportamentos condutores e isolantes, e propriedades mecânicas atraentes, trouxeram um novo conjunto de oportunidades para desenvolver uma ampla gama de compósitos poliméricos baseados em diversas aplicações. Além disso, as vantagens de processamento dos polímeros são atraentes para as inovações na área dos compósitos (AVILA et al, 2003).

Os compósitos atuam com princípio da ação combinada através de um material com duas ou mais fases cujas propriedades sejam uma combinação benéfica (sinergia) das propriedades das duas ou mais fases que o constituem. Essas fases são denominadas fase matriz e fase dispersa, onde a fase matriz (fase contínua) pode ser constituída de polímero, cerâmica ou metal; e a fase dispersa formada por inúmeras possibilidades entre polímeros, cerâmicas, metais, minerais, materiais orgânicos naturais, aditivos inorgânicos, entre outros (SHAW et al, 2010).

As propriedades do compósito dependem das propriedades individuais da fase matriz e da fase dispersa, além também da natureza da interface “fase matriz - fase dispersa”, e da geometria da fase dispersa. Ao falar que as propriedades dependem da “geometria” da fase dispersa, implica haver relação com a concentração, tamanho, forma, distribuição e orientação das cargas empregadas. Por exemplo, as partículas com dimensões aproximadamente iguais nas três dimensões, as fibras (materiais finos e alongados, como filamentos, que podem ser contínuos ou cortados), cargas nanométricas e até partículas grandes maiores que 1 μ m (MAYER et al, 1998).

2.3. Polipropileno

O polipropileno (PP) é um termoplástico versátil, semi-cristalino, pertencente ao grupo das poleolefinas. Ele é sintetizado pela polimerização de propileno, um monômero derivado de produtos petrolíferos. Apresentam boas propriedades de flexão, e resistência ao impacto, conhecidos por seu “efeito dobradiça” capaz de resistir a

dobras no material. Em geral apresenta um equilíbrio de boas propriedades químicas, térmicas e elétricas e uma baixa densidade (HARPER,2003).

Muitos são os fatores que podem alterar as propriedades do PP, entre elas o grau de cristalinidade, a tenacidade e a massa molar. Possui um grau de cristalinidade parcial ou exibe comportamento totalmente amorfo, e pode ser conformado mecanicamente por repetidas vezes, desde que seja aquecido. Essa combinação de propriedades permite que o PP seja orientado durante o processamento através de estiramento, podendo ser transformado em fibras, artigos moldados por injeção ou por extrusão. Sua temperatura de transição vítrea está em torno de $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, com densidade igual a $0,902\text{ g/cm}^3$ (BRASKEN, 2018). Suas propriedades físicas, mecânicas e de fluxo são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Propriedades típicas do Polipropileno extrudado.

Propriedades	Norma (ASTM)	Unidade (SI)	Valor
Índice de Fluidez	D1238	g/10min	2,1
Densidade	D792-10	g/cm ³	0,905
Módulo de Flexão	D790-10	MPa	1500
Resistência a tração	D638	MPa	34
Dureza Rockwell	D785	Escala R	103
Opacidade	D1003	%	36
Resistencia ao Impacto; Izod (23°C)	D256-10	J/m	50

Fonte: (BRASKEN, 2018).

Como a temperatura de processamento do PP é na faixa de $200 - 220\text{ }^{\circ}\text{C}$, isso o torna indicado para tanques de produtos químicos; conexões e válvulas; aparelhos ortopédicos e brinquedos (HARADA, 2004). As aplicações indicadas são de utilidades domésticas; tampas com lacre ou *flip-top*, tampas injetadas para uso geral. E a questão do seu baixo custo aliado à sua versatilidade são aspectos importantes que propiciam o interesse por desenvolvimento de pesquisas com este material (FERNANDES, 2007).

Diversos fatores estruturais e de processamento possuem influências importantes sobre o comportamento mecânico dos materiais poliméricos. Como por exemplo, massa molecular, grau de cristalinidade, pré-deformação (estiramento) e

tratamentos térmicos (CALLISTER,2002). No caso do PP, a sua baixa resistência à exposição solar é uma grande desvantagem , onde ocorre o aparecimento de manchas e perda de propriedades do material, sendo necessária uma aditivação com estabilizante e antioxidante ultravioleta para reduzir esse tipo de degradação (HARPER,2003).

2.4. Concha de molusco calcinada

Estudos detalhados das propriedades da concha de moluscos são necessários para entender seu papel específico na adaptação desses em diferentes ambientes. De fato a função da concha é a proteção na maioria dos moluscos independentemente do seu modo de vida. Esta função é mais importante para as formas litorâneas, particularmente moluscos sedentários, de baixa mobilidade e que não podem ativamente evitar condições desfavoráveis e estão mais expostos a fatores abióticos durante sua vida (SUZUKI, 2013).

Sob condições secas, a casca é fechada, impedindo a secagem ou o congelamento de tecidos, evitando o impacto das marés, água doce ou a contaminação. Para muitos gastrópodes e bivalves, a concha é um cofre de proteção contra predadores. A eficiência de proteção pode ser devido à sua espessura. E também pode desempenhar uma importante função no movimento dos moluscos (NAUMOV,1985).

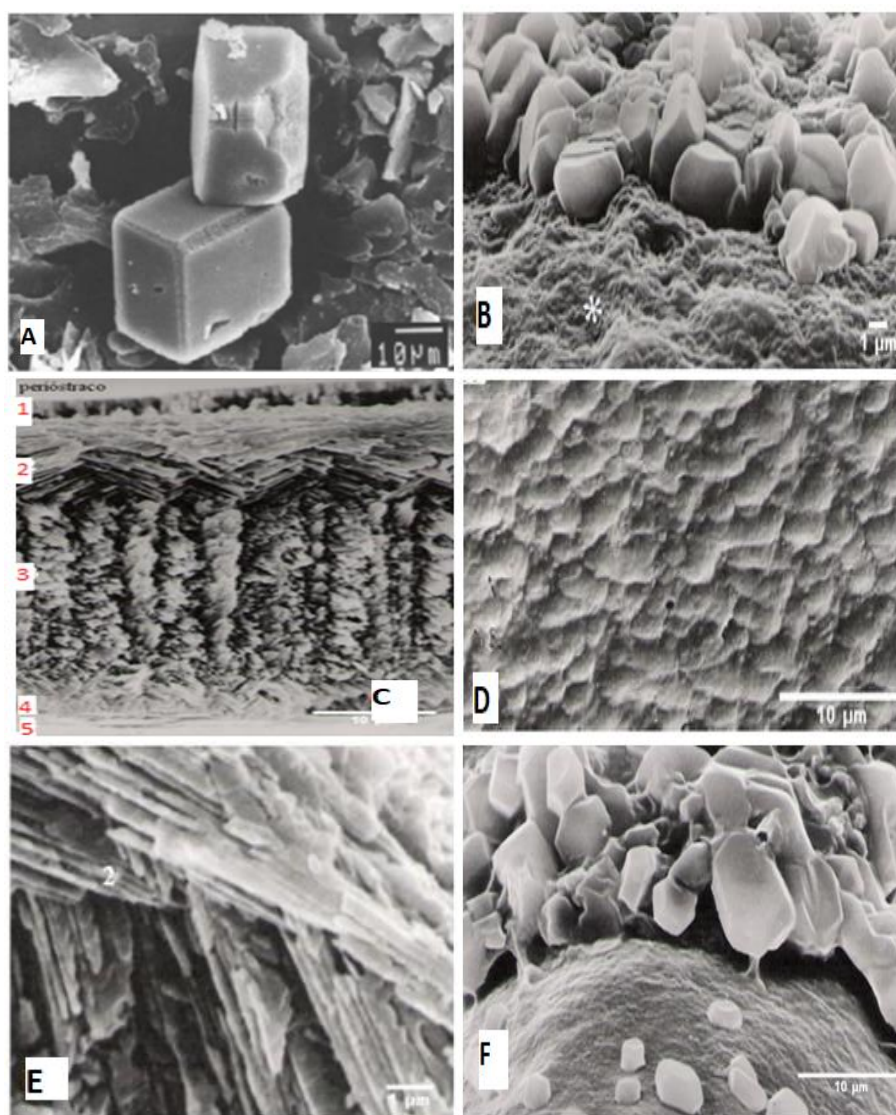
Nos moluscos do litoral, a superfície externa da concha geralmente reflete o padrão de seu habitat. A concha desses moluscos bivalves, vivendo em águas não poluídas se apresenta limpa, lisa e brilhante (Figura 2). E essa espécie tem um perióstraco intacto, e possui uma camada de partículas de ferro que o cobrem (MILOSLAVSKAYA,1953). Além disso, esse autor sugere que esse tipo de concha tem um perióstraco em flocos rugosos, às vezes degradado na medida da idade da concha, podendo também ser identificados anéis na sua superfície, oriundos de um impacto mecânico de partículas de areia durante tempestades ou período de maré.

Figura 2 - Concha de molusco "*in natura*".



A carne dos moluscos é valorizada na dieta humana devido a seu sabor, textura e nutrientes. Já a concha de molusco causa problemas ambientais, pois é difícil descartar de maneira correta, transformando-se em resíduos, levando ao desgaste ambiental devido ao odor desagradável, assoreamento de rios, encostas, e desagradável aparência. A concha contém cerca de 95% de carbonato de cálcio (BEZERRA et al, 2011). A estrutura cristalina da concha pode ser calcita (Figura 3a) ou aragonita (Figura 3b) e além dessa estrutura contém também 5% de materiais orgânicos, como glicoproteínas, polissacarídeos, glicosaminoglicanos, quitina e outras proteínas. A maioria dos materiais orgânicos é intercristalina, e, em menor grau, intracristalino (Figura 3b) (De Paula, S.M., Silveira, M.,2003; Bielefeld et al.,1992).

Figura 3 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV):a) amostra de Calcita; b) Cristais poliedricos de Aragonita na matriz orgânica e Cristais romboedros de Calcita em contato com matriz orgânica c) Secção transversal da concha; d) Camada nacarada e) MEV da secção.



Fonte: Adaptado de De Paula, S. M. (2006) com a prévia permissão.

O mais comum entre as várias estruturas de concha conhecidas na família de moluscos é a composta por três camadas de complexa arquitetura lamelar-cruzada. Às três camadas são orientadas perpendicularmente umas as outras. Enquanto a camada básica é um feixe retangular, sendo esses feixes agrupados em feixes maiores, embalados em estruturas ainda maiores. A matriz orgânica, formada por proteínas e sais minerais, desempenha um papel importante na estrutura hierárquica das conchas, uma vez que promove a transferência de carga entre as camadas adjacentes de aragonite (LIANG, 2008).

Embora o mineral seja um material muito frágil, o nácar ou madrepérola (Figura 3d), que consiste em um compósito lamelar de aragonita comprimida (CaCO_3) com a matriz orgânica, apresenta uma ampla distribuição de orientações angulares, e

pode sustentar inelásticas deformações com valores de tenacidade bem maiores do que a do mineral sozinho. O que resulta nessa alta tenacidade é uma grande zona de processo de trincas induzidas pelo deslizamento de interfaces (KAMAT, 2000).

As conchas então são formadas por nácar, uma mistura orgânica na forma de folhas finas (Figura 3c), descrita como segue: (1) uma camada proteica mais externa chamada perióstraco, frequentemente colorida; (2 e 3) uma capa intermédia de calcita ou aragonita (camada prismática mediana, com células impregnadas de cristais de carbonato de cálcio); (4) e por último uma camada de carbonato de cálcio (CaCO_3) cristalizado; (5) mais internamente, uma camada nacarada também calcária, geralmente, mais lisa e brilhante. As células da borda do manto secretam a camada prismática, enquanto as células da superfície produzem a camada nacarada. Isso faz com que a concha cresça simultaneamente em diâmetro e espessura (MANN, S.,2001; SILVIA, M. et al.,2004). O nácar é secretado por células ectodérmicas do manto de certas espécies de moluscos. O nácar está entre os biomateriais mineralizados mais estudados (MANN, S.,2001). Muitos autores o consideram como o modelo de referência para compreender em escalas micro e nano como os moluscos controlam a deposição regular de cristais de carbonato de cálcio (Figura 3b). Além disso, o nácar é a camada interna calcificada existente em vários moluscos (CHECA A.G. et al., 2009a).

Os cristais individuais de cada camada diferem na sua forma e orientação. A camada nacarada madura consiste na sobreposição de placas aragoníticas, com espessura comprimidas em cerca de 0,5 μm , incorporado em uma fina matriz orgânica periférica (NUDELMAN F. et al., 2008; WEISS, 2010). Os prismas que quase sempre estão associados ao nácar, são compostos de calcíticos ou aragoníticos semelhantes às estruturas de agulhas de vários comprimentos (Figura 3e) e diâmetros que sempre constituem a camada externa calcificada das conchas, e crescem para dentro pelo acréscimo de unidades de cristal no interior da superfície do perióstio (MARIN F. et al., 2007). Os prismas individuais são empilhados juntos em uma camada orgânica insolúvel e hidrofóbica, que forma uma estrutura em forma de favo de mel. Eles também incluem uma leve fração orgânica intracristalina (ROUSSEAU M. et al.,2005). O nácar deposita-se de forma contínua na superfície interna da concha, e essa capa nacarada é também conhecida como madrepérola (Figura 3f). Estes processos proporcionam ao molusco, um mecanismo de defesa contra organismos parasitas (Gilbert P.U. et al, 2008).

2.5. Compósitos de PP e tratamentos para obter adesão

As propriedades mecânicas gerais do PP são fortemente influenciadas pelos parâmetros adotados e o processamento desse polímero. Consequentemente, o conhecimento das relações entre a morfologia e as propriedades mecânicas dos polímeros permite aos fabricantes, produzir materiais com certas características específicas alterando seu comportamento através da introdução de cargas e agentes de acoplamento. Logo, as propriedades mecânicas desses compósitos dependem de vários fatores, incluindo a massa molecular e sua distribuição e a composição morfológica da mistura ou do compósito. Os métodos de processamento e parâmetros são também importantes para as propriedades mecânicas dos produtos (PLAN, 1998).

Termoplásticos, como polipropileno (PP), são usados em grandes volumes de aplicações. Atualmente, a maioria dos enchimentos usados em termoplásticos são materiais inorgânicos tais como esferas de vidro, carbonato de cálcio, talco, caulim e vários silicatos. No entanto, um dos principais problemas desses materiais é a não uniformidade e fraca dispersão desses materiais nas matrizes poliméricas de baixa polaridade. No entanto, atualmente, pesquisadores estão tentando combinar esses enchimentos inorgânicos com agentes de acoplamentos (PLUTA, 2001). Portanto, as cargas minerais oriundas de resíduos, sendo amplamente disponíveis, tornaram-se uma alternativa promissora para a fabricação de compósitos devido a ambas as preocupações ambientais e problemas de descarte de resíduos.

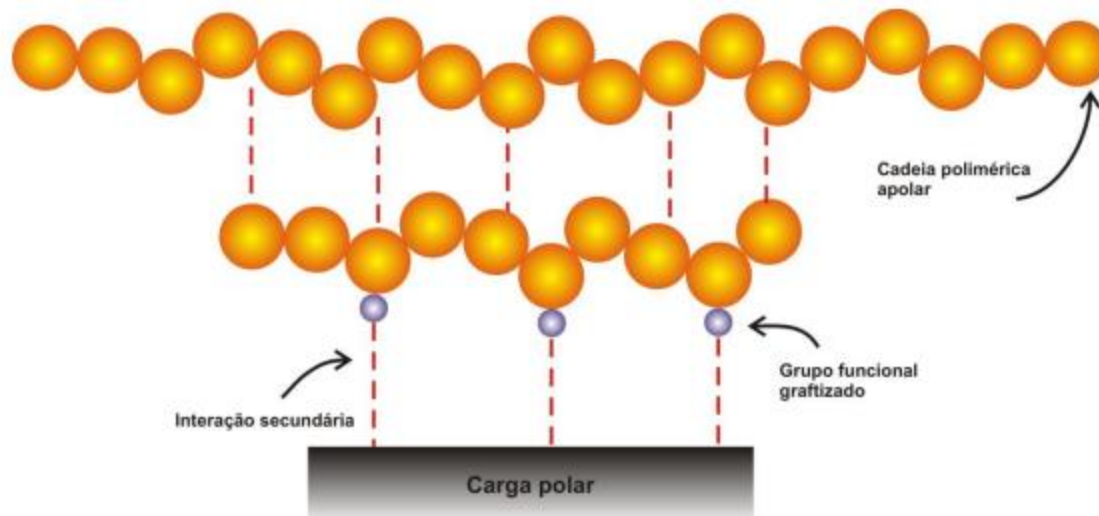
As interações entre as cargas minerais e os polímeros são dificultadas pelo fato de que as cargas minerais apresentam superfícies polares juntamente a elevados valores de áreas de superfície específica, ao passo que os polímeros a base de poliolefinas geralmente apresentam superfícies apolares. Essa incompatibilidade faz com que a carga mineral tenha dificuldades em ser “molhada” pelo polímero, comprometendo, assim, a sua adequada dispersão. Para compatibilizar essas diferenças polares, são utilizados produtos químicos em tratamentos de superfícies 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 a mesma é tratada superficialmente por agentes compatibilizantes, melhorando a “molhabilidade” e a dispersão da carga no polímero (AWAD et al, 2003).

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 anidrido maleico, silanos e ácidos graxos. As características físicas e químicas do resultado 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 (PAUL et al, 2008).

A partícula de carga mineral costuma ter a sua força de tensão superficial muito superior à força de tensão superficial do polímero. Se esta partícula fosse adicionada ao polímero sem ter sido tratada superficialmente, ela tenderia a se aglomerar e a não se dispersar porque a força de interação partícula-partícula seria maior que a força de interação partícula-polímero (BIGG, 2004). Com o tratamento superficial 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 polimérica (GUILLET, 2003). Dependendo do agente de tratamento empregado (por exemplo, ácidos graxos), a partícula é apenas dispersa na matriz do polímero sem haver forte interação entre ela e o polímero. Em outras situações o agente que promove a dispersão também favorece, por algum meio, forte interação partícula-polímero, como no caso do silano (GUILLET, 2003).

A presença de compatibilizantes como Anidrido Maleico na interface entre os componentes do compósito é a chave para sua eficácia muitas vezes, pois sua função é reduzir a tensão e aumentar a adesão interfacial entre as fases, possibilitando uma melhor dispersão de cargas nos polímeros, causando maior distribuição de fase, reduzindo tamanho de aglomerados, entre outros (WALLHEINKE et al, 1998). Isto porque, dependendo do monômero adicionado, ocorre uma alteração na polaridade da cadeia polimérica em alguns sítios, permitindo a interação, ou reação, de polímeros apolares, como polipropileno e polietileno, com materiais polares tais como metais, fibra de vidro ou outros polímeros (HAMIELEC; GLOOR; ZHU, 1991), um esquema de funcionamento da interação induzida pelos agentes compatibilizantes é apresentado na Figura 4.

Figura 4 - Esquema simplificado de funcionamento de um agente compatibilizante.



Fonte: (HAMIELEC; GLOOR; ZHU, 1991).

2.6. Modelo matemático de Pukánszky e Nicolais-Narkis

Compósitos são uma combinação de materiais que atuam como matriz ou reforço, gerando um novo material com excelentes propriedades mecânicas e baixo peso. É importante enfatizar que as matrizes e os reforços devem ser quimicamente compatíveis e suas propriedades mecânicas devem ser complementares, pois assim as características finais do compósito vão ser uma combinação dos constituintes.

Ao considerar aplicações estruturais para compósitos poliméricos, é importante considerar a capacidade de carga do componente disperso, que depende tanto das características das partículas quanto da adesão interfacial. Quando os compósitos preenchidos com partículas falham, e se um agente de acoplamento não foi adicionado entre os componentes, o primeiro passo é muito frequentemente o descolamento interfacial.

Para avaliar a adesão entre dois materiais existem diversas abordagens, entre elas medição de ângulo de contato, discutido por Packham (PACKHAM, 2003). Mecanismos básicos em uma superfície de polímero responsáveis pela adesão ao nível molecular também foram sugeridos por Creton et al. (CRETON et al, 2001). Outro método é a determinação direta da força de adesão entre uma única partícula e a matriz abordada por autores como Harding e Berg (HARDING, BERG, 1997). Esses e outros testes fornecem a força de adesão na interface da matriz/carga.

Pukánszky (PUKANSZKY, 1993) propôs um modelo para determinar um parâmetro “B” que expressa a capacidade do reforço em suportar carga (esforço) em compósitos particulados.

As propriedades substanciais dos nanocompósitos poliméricos particularmente as propriedades mecânicas são atribuídas a forte adesão interfacial entre a matriz polimérica e as nanopartículas, havendo transferência adequada da tensão aplicada à matriz contínua para o reforço. Assim, uma boa adesão entre polímeros e nanopartículas desempenha um papel significativo nas propriedades finais dos compósitos poliméricos (PUKANSZKY et al, 1988).

Nos últimos anos, as investigações teóricas têm dado uma grande quantidade de informações sobre o tema adesão interfacial, que possibilitam a obtenção de propriedades prévias dos compósitos poliméricos estudados.

Pukanszky (PUKANSZKY, 1993) desenvolveu um modelo simples correlacionando a resistência ao escoamento de compósitos poliméricos às propriedades interfaciais. Este modelo foi efetivamente aplicado para compósitos poliméricos contendo diferentes cargas como argila, nanotubos de carbono, entre outros (CHO JW et al, 2001; WANG Z et al, 1996; ZHANG YH et al, 2004). O parâmetro de interface (*B*) no modelo de Pukanszky mostra a capacidade de transferência de tensão da matriz para o reforço em função da área de superfície específica e densidade de enchimento, espessura e resistência de interfase (TJONG SC, 2006). “*B*” pode ser calculado diretamente ajustando o limite de elasticidade dos compósitos à fração de volume de enchimento. A estimativa simples da adesão interfacial pelo modelo de Pukanszky causou a extensa aplicação deste modelo nos estudos recentes. Além disso, os valores de “*B*” de diferentes amostras podem ser comparados entre si para determinar o nível de adesão interfacial, sendo então de grande importância a aplicação desse modelo ao estudar as propriedades mecânicas dos compósitos poliméricos (PUKANSZKY, 1993; PUKANSZKY B, 1995).

Neste trabalho, os resultados a partir do modelo de Pukanszky para os compósitos de PP reforçados com partículas do resíduo da concha são comparados aos obtidos por meio do modelo de Nicolais-Narkis para resistência ao escoamento.

A previsão do valor da tensão de escoamento, denominada por (σ_y) é mais complicada devido ao nível de deformação atingido pelo material quando ocorre a fluência. No entanto, a tensão de escoamento depende mais da adesão interfacial do que o módulo de Young. Portanto, a tensão de escoamento é uma excelente propriedade

para se correlacionar com as interações interfaciais em sistemas poliméricos heterogêneos (PUKANSZKY, 1993).

Os compósitos poliméricos reforçados com silicato em camadas (nanoargila), partículas esféricas como sílica (SiO_2), titânio (TiO_2), alumina (Al_2O_3) e carbonato de cálcio (CaCO_3) têm sido muito estudados na literatura, devido às características mais aprimoradas, como propriedades mecânicas, térmicas e físicas, evitando as deficiências típicas de fragilização, perda de transparência e leveza (GIANNELIS EP, 1996; KOJIMA Y et al, 1993; TYAN HL, 1999). As propriedades mecânicas são atribuídas à forte adesão da interface entre a matriz polimérica e as nanopartículas, que transfere a tensão aplicada da matriz contínua para o enchimento. Assim, uma boa adesão entre polímero e partículas desempenha um papel significativo nas propriedades finais de compósitos poliméricos.

Um modelo para quando a carga e o polímero têm nenhuma adesão interfacial, verificado por meio da resistência ao escoamento de compósitos poliméricos foi sugerido por Nicolais e Narkis (NICOLAIS L, NARKIS M, 1971; NICOLAIS L, NICODEMO L, 1971). Esse modelo considera que as partículas não podem suportar o esforço aplicado, sendo o mesmo transportado apenas pela matriz polimérica.

2.7. Moldagem por extrusão em extrusora mono e dupla rosca

Extrusão é uma importante técnica de processamento para a fabricação de produtos poliméricos. Atualmente, devido ao contínuo desenvolvimento e maior desempenho dos materiais compósitos, extrusoras do tipo mono rosca geralmente processam não só homopolímeros puros, como também materiais compósitos dos mais diversos. Elas devem fundir, misturar e bombear esses materiais mais complexos, como polímeros com um número de aditivos específicos, que variam conforme a aplicação desejada, gerando misturas de polímeros ou compósitos altamente preenchidos (SUETSUGU, 1994).

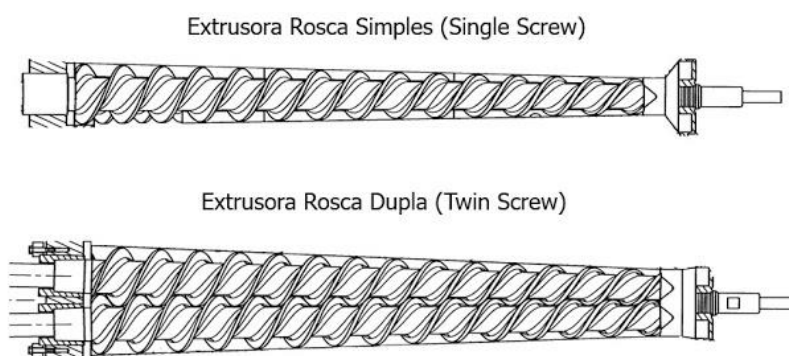
Dentre todos os componentes de uma extrusora, a rosca é um dos mais importantes pelo fato de transportar, fundir ou amolecer, homogeneizar e plastificar o polímero. Ela possui três zonas, denominadas, zona de alimentação (no início), zona de compressão (no meio), e zona de controle de vazão (no fim da rosca), onde se têm diferentes profundidades de filetes, assim como diferentes taxas de cisalhamento. Quando a extrusora é do tipo mono rosca ela gera cerca de 80% da energia térmica e mecânica necessária para transformar os polímeros,

já sistemas de dupla rosca normalmente geram menor cisalhamento. A rosca deve ser projetada de tal maneira que sua geometria promova máxima eficiência, vazão constante, plastificação e homogeneização adequadas, sem danos ao polímero (WILCZYNSKI et al, 2003).

A extrusora do tipo mono rosca (Figura 5) é mais utilizada pelas indústrias, pois gera produtos homogêneos, de baixo custo, e com a qualidade desejada, na maioria das vezes. Quando se faz necessário pelo fato dos parâmetros desejados não se conseguir obter com o tipo mono rosca, pode-se substituir a extrusora por outra, com o sistema dupla rosca. Vale salientar que a geometria de uma rosca é projetada em função das variáveis de um processamento, exemplo: tipo de polímero, produtividade e produto, entre outras. Veremos na Tabela 2, os parâmetros da rosca para a extrusão do polipropileno, utilizado como matriz polimérica no presente trabalho.

O sistema de extrusão com dupla rosca é um sistema com grande área de transferência de calor e baixa razão de compressão (trabalham semicheias na zona de alimentação), além de possuírem vários estágios, onde em cada um dos estágios da dupla rosca, projeta-se a dimensão da profundidade h do canal e largura b do passo, para atender aos requisitos de mistura e compressão, sem ocorrer demasiado cisalhamento (MANRICH, 2005).

Figura 5 - Barril extrusor com sistema mono rosca e sistema dupla rosca.



Fonte: Adaptado de Harper, 2003.

Sabe-se que a morfologia de uma mistura de dois polímeros imiscíveis, ou o grau de dispersão de aglomerados sólidos, determina o desempenho do compósito final quando em condições de serviço. Correlacionar as propriedades físicas do sistema polimérico a ser processado e as condições de processamento (tipo de rosca, geometria,

velocidade da rosca e perfil de temperatura do barril) com o desenvolvimento da morfologia, ou com os níveis de dispersão de sólidos na matriz, são determinações importantes. Por exemplo, durante a fusão entre os componentes de uma blenda polimérica a escala de segregação é reduzida por várias ordens de magnitude dentro do barril onde a rosca se encontra. Uma sequência complexa dessa redução se reproduz oscilando entre cisalhamentos fortes e fracos (LINDT et al, 2002).

Uma otimização na produtividade do PP se dá com roscas características para a extrusora mono rosca, conforme Tabela 2. Essa adequação do tipo de rosca ocorre pois no estado sólido, o grupo metil CH presente no PP, gera maior rigidez na sua cadeia. Além disso, o PP funde a 165 °C, sendo mais pseudoplástico em comparação aos polietilenos, por exemplo, sendo mais cristalino e encolhendo bastante durante o resfriamento.

Tabela 2 - Parâmetros da rosca utilizada para extrusão do Polipropileno (PP) usando extrusora mono rosca.

Rosca para PP	Zona de Alimentação	1ª Zona de compressão	2ª Zona de compressão	Zona de dosagem	Produção estimada	Velocidade da Rosca
Comprimento D	3 D h (mm)	8 D h (mm)	1 D h (mm)	12 D h (mm)	kg/h	(rpm)
45	8,4	8,4 a 6,3	6,3 a 2,2	2,2	27	120
60	10	10 a 7,6	7,6 a 2,3	2,3	54	120
90	12,7	12,7 a 7,6	7,6 a 3	3	130	100
120	14	14 a 10	10 a 3,3	3,3	280	100

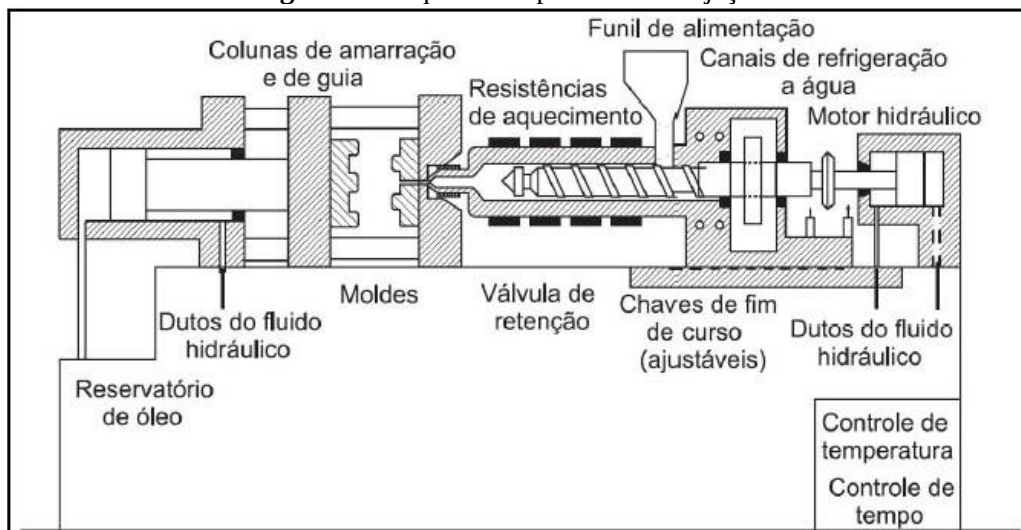
Fonte: (MANRICH, 2005).

2.8. Moldagem por injeção

Outra forma de moldar os polímeros é através do processo conhecido como moldagem por injeção, que utiliza uma máquina chamada injetora. As máquinas injetoras (Figura 6) geralmente dispõem de uma câmara cilíndrica aquecida, dotada de uma rosca, que funciona como plastificador e homogeneizador do polímero (como na moldagem por extrusão) antes que seja injetado sob pressão para dentro da cavidade do molde. É um processo versátil que pode produzir peças tão pequenas como, por exemplo, de 1 grama e tão grande quanto 150 kg. Ela permite produção em massa e de

alta precisão. E é responsável por um terço do total consumido em transformação de resinas termoplásticas (MANO e MENDES, 2004)

Figura 6 - Esquema do processo de injeção.



Fonte: (<http://www.engeplas.com.br/solucoes/moldagem.asp> em 28/07/18)

O processo ocorre quando o polímero fundido é injetado sob pressão em uma cavidade, sofrendo em seguida resfriamento e posterior solidificação, adquirindo a geometria da cavidade do molde, que podem ser bem precisas e de elevada taxa de reprodutibilidade.

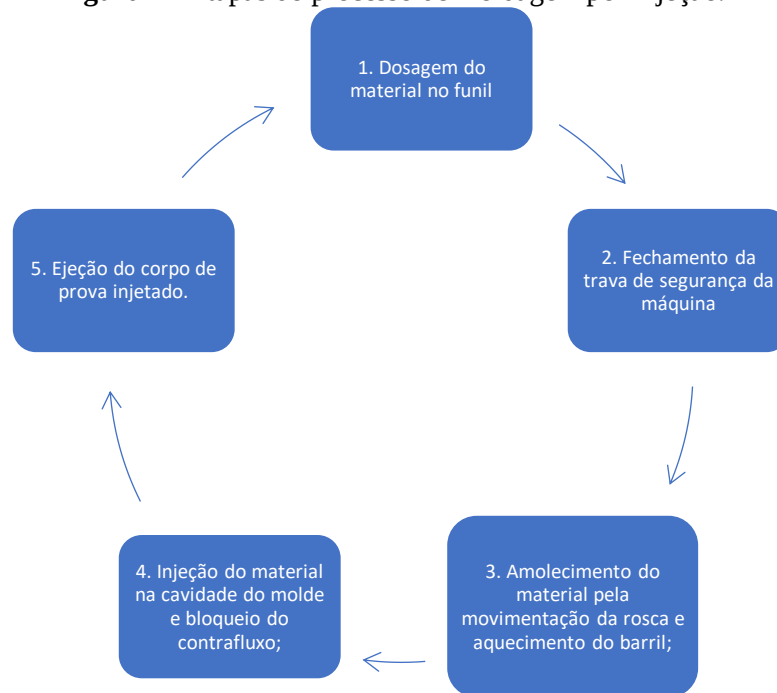
Vale salientar que a necessidade da pressão de injeção se dá pelo fato da alta viscosidade dos polímeros termoplásticos, tornando-os inadequados para preenchimento do molde apenas por gravidade.

Os principais componentes de uma injetora são: a rosca recíproca, que atua como rosca de mistura e homogeneização, e atua como pistão com alto cisalhamento; o barril em que a rosca está no seu interior; as mantas elétricas responsáveis por aquecer o barril e também transmitir o calor ao polímero; e o molde que é a peça mais cara e complexa da injetora, serve para dar forma ao polímero, assim como resfriar e ejetar a peça acabada, sendo sob alta pressão e velocidade controlada (TADMOR, 2006).

As etapas principais de uma moldagem (Figura 7) por injeção consistem no fechamento do molde realizado através da movimentação hidráulica ou elétrica das placas da máquina injetora. Logo ocorre a dosagem onde acontece o amolecimento do material plástico (obtido por meio do movimento de rotação da rosca e aquecimento do barril por resistências elétricas) que será injetado na quantidade adequada para cada

produto. Após isso ocorre o preenchimento que consiste na injeção de materiais nas cavidades do molde, através do movimento da rosca de avanço linear, e o bloqueio do contrafluxo pela ação do anel de bloqueio. Acontece de forma muito rápida com a finalidade de evitar que haja congelamento da frente de fluxo da matéria prima, antes amolecida no processo de dosagem, pois esse congelamento precoce impede que o preenchimento se complete (ROSATO, 1998).

Figura 7 - Etapas do processo de moldagem por injeção.



Fonte: Própria.

Os principais parâmetros nesta etapa são pressão de injeção, velocidade de injeção, dosagem do material, temperatura do polímero fundido, e sua respectiva homogeneidade, pressão de comutação, pressão de recalque e tempo de recalque, assim como temperatura de resfriamento, que serão explicados posteriormente. O recalque ocorre porque durante o preenchimento das cavidades a quantidade de material é ligeiramente maior do que o volume final do produto e esse excesso ocasiona o aumento da pressão interna das cavidades, e essa pressão de recalque vem para compensar a contração da peça moldada durante seu resfriamento. Esta etapa tem o objetivo de tornar o preenchimento homogêneo, reduzindo a possibilidade de defeitos de moldagem conhecidos como “rechupes”. Logo ocorre o resfriamento através de circuitos de refrigeração que utilizam água e aceleram esse processo evitando possíveis deformações

no produto. A etapa de extração do produto já resfriado se dá por mecanismos internos no molde, podendo ser através de pinos extratores, placa extratora entre outros mecanismos (HARPER, 2003).

Um breve resumo do que significa cada parâmetro é exposto abaixo.

Pressão de injeção: é a pressão necessária para promover o preenchimento do molde com material plástico fundido. A intensidade da pressão de injeção depende do material, temperatura do molde, canais de injeção e pontos de entrada. É dada em “bar” ou “Mpa”.

Velocidade de injeção: pode ser traduzida como o tempo de preenchimento do material fundido. Portanto, quanto maior a velocidade de injeção, mais rápido é o preenchimento da cavidade (ROSATO et al., 1998);

Temperatura de injeção: é a temperatura indicada para o processamento, lembrando que cada polímero tem a sua temperatura de processamento. As injetoras têm diversas zonas de aquecimento do barril que deve ser programada de acordo com esse tipo de polímero que será usado.

Pressão de recalque: como já explicado essa pressão age para prevenir a contração do material devido ao resfriamento, que ocasiona defeitos na peça. A pressão sobre a peça atinge com o tempo um nível constante, uma vez que a peça é solidificada cada vez mais (MICHAELI et al, 2009);

Tempo de ciclo ou de injeção: é o intervalo de tempo entre o instante em que a rosca avança e o momento em que a pressão de injeção para de atuar. Geralmente, a velocidade inicial é de 3,0 cm/s, caindo para 0,1 cm/s quando as cavidades estiverem cheias, sendo que, posteriormente, a rosca ou o pistão age no sentido de empacotar o material nas cavidades;

Temperatura do molde: moldes com temperaturas altas reduzem tensões internas, originam superfícies mais brilhantes e minimizam linhas de junção ou solda e marcas de fluxo do material. A temperatura mínima recomendada para o molde está em torno de 20 °C. A temperatura máxima para termoplásticos amorfos é de cerca de 70 °C (HARADA, 2004).

2.9. Ensaios mecânicos

São os ensaios que identificam as características relevantes de todos os tipos de materiais. Entre as principais vantagens dos ensaios é possível citar: prevenção de

acidentes, redução de custos e manutenção da qualidade. Qualquer um dos ensaios conforme apresentados adiante, utiliza normas e procedimentos a serem seguidos de modo a permitir a comparação entre os diversos resultados.

Entre os diversos ensaios, destacamos os mecânicos, por serem os que melhor revelam as propriedades necessárias dos materiais para as devidas aplicações em geral. Esses ensaios são realizados por meio da aplicação de um dos esforços mecânicos (tração, flexão, compressão, torção e cisalhamento), a fim de determinar a resistência do material à tensão aplicada. Pode-se assim escolher o material que melhor se adapta às necessidades de um determinado projeto, bem como verificar as influências dos diversos processos de fabricação nos produtos acabados.

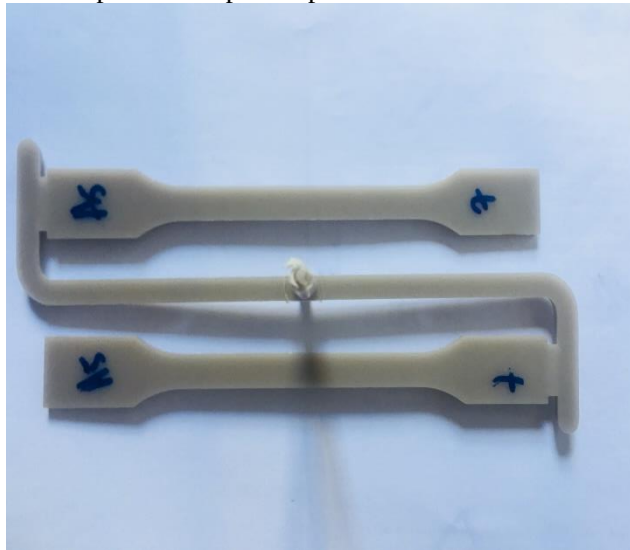
Os ensaios mecânicos podem ser classificados em não destrutivos e destrutivos, conforme o procedimento adotado. Os ensaios não destrutivos são aqueles que após a sua realização, não deixam nenhuma marca ou sinal na peça e também não a inutilizam. Já os ensaios destrutivos são os do tipo que deixam algum sinal na peça, ou até mesmo a inutilizam (GARCIA, 2011).

2.10. Ensaios mecânicos

As etapas importantes a serem seguidas ao se realizar um ensaio mecânico são: a retirada das amostras do material onde se deseja inspecionar; confecção do corpo de prova com as geometrias específicas e determinadas por normas a serem seguidas; execução do ensaio que romperá ou deformará a peça detectando então suas propriedades mecânicas.

Exemplos de corpo de prova do ensaio mecânico de tração são exibidos na Figura 8.

Figura 8 - Exemplos de corpos de prova usados nos ensaios destrutivos.



Esses ensaios simulam as condições de operação do produto final, desta forma a análise da propriedade de interesse é obtida diretamente, já que todo procedimento de ensaio é estabelecido por uma norma específica e não depende da interpretação do operador. Como exemplos dos ensaios destrutivos, temos os ensaios de tração, flexão, compressão, e ensaio de fadiga. Os parâmetros obtidos por estes ensaios são: limite de resistência mecânica, ductilidade, limite de escoamento, resistência a fadiga entre outros (CERON, 2003).

2.11. Ensaio de tração

O ensaio de tração é amplamente utilizado para o levantamento de informações básicas sobre a resistência dos materiais, testando as propriedades requeridas pelas suas aplicações, como produto final (NIELSEN, 1994).

O ensaio se trata da aplicação de uma carga uniaxial crescente em um corpo de prova especificado, em simultâneo são medidas as variações no comprimento. As especificações quanto à forma e dimensões dos corpos de prova, velocidade de tensionamento, base de medida, etc., são ditadas pela norma técnica correspondente, que no caso de materiais poliméricos é a ASTM D 638.

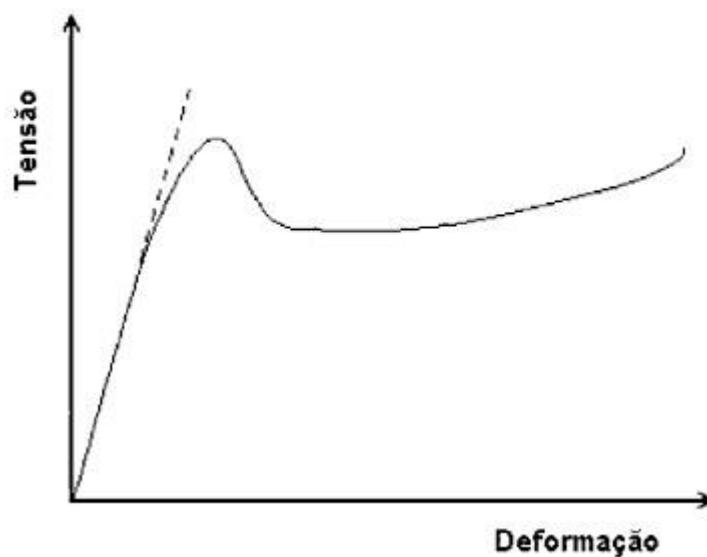
Figura 9 - Máquina de ensaio mecânico de tração.



A máquina (Figura 9) possui um conjunto que possibilita a aplicação de uma carga variável e de mecanismos para afixar o corpo de prova (CP). Ao se aplicar a carga de uma maneira constante até o rompimento do corpo de prova, há dois sensores, um que mede a força aplicada em kgf, e outro, ajustado atrás do CP que mede o alongamento da peça, chamado extensômetro, demonstrado pela seta branca na Figura 9. Através da leitura do relógio ao aplicar uma carga, o módulo de elasticidade do material é obtido, sendo uma propriedade específica de cada material e corresponde à rigidez deste. As principais propriedades a serem obtidas pelo ensaio de tração, são o módulo de elasticidade, limite de escoamento, limite de resistência mecânica, limite de ruptura, módulo de tenacidade entre outros (IBRAHIM, 2006).

No ensaio de tração, uma amostra do material polimérico a partir das medidas de cargas e os respectivos alongamentos, constrói-se a curva tensão-deformação, como mostra a Figura 10.

Figura 10 - Tensão versus deformação para polímeros.



Fonte: (MANRICH, 2005)

Através de uma tangente da região linear na parte inicial do gráfico, pode-se calcular o módulo de Young. Acabando a região linear, ocorrendo em tensões diferentes dependendo do polímero, pode-se medir o limite de escoamento, quando a tensão produz uma deformação que vale 0,2%. Depois do limite de escoamento ocorre uma diminuição significativa na área da seção transversal do corpo de prova. Já o topo da curva se refere a tensão máxima que o material aguenta, ao sofrer uma deformação plástica, onde o mesmo não voltará mais a seu estado inicial (GARCIA, 2011).

Um material é dito ter comportamento elástico se, uma vez removido o esforço, as dimensões retornam àsquelas antes da aplicação do mesmo, isto é, não há deformações permanentes. Na região elástica, a tensão é proporcional à deformação, isto é, o material obedece à lei de Hooke. No início da região plástica ou escoamento do material, as deformações são permanentes. A tensão máxima é dada como a resistência à tração do material. A ruptura ocorre no fim da curva, sendo caracterizada por um prévio aumento na tensão (BARROS, 2005).

A resistência máxima a deformação e a ruptura, tem pouco significado, pois refletem valores sem grandes usos em projetos, porém a área sob a curva tensão em relação à deformação traz uma importante informação sobre a resistência do material, e, portanto, a sua tenacidade. Um material com alta resistência a tração, mas com baixa deformação, tenderá a se romper fragilmente durante o uso. Logo, o conhecimento da curva leva a uma análise bem aprofundada do comportamento geral de um material sob tensão de tração.

Os polímeros em geral se comportam de acordo com sua morfologia e seu estado físico durante o ensaio de tração.

2.12. Ensaio de flexão

O ensaio de flexão mede a força necessária para dobrar um componente sob condições de carga podendo ser do tipo flexão de três pontos que foi o utilizado nesse trabalho, com aplicação de força central em um corpo de prova com distância conhecida entre os apoios, baseado na norma ASTM D790. Para a determinação do Módulo de Young (Figura. 11), mede-se a deflexão V do corpo de prova durante a aplicação da carga (SOUZA, 1982).

Figura 11 - Máquina de Ensaio Mecânico de Flexão.



Fonte:

O objetivo principal do ensaio de flexão é a indicação qualitativa da ductilidade do material. A flexão do material provoca um efeito de tração e compressão nas regiões superiores e inferiores conforme o tipo de aplicação da força, conforme pode ser constatado na Figura 11 onde o corpo de prova está submetido a esses efeitos.

Para compreender as características deste ensaio, é necessário esclarecer alguns conceitos fundamentais, sendo:

Momento fletor: É o resultado da aplicação de uma força em uma determinada distância. No ensaio de flexão, não é importante apenas a força aplicada no corpo de prova, mas também a distância em que está aplicada, pois quanto maior a distância maior será o momento fletor e maior também o efeito da flexão (a flecha da viga). Por isso a importância da distância entre apoios.

Momento de inércia: Efeito relacionado à forma da peça que influencia diretamente na flexão. Aplicar uma força sobre uma tábua colocada de quina tem resistência diferente de quando estiver de forma normal. Na vertical, (dimensões da largura) a tábua apresenta uma resistência à flexão maior, pois o momento de inércia difere da situação horizontal (espessura), logo a importância da normatização do ensaio, para seu resultando ser de fato a realidade do componente (CALLISTER, 2002).

2.13. Ensaio de impacto

O ensaio de impacto consiste em medir a quantidade de energia absorvida por uma amostra do material, quando submetida à ação de um esforço de impacto por um pêndulo. Consiste em testar a capacidade do material, de resistir ao impacto, pois muitos materiais falham subitamente sob impacto em rachaduras ou entalhes. Os testes de impacto mais comuns usam um pêndulo oscilante para atingir uma barra entalhada. As alturas antes e depois do impacto são usadas para calcular a energia necessária para fraturar a barra. Os ensaios mais utilizados são o Charpy e o Izod, que se diferem na configuração geométrica do entalhe do corpo de prova, e do modo de fixação do mesmo na máquina de ensaios. No teste de Izod o corpo de prova é fixo por um par de garras na posição vertical, e quando o pêndulo é liberado, ele atinge o componente na posição vertical (CALLISTER, 2002). Para um resultado confiável é necessário a realização de vários testes, conforme foi feito no presente trabalho, obtendo uma média das energias obtidas.

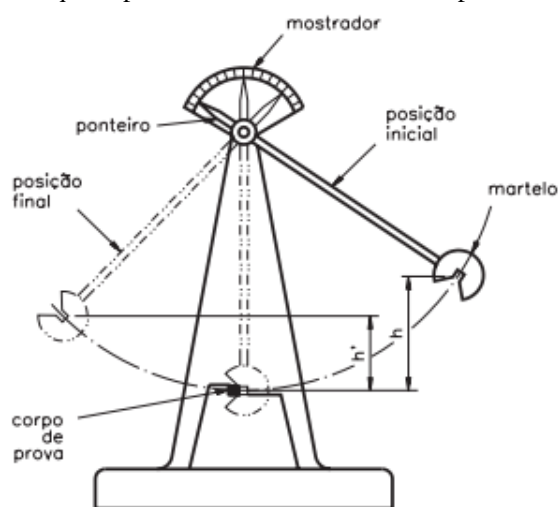
A máquina correspondente (Figura 12) é o martelo pendular. O pêndulo é levado a uma certa posição, onde adquire uma energia inicial. Ao cair, ele encontra no seu percurso o corpo de prova, que se rompe. A sua trajetória continua até certa altura, que corresponde à posição final, onde o pêndulo apresenta uma energia final.

A diferença entre as energias inicial e final corresponde à energia absorvida pelo material. Conforme o Sistema Internacional de Unidades (SI), a unidade de energia

adotada é o joule. A máquina é dotada de uma escala, que indica a posição do pêndulo, e calibrada de modo a indicar a energia potencial.

Nesse ensaio, a massa do martelo e a aceleração da gravidade são conhecidas, assim como altura inicial do pêndulo. A única variável desconhecida é a altura final, obtida pelo ensaio. O mostrador da máquina apenas registra a diferença entre a altura inicial e a altura final, após o rompimento do corpo de prova, em uma escala relacionada com a unidade de medida de energia adotada antes do ensaio (GARCIA, 2011).

Figura 12 - Máquina para Ensaio Mecânico de Impacto.



Fonte:

As dimensões do corpo de prova, a forma e o tamanho do entalhe usado determinam um conjunto de tensões que não se distribuem de modo uniforme por todo o corpo de prova, durante o ensaio. As diferentes formas de entalhe são necessárias para assegurar que haja ruptura do corpo de prova, mesmo nos materiais mais dúcteis. Quando a queda do martelo não provoca a ruptura do corpo de prova, o ensaio deve ser repetido com outro tipo de corpo de prova, que apresente entalhe mais severo, de modo a garantir a ruptura (SOUZA, 1982).

Os ensaios de impacto determinam a resistência a fratura dos materiais, sendo os resultados mais qualitativos e de pouca utilidade a fins de projeto, pois não é interessante trabalhar em cima de valores de resistência a fratura, e sim sempre dentro de margens de segurança com valores bem anteriores a esse. As energias de impacto são

interessantes principalmente na comparação entre diversos materiais, onde podem ser utilizados para uma mesma finalidade (CALLISTER, 2002).

2.14. Análise termogravimétrica

Técnicas termo analíticas são utilizadas para verificar mudanças nas propriedades dos materiais quando submetidos a variação de temperatura. As mudanças esperadas nas propriedades dos materiais quando submetidos a essa troca de calor são: a variação de suas dimensões, mudanças de fase, perda ou ganho de massa e verificação do seu comportamento mecânico. Essas mudanças são conhecidas como eventos térmicos.

O estudo dessas propriedades de um material é de suma importância para determinar suas possíveis aplicações, processos de moldagem e transporte. Técnicas termo analíticas são bastante utilizados por serem mais simples do que outros métodos de caracterização tais como DRX, infravermelho, espectroscopia de impedância, etc. E por abrangerem o estudo das principais propriedades analisadas nos materiais. As principais análises térmicas são termogravimetria (TG), Análise térmica diferencial (DTG) e Calorimetria exploratória diferencial (DSC) (LENG, 2008).

A técnica de TG consiste no aquecimento ou resfriamento de uma amostra a uma taxa controlada. A TG é muito utilizada para caracterização de muitos materiais que sofrem perda de massa a temperaturas específicas. Também se determina a pureza e a estabilidade térmica desses materiais.

Os equipamentos básicos utilizados para realizar a TG são: balança térmica de alta precisão, um portador de amostra, termopar e um computador para coletar os dados (Figura 13). Com os dados da TG pode-se obter a derivada da termogravimetria (DTG) através da diferenciação da curva obtida na TG. Esse método serve para identificar em qual temperatura há maior mudança de massa e a temperatura exata em que cada evento térmico ocorre (VAIMAKIS, 1998).

Figura 13 - Termogravimétrica modelo TG-60 da SHIMADZU.



Fonte:

3. OBJETIVO GERAL

O objetivo desse trabalho é encontrar um meio de reciclar as conchas de moluscos, introduzindo o carbonato de cálcio oriundo da concha, em uma matriz polimérica de polipropileno (PP) em porcentagem de 8% em massa, com introdução de agente de acoplamento de polietileno modificado com anidrido maleico (PEAM).

3.1. OBJETIVO ESPECÍFICO

Desta forma, neste estudo, o objetivo específico foi avaliar se a mistura realizada na extrusora mono rosca, seguida pela moldagem por injeção influencia no teor de partículas da concha calcinada incorporadas no PP, na fluidez e nas propriedades mecânicas dos compósitos. Inicialmente, a quantidade de concha calcinada adicionada foi de 8% em massa e para se certificar a concentração real nos compósitos, o teor de cinzas foi determinado.

Modelos matemáticos de Pukánszky e Nicolais- Narkis foram utilizados para analisar o grau de adesão da matriz com a carga. Além disso, o efeito da modificação do PP com o agente compatibilizante PEAM na adesão interfacial, nas concentrações de 0, 2, 6 e 10% em massa foi avaliado por microscopia eletrônica de varredura (MEV), como também os compósitos tiveram o comportamento térmico avaliado por análise termogravimétrica.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Foram utilizados pellets de polipropileno (PP) puro, de densidade $0,905 \text{ g/cm}^3$, e do polietileno modificado com anidrido maleico (PEAM). A concha de molusco “*in natura*” foi doada pela comunidade pesqueira de Renascença-Cabedelo-PB. Os compósitos foram preparados em porcentagens diferenciadas de PEAM, mantendo constante o teor da concha calcinada (CC) em 8% em massa.

4.1. Preparação do pó do resíduo da concha

A concha “*in natura*” conforme recebida foi lavada com água corrente e seca ao sol. De acordo com Denyo et al. (2010), a densidade da concha é $2,7 \text{ g/cm}^3$. Em seguida a concha foi submetida a calcinação durante 12 h a $550 \text{ }^\circ\text{C}$ de acordo com Melo (2018), e moída em uma jarra tritadora de bolas marca CHIAROTTI, modelo 16-300 com jogo de esferas de porcelana de 6, 10 e 16 mm de diâmetro e peneirada em peneira ABNT de 325 mesh. As amostras avaliadas por Melo (2018) tinham tamanho de partículas de concha calcinada inferior a 200 mesh.

4.2. Processamento dos compósitos de PP

4.2.1. Extrusão

A extrusão foi realizada em uma extrusora fabricada pela VETTA Ltda com mono rosca com elemento de mistura do tipo maddock. O perfil de temperatura utilizado foi igual a $150/190/190/200 \text{ }^\circ\text{C}$. Depois da extrusão as amostras foram moídas utilizando um moinho de facas e os grãos foram secos durante 2 horas para retirada da umidade, em estufa a $80 \text{ }^\circ\text{C}$. O processamento foi realizado no Laboratório de Materiais Poliméricos do DEMAT/CT/UFPB. Esse é um estudo comparativo utilizando resultados a partir de misturas realizadas na extrusora mono-rosca e resultados obtidos por Melo (2018) que utilizou as misturas realizadas em uma dupla rosca corrotante fabricada pela Imacom, modelo DRC 30:40 IF com diâmetro de rosca de 30 mm e razão $L/D = 40$, nas seguintes condições de processamento: velocidade da rosca: 140 rpm; velocidade do

dosador volumétrico: 8 rpm; temperatura da massa: 184 °C, 32 °C na região do dosador e perfil de temperatura de 155/160/165/170/190 °C.

4.2.2. Moldagem por injeção

A moldagem dos corpos de prova foi realizada em uma injetora BATTENFELD modelo HM45/210. Os parâmetros da moldagem utilizados estão em acordo com os obtidos por Melo (2018). Antes da moldagem os pellets foram secos durante 2 horas e meia em uma estufa para a retirada de umidade, a 100 °C. As condições de moldagem foram, inicialmente, na moldagem do Polietileno com 10% de anidrido maleico (PEAM) e mais a concha: temperatura de 210 °C no bico, 200 °C na zona 1 e 180 °C na zona 2; a uma pressão de injeção de 300 bar, pressão de recalque de 350bar e tempo de ciclo estimado em 54 segundos. Para a moldagem do PP com 2% de PEAM mais a concha, foi necessário fazer ajustes, onde a temperatura na zona 2 mudou para 190 °C, as novas condições: pressões de injeção de 350 bar, pressão de recalque de 400bar, e tempo de ciclo estimado em 51 segundos. No PP puro, PPCC e PP com 6% de PEAM mais a concha, os parâmetros permaneceram ajustados para a moldagem do compósito com 2% de PEAM. O objetivo da moldagem por injeção foi preparar corpos de prova no formato de gravatas, e a partir deles preparar amostras para as caracterizações.

4.2.3. Moagem em moinho de facas

Foram pesados 15-17g de cada amostra previamente cortada em tamanhos de aproximadamente 3 mm. Ao ser cortadas as amostras, ficando no moinho por aproximadamente 25 minutos cada. Entre cada moagem limpava-se o moinho com ar comprimido para não haver contaminação. Após moagem, as amostras foram armazenadas adequadamente, para serem realizados os ensaios de teor de carga, medida do índice de fluidez e análise de termogravimétrica.

4.3. Microscópio eletrônico de varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é utilizado principalmente para análise morfológica superficial dos materiais. Essa análise é realizada pela varredura de

áreas específicas da amostra por um feixe fino e focalizado de elétrons. O MEV foi utilizado nesse trabalho com o intuito de identificar a morfologia dos materiais após a fratura criogênica em nitrogênio líquido. Análise na morfologia da superfície de fratura do PP e dos compósitos de PP/PEAM com concha calcinada foram observadas no MEV Modelo LEO 1430, por meio do sinal gerado pelos elétrons secundários, sendo as amostras recobertas com fina camada de ouro.

4.4. Medida do índice de fluidez

O índice de fluidez foi avaliado conforme a norma ASTM D 1238. Foram pesadas 5 g de cada amostra onde foram secas previamente em estufa a 100 °C por 1 h. Os parâmetros utilizados para o MFI foram: temperatura de 210 °C, a carga de 2,16 kg e o tempo de coleta foi de 15 s. O índice de fluidez foi determinado usando a Equação (1).

$$MFI = \frac{m}{t} \quad (\text{Eq. 1})$$

Onde:

m é a massa convertida para 10 minutos (g)

t é o tempo de 10 minutos

4.5. Teor de carga

Avaliado para comparar as diferenças no teor de carga dos compósitos obtidos tanto no processo de mistura em extrusora mono rosca como em extrusora dupla rosca (MELO,2018). A análise foi feita considerando tréplicas de cada amostra. Para esse teste, é necessário seguir os passos segundo a norma ASTM D5630-13 como, queimar previamente o cadinho a ser usado, em mufla a 500 °C por 15 minutos, no intuito de não contaminar as amostras. Após isso o cadinho é mantido no dessecador até que vá utilizá-lo, esse procedimento é para evitar absorção de umidade. Antes do cadinho ser utilizado, o seu peso foi anotado, sendo esse peso denominado $W1$. Após isso, a amostra com aproximadamente 2 g foi colocada no cadinho, sendo novamente pesado o conjunto amostra + cadinho, obtendo-se o valor de $W2$. Logo, a amostra foi queimada usando o maçarico, até que não existisse mais chama. Em seguida o cadinho contendo a amostra queimada foi colocado na mufla por mais 12 horas, na temperatura de 500 °C. Após a mufla ter sido desligada e ter atingido a temperatura de 50 °C, a amostra foi

retirada e colocado no dessecador. Por fim após esse processo de queima, o cadinho com a amostra foi pesado novamente, obtendo o valor de W_3 . Utilizando a Equação (2):

$$\text{Teor de carga}(\%) = \frac{(W_3 - W_1)}{(W_2 - W_1)} \times 100 \quad (\text{Eq. 2})$$

Onde:

W_1 é o peso do cadinho

W_2 é o peso do conjunto cadinho + amostra pré queima;

W_3 é o peso do conjunto cadinho + amostra pós queima.

4.6. Ensaio mecânico

O ensaio mecânico sob tração foi realizado em uma máquina universal de ensaios da Shimadzu modelo AG-X 10KN, onde o extensômetro foi posicionado a 50 mm de distância da extremidade do corpo de prova. A velocidade de ensaio foi igual a 50 mm/min, tendo sido testado no mínimo cinco corpos de prova para cada formulação de acordo com a norma ASTM D 638.

A curva obtida demonstra o comportamento do material variando o deslocamento em função da força. Como os corpos de prova tinham dimensões de (80x10x4) mm³, para obter a curva tensão em relação à deformação, foram utilizadas as Equações (3) e (4):

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (\text{Eq. 3})$$

Onde:

F é a força, e A é a área da seção reta do corpo de prova.

E a deformação é dada por:

$$\varepsilon = \frac{D}{L} \quad (\text{Eq.4})$$

Onde:

D é o deslocamento, e L é a distância da extremidade do corpo de prova onde o extensômetro foi posicionado.

4.7. Ensaio mecânico de resistência à flexão

O ensaio de resistência à flexão em três pontos foi realizado visando avaliar a resistência e ductilidade do material sob esforço de flexão.

O ensaio mecânico de flexão foi realizado em uma máquina universal de ensaios da Shimadzu modelo AG-X 10KN. Segundo a norma ASTM D 790, os corpos de prova tinham dimensões de (80x10x4) mm. O ensaio foi interrompido quando o corpo de prova rompeu ou atingiu deformação de 5%. A distância entre os apoios foi de 64 mm e velocidade de 2 mm/min.

O módulo de elasticidade para flexão é calculado por meio da Equação (5), fornecida pela norma ASTM D 790.

$$E_B = \frac{L^3 m}{4bd^3} \quad (\text{Eq.5})$$

Onde, L é a distância entre os apoios, b é a largura, d é a espessura e m é a inclinação da tangente da curva tensão *versus* deformação, em sua porção inicial.

A partir do valor da carga máxima, foi calculado a resistência mecânica de ruptura à flexão, do compósito através da Equação 5:

$$\sigma_r = \frac{3LQ}{2bd^2} \quad (\text{Eq.6})$$

Onde Q é o valor da carga máxima, L a distância entre apoios, b a largura e d a espessura do corpo de prova.

A partir do valor do deslocamento, foi calculado a deformação do compósito através da Equação (7):

$$\varepsilon = \frac{6.D.d}{L^2} \quad (\text{Eq. 7})$$

Onde D é o deslocamento, d a espessura do corpo de prova, L a distância entre apoios.

Todas as caracterizações, térmica e mecânica foram realizadas no Laboratório de Solidificação Rápida (LSR) do Departamento de Engenharia Mecânica da UFPB. A injeção dos corpos de prova e a medida do índice de fluidez foram realizados no Laboratório de Materiais Poliméricos do Departamento de Engenharia de Materiais da UFPB.

4.8. Ensaio de resistência impacto

O ensaio de resistência ao impacto em polímeros tem muita importância para credenciar materiais de uso técnico. É muito utilizado para comparar os materiais, porém cada polímero reage diferente ao entalhe (deve seguir especificações, ser central, para que a trinca se propague) e também ao preparo do corpo de prova. Diferentes

orientações moleculares são congeladas em função das variações durante o processamento, por exemplo.

Os ensaios de resistência ao impacto Izod com entalhe foi realizado na máquina CEAST RESIL 5.5 da Universidade Federal de Campina Grande, utilizando cinco amostras para cada composição. Os ensaios foram realizados em conformidade com a norma ASTM D256-10; as medidas do corpo de prova foram (65x10x4) mm. O entalhe dos corpos de prova foi de 1,5 mm de profundidade. A razão para entalhar os corpos de prova é a necessidade de gerar concentração de tensões localizadas na extremidade do entalhe para promover a fratura frágil ao invés da fratura dúctil. O método consiste em determinar a resistência a quebra por choque flexional de plásticos através da medição de energia cinética armazenada no martelo e consumida ao se chocar com o corpo de prova. O martelo utilizado foi de 2,75 J. O corpo de prova foi posicionado na forma vertical em relação à base do equipamento, o entalhe é posicionado no lado no qual o martelo do pêndulo atingirá o corpo de prova. A resistência ao impacto (RI) foi determinada usando a Equação 8:

$$RI = \frac{E_{cp} - E_{ar}}{esp} \left[\frac{J}{m} \right] \quad (\text{Eq. 8})$$

Onde:

E_{cp} é a energia do corpo de prova;

E_{ar} é a perda de energia do martelo devido à resistência do ar (0,024 J);

E_{sp} é a espessura do corpo de prova.

4.9. Análise Termogravimétrica

É de grande importância o estudo do comportamento térmico de um material, pois através do conhecimento das suas propriedades físicas e químicas é possível determinar o melhor uso para suas aplicações. Essa técnica tem o objetivo de monitorar as propriedades térmicas dos materiais e/ou seus produtos de reação (FREITAS, 2009).

As mudanças esperadas nas propriedades dos materiais quando submetidos a essa troca de calor foram avaliadas nesse estudo em termos da perda de massa e das temperaturas de degradação térmica do PP puro e seus compósitos. A análise termogravimétrica foi realizada em um equipamento modelo DTG-60H da SHIMATZU. As amostras utilizadas tinham em torno de 6 mg, o ensaio foi conduzido

em atmosfera inerte de argônio à 50 ml/min e a temperatura variando desde a ambiente até 900 °C a uma taxa de 10 °C/min.

4.10. Modelos Pukánszky e Nicolais- Narkis

As resistências teóricas à tração dos compósitos foram modeladas para adesão (ou não) usando (respectivamente) os modelos de Pukánszky e Nicolais- Narkis (PUKANSZKY B, 1995; NICOLAIS L.,1971).

As razões volumétricas dos compósitos obtidos nas extrusoras mono e dupla rosca (MELO, 2018) a serem utilizadas nesses modelos foram calculadas a partir da Equação (9) abaixo.

$$\phi_f = \frac{\frac{w_f}{\rho_f}}{\frac{w_f}{\rho_f} + \frac{w_m}{\rho_m}} \quad (\text{Eq. 9})$$

Com base no modelo de Nicolais-Narkis (NICOLAIS L.,1971) a carga aplicada é sustentada apenas pelo polímero, onde a resistência ao escoamento do compósito deve diminuir com o aumento da concentração de carga.

Nesta condição (não adesão), a resistência de um compósito depende da eficácia da matriz em suportar o esforço aplicado na ausência da carga. No entanto, se uma boa adesão interfacial for fornecida entre a matriz e a carga, a camada interfacial pode transferir uma pequena porção de tensão da matriz a carga. Neste estado, a resistência ao escoamento inclui uma tributação das propriedades da matriz e da carga. Portanto, o valor de ‘K’ torna-se menor que 1,21, mostrando a aderência mais forte na interface. Então, ‘K’ é um parâmetro interfacial que demonstra as propriedades da interface/interface (NICOLAIS L.,1971).

Os dados de tensão de escoamento segundo Nicolais-Narkis são obtidos a partir da Equação 10:

$$\frac{\sigma_c}{\sigma_m} = (1 + K\phi_f^{2/3}) \quad (\text{Eq. 10})$$

onde ϕ_f , σ_c , e σ_m são a fração de volume de enchimento, tensão de escoamento dos compósitos e da matriz, respectivamente. O parâmetro “K” indica a extensão da adesão entre a carga e o polímero. Assim, duas condições são avaliáveis por Nicolais-Narkis (NICOLAIS L.,1971): uma considera que K = 0, indicando adesão perfeita, e a outra que K = 1,21, significando nenhuma adesão.

O Modelo Pukánszky (PUKANSZKY B, 1995) descreve efeitos de composição e interação interfacial na tensão de escoamento de compósito particulado de acordo com a Equação 11. No Modelo de Pukanszky foi estabelecido uma equação baseada na criação única de interface em compósitos, em que a resistência ao escoamento é definida como uma função do teor de carga, sendo apresentado como:

$$\frac{\sigma_{yc}}{\sigma_{ym}} = \frac{1+\phi_f}{1+2,5\phi_f} \exp(\beta\phi_f) \quad (\text{Eq. 11})$$

onde σ_{yc} e σ_{ym} são, respectivamente, as tensões de escoamento do compósito e da matriz, ϕ_f é a fração de volume da carga e " β " é um parâmetro que define a interação interfacial entre a carga e o polímero.

O termo $\frac{1+\phi_f}{1+2,5\phi_f}$ mostra a redução efetiva da seção transversal do suporte do esforço por incorporação da carga. " β " é o parâmetro interfacial que assume a capacidade de transferir tensão da matriz e para o reforço.

Na Equação 11 acima, segundo B. Pukánszky (PUKANSZKY B, 1995), o terceiro termo associa a área da interface com a força da interação, como segue de acordo com a Equação 12:

$$\beta = (1 + A_f \rho_f l) \ln\left(\frac{\sigma_{yi}}{\sigma_{ym}}\right) \quad (\text{Eq. 12})$$

onde A_f , ρ_f e l são a área de superfície específica, a densidade da carga e a espessura da interface, respectivamente; σ_{yi} é a força da interação.

Segundo Pukánszky et al. (PUKANSZKY E VOROS, 1993; PUKANSZKY B, 1995), uma nova equação deduz a tensão de escoamento reduzida conforme a Equação 12, e mostra o efeito na capacidade reduzida de suportar esforço na seção transversal. Na Equação 13, A_f e ρ_f são mantidos constantes:

$$\sigma_{yred} = \frac{\sigma_{yc}(1+2,5\phi_f)}{(1-\phi_f)} = \ln \sigma_{ym} + \beta\phi_f \quad (\text{Eq. 13})$$

A Equação 13 é plotada em relação ao teor de carga em uma versão linearizada da Equação 11 para obter o parâmetro " β " a partir da inclinação da linha reta, cujo valor reflete a força de adesão do polímero-carga.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesse trabalho, um estudo comparativo quanto ao teor de carga de concha de molusco calcinada e sua distribuição nos compósitos com PP e com PP/PEAM moldados por injeção e previamente misturados usando uma extrusora mono rosca e uma dupla rosca em parceria com Melo (2018). Entre esses compósitos a diferença se deu quanto ao tamanho de partículas, em que no presente estudo se utilizou partículas que passaram pela peneira #325, e as avaliadas por Melo (2018) foram partículas que passaram pela peneira de #200. Em se tratando de compósitos com partículas, o processo de incorporação durante a mistura em mono rosca e dupla rosca é um tema interessante de estudo. Do ponto de vista científico, se torna possível avaliar os efeitos desses diferentes tipos de misturas no teor de partículas remanescente nesses compósitos após as realizações desses processos. Além disso, uma vez que a utilização desse resíduo de concha se trata de um processo de reciclagem, o processamento utilizando uma extrusora monorosca se torna menos oneroso para a indústria do que o processo realizado em uma extrusora dupla rosca. A porcentagem de PP/PEAM nos compósitos foi variada de modo a verificar se a adesão interfacial é influenciada pela adição desse agente de compatibilização.

5.1. Teor de cinzas

Na tabela 3 são apresentados os valores do teor de cinzas obtidos em ...:

Tabela 3 - Teor de cinzas de compósitos de PP obtidos nas extrusoras mono e dupla rosca.

Amostras	Extrusoras	
	Mono Rosca	Dupla Rosca
PPCC	2,51± 0,64	2,58 ± 0,75
PPCC2%PEAM	4,30 ± 0,31	4,36 ± 0,43
PPCC6%PEAM	5,57 ± 0,21	5,64 ± 0,44
PPCC10%PEAM	4,02%± 0,01	4,04%± 0,03

A concentração da carga é de fundamental importância a ser determinada, visto que pode ocorrer variação na composição dos compósitos durante o transporte da matriz

polimérica com a carga ao longo do barril da extrusora entre os canais da rosca, além de ocorrer perdas do pó da concha durante a alimentação do funil. A partir dos resultados da Tabela 3 observa-se que ao adicionar o PEAM aos compósitos, estes apresentam maior percentual de concha calcinada ao final da queima. Portanto, pode-se sugerir que o agente compatibilizante proporcionou maior interação da matriz com a carga inorgânica. No compósito com 6% de PEAM o teor de cinzas correspondente a 69,23% do valor da concentração inicialmente adicionada de 8% de CC, enquanto no compósito PPCC apenas em torno de 31,39% das partículas permaneceram após a queima.

Ao se analisar a mudança no sistema de roscas da extrusora, não se nota grandes diferenças no teor de carga das amostras, permanecendo a mesma tendência com valores próximos. Esse resultado é importante, pois em termos da perda de partículas durante o processo pode se mostrar que praticamente não houve alteração, mesmo considerando tamanhos de partículas e processos diferentes entre si. Muito embora, ao se considerar a quantidade de concha de molusco calcinada adicionada nos compósitos, de 8% em massa, houve considerável perda no teor de partículas em ambas as extrusoras e independeu dos tamanhos de partículas utilizados, sugerindo haver dificuldade na incorporação desse resíduo na matriz de PP.

Wilczynski (2003) ao analisar as diferenças de processos e propriedades entre extrusoras mono e dupla rosca, concluiu que exceto a diferença entre a zona de transporte do parafuso (barril), ocorrência de coalescência foram desconsideradas e também foi assumido como válido o comportamento reológico similar das misturas finais ao longo das roscas. No entanto, tanto a geometria da rosca quanto a velocidade do parafuso, ambos afetaram significativamente a morfologia final das misturas.

5.2. Medida do índice de fluidez

A técnica MFI foi utilizada para avaliar a fluidez dos compósitos, a qual é inversamente proporcional a viscosidade do polímero. Os dados de MFI foram obtidos a partir das amostras de PP puro e seus compósitos utilizando uma extrusora mono rosca e uma dupla rosca Melo (2018), os quais são mostrados na Tabela 4 a seguir:

Tabela 4 - Índice de fluidez dos compósitos de PP.

Medida do Índice de Fluidez (g/10 min)

Amostra	Extrusoras
---------	------------

	Mono Rosca	Dupla Rosca ¹
PP puro	7,92± 0,307	8,68± 0,005
PPCC	7,19± 0,239	5,34±0,007
PPCC2%PEAM	6,31± 0,149	5,02±0,002
PPCC6%PEAM	5,80± 0,153	5,02±0,013
PPCC10%PEAM	4,69± 0,036	5,59±0,008

¹Dados obtidos por Melo (2018)

Em se tratando dos valores de MFI obtidos para as amostras usando extrusora mono rosca, observa-se que os compósitos modificados com PEAM apresentaram menor fluidez, quando comparados ao compósito PP/CC, que foi próximo ao do PP puro. Isto significa que as características de fluxo e de processamento do compósito PP/CC podem ser consideradas similares aquelas do PP puro. O compósito modificado com 10% de PEAM apresentou uma queda de 40,78% no índice de fluidez em relação ao PP puro, e 34,77% em relação ao PP/CC, exibindo um aumento na sua viscosidade, o que pode comprometer o processamento desse compósito. Por outro lado, o compósito com 2% de PEAM foi o que apresentou valor de MFI mais próximo ao do PP puro, demonstrando ser mais processável.

Os valores de MFI dos compósitos foram diminuídos com o acréscimo de PEAM, sugerindo ter ocorrido interação com as partículas de CC, principalmente quando o teor de PEAM foi igual a 10%. Os valores de MFI obtidos para os compósitos a partir da dupla rosca também foram menores ao compará-los ao valor do PP. Porém, os compósitos misturados usando a extrusora dupla rosca apresentaram valores de MFI praticamente iguais entre si, independente da modificação feita com o PEAM.

Embora o MFI não seja um bom índice de viscosidade do fundido, visto que a medida é feita considerando apenas uma taxa de cisalhamento, é comumente utilizado na indústria petroquímica e de transformação de polímeros para avaliar o tipo de processamento mais adequado, para um determinado tipo de material (CÁCERES, 2006).

5.3. Microscópio eletrônico de varredura

A análise morfológica é conduzida fazendo um comparativo entre os compósitos obtidos nesse trabalho por meio da extrusora mono rosca e moldados por

injeção e os mesmos compósitos obtidos em uma extrusora dupla rosca e moldados por injeção por Melo (2018), diferenciando a granulometria das partículas da CC. Assim a Figura 14 mostra a micrografia de MEV da superfície de fratura dos corpos de prova do PP puro e as Figuras 15-18 mostram aquelas dos compósitos de PPCC e PPCCPEAM, com o PEAM nas concentrações de 2, 6 e 10%. O objetivo da obtenção desses compósitos poliméricos com a presença do agente compatibilizante foi avaliar o seu efeito na adesão e na dispersão da concha calcinada, carga mineral, na matriz de PP. Conforme a micrografia da amostra de PP puro (Figura 14), percebe-se a superfície lisa característica do PP puro. Ao analisar a micrografia do compósito de PP/CC (Figura 15a) vê-se nitidamente as partículas de CC dispersas na matriz, sendo essas caracterizadas por pontos brancos, conforme sinalizado por setas vermelhas. Na Figura 15b é mostrada a micrografia obtida por Melo (2018), na qual pode se observar também a presença de pequenos aglomerados das partículas de CC com granulometria mais grosseira, as quais passaram pela peneira de 200 mesh.

Compósitos de Polietileno de Alta Densidade (PEAD) com concha de molusco “*in natura*” foram obtidos por Melo (2013) pelo processamento em extrusora mono rosca com elemento de mistura, sendo observada a presença de aglomerados ainda maiores do que os apresentados na Figura 15b. De acordo com Melo (2018), o efeito combinado da calcinação e do processamento utilizando a extrusora dupla rosca, com maior potencial em efetuar a mistura, promoveu maior dispersão e a distribuição das partículas CC na matriz de PP do que as partículas da concha “*in natura*” na matriz de PEAD.

Por outro lado, no presente trabalho, os compósitos com a matriz de PP, contendo menor tamanho de partículas e o efeito combinado da calcinação da concha e modificação da matriz de PP com PEAM (Figura, 16a, 17a e 18a) levou a maior dispersão e a distribuição das partículas de CC na matriz do que os compósitos obtidos por Melo (2018) nas mesmas composições e com granulometria mais grosseira (Figuras 16b, 17b e 18b). Esses resultados sugerem que a calcinação e a modificação da matriz de PP foram decisivas para a melhoria da dispersão da CC nos compósitos de PPCCPEAM. Com relação ao teor de PEAM nos compósitos, os obtidos no presente trabalho com 6 e 10% apresentam boa dispersão e adesão, porém percebe-se uma adesão mais efetiva no compósito de PPCC com 6% de PEAM. Em acordo com aqueles obtidos por Melo (2018) para o compósito com adição de 6% de PEAM, o qual apresentou menores aglomerados e maior adesão (Figura 17b).

De um modo geral, pode-se sugerir que a adesão interfacial observada nos compósitos tenha correlação com os resultados obtidos na análise do teor de cinzas (Tabela 3), que devido a essa melhor interação da carga com a matriz de PP causada pelo agente compatibilizante PEAM, manteve as partículas inorgânicas em maior percentual nesse compósito com 6% de CCem comparação ao compósito de PPCC.

Figura 14 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra de PP puro.

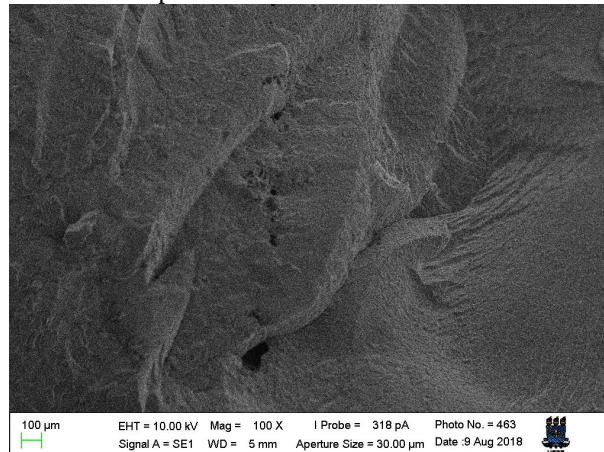
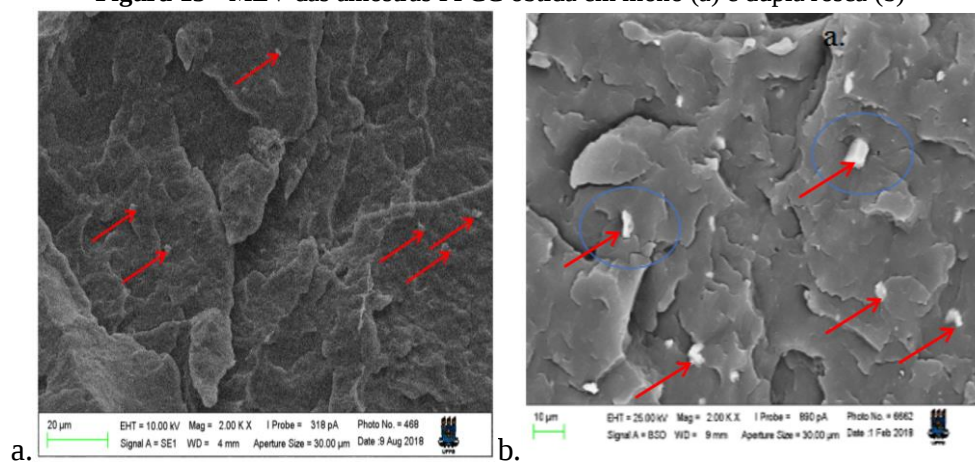
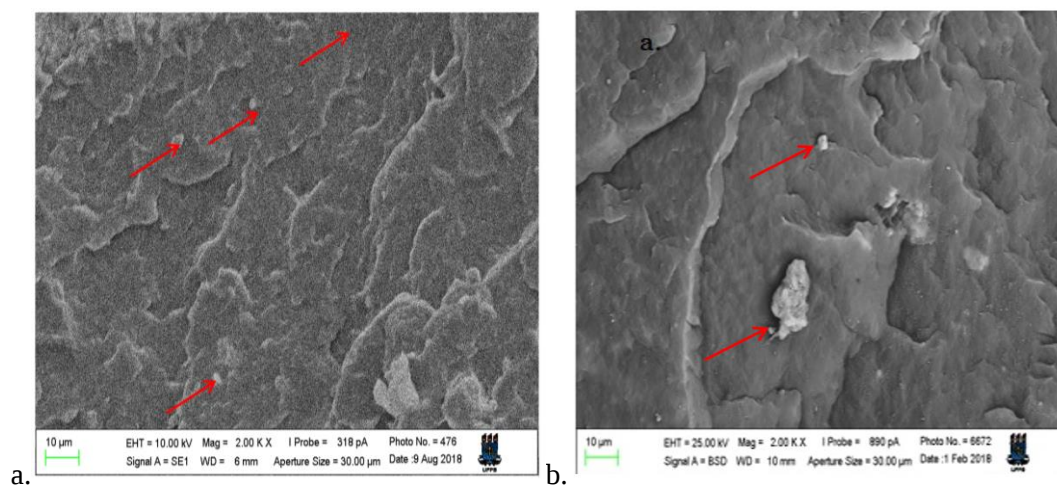


Figura 15 - MEV das amostras PPCC obtida em mono (a) e dupla rosca (b)



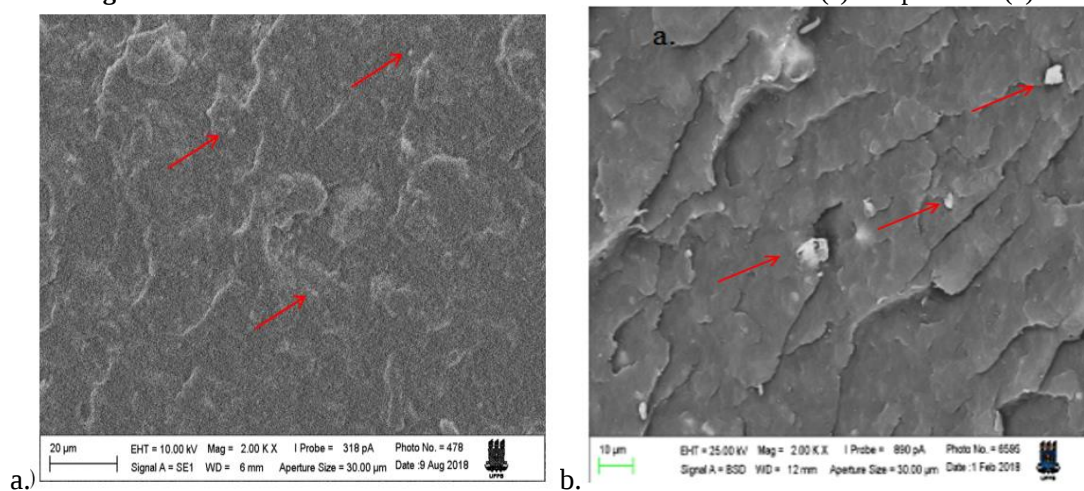
Fonte: (Melo,2018).

Figura 16 – MEV das amostras de PPCC2%PEAM obtida em mono (a) e dupla rosca (b)



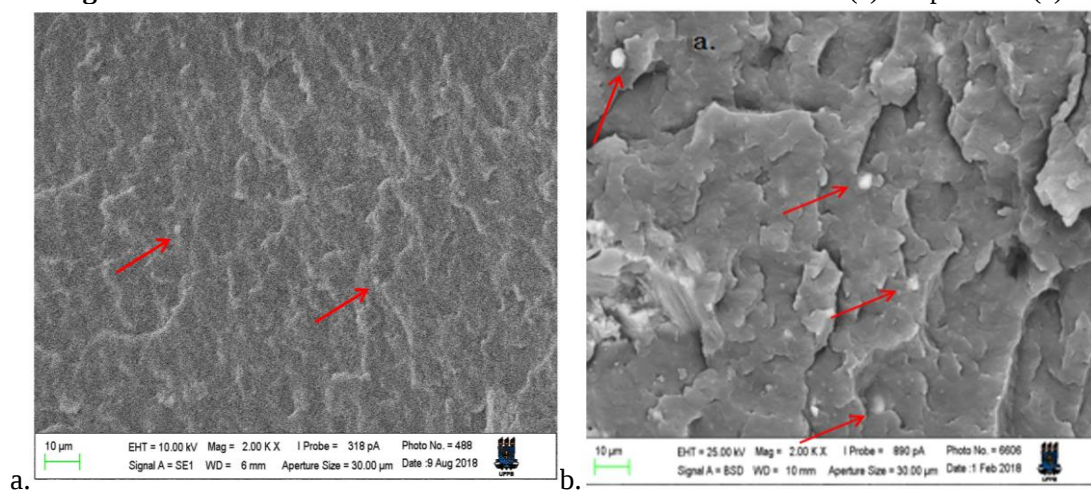
Fonte: (Melo,2018).

Figura 17 – MEV das amostras de PPCC6%PEAM obtida em mono (a) e dupla rosca (b).



Fonte: (Melo,2018).

Figura 18 – MEV das amostras de PPCC10%PEAM obtida em mono (a) e dupla rosca (b)



Fonte: (Melo,2018).

5.4. Propriedades mecânicas sob tração

A Tabela 5 apresenta a comparação entre as propriedades mecânicas sob tração das cinco amostras de PP puro e seus compósitos, obtidos em extrusora mono e dupla rosca (Melo,2018). São apresentados os valores de tensão e deformação no escoamento, tensão e deformação na ruptura e módulo de elasticidade, ressaltando que são valores obtidos referentes a uma média realizada de cinco repetições.

Tabela 5 - Propriedades sob tração do PP e seus compósitos em extrusora mono e dupla rosca.
Propriedades obtidas no Ensaio de Tração do PP e seus compósitos.

	Mono /Dupla rosca ¹	Mono /Dupla rosca ¹	Mono /Dupla rosca ¹	Mono /Dupla rosca ¹	Mono/Dupla rosca ¹					
Tensão de Escoamento (MPa)	22,503 ± 0,32	22,743 ± 0,03	21,274 ± 0,43	20,987 ± 0,12	21,664 ± 0,07	22,122 ± 0,45	22,468 ± 0,28	21,976 ± 0,41	21,747 ± 0,33	21,892 ± 0,51
Deformação de escoamento (%)	0,0463 ± 0,002	0,0311 ± 0,002	0,044 ± 0,0029	0,0407 ± 0,003	0,0465 ± 0,0033	0,0353 ± 0,0067	0,045 ± 0,0059	0,0326 ± 0,0043	0,0460 ± 0,001	0,0354 ± 0,0083
Tensão de ruptura (MPa)	33,021 ± 0,66	33,961 ± 0,23	29,401 ± 0,81	30,302 ± 0,42	31,345 ± 0,46	30,966 ± 0,29	33,538 ± 0,59	33,951 ± 0,22	31,753 ± 0,78	31,928 ± 0,65
Deformação de ruptura (%)	0,147 ± 0,006	0,136 ± 0,005	0,178 ± 0,0011	0,167 ± 0,004	0,143 ± 0,008	0,139 ± 0,006	0,151 ± 0,0012	0,143 ± 0,0010	0,141 ± 0,007	0,132 ± 0,009
Módulo de elasticidade (MPa)	1108,5 ± 0,36	1109,9 ± 0,32	1054,9 ± 0,72	1067,2 ± 0,46	1087,1 ± 0,52	1098,3 ± 0,74	1120,6 ± 0,43	1137,2 ± 0,41	1100,93 ± 0,16	1102,5 ± 0,63

¹Dados obtidos por Melo(2018)

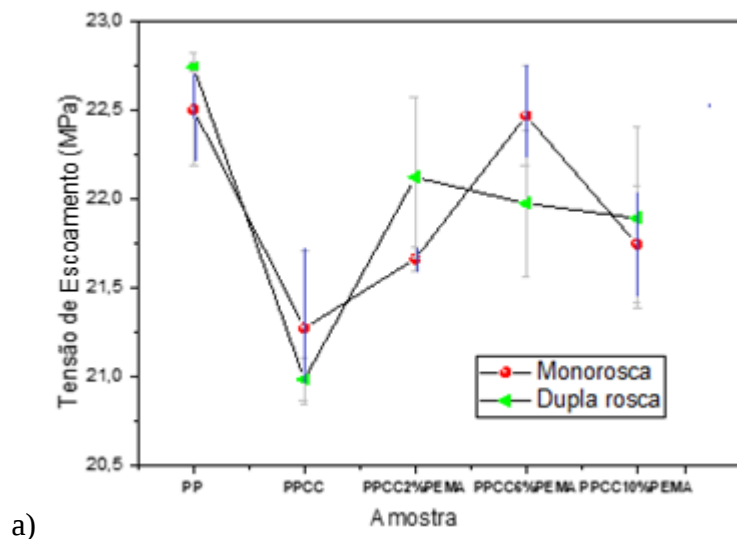
A partir da Tabela 5 pode-se dizer que os valores dos compósitos obtidos por ambas extrusoras apresentaram valores próximos entre si para a tensão e deformação no escoamento, tensão e deformação de ruptura (Figura 19). No entanto esses valores dos compósitos foram menores em torno de 5% em relação ao PP puro.

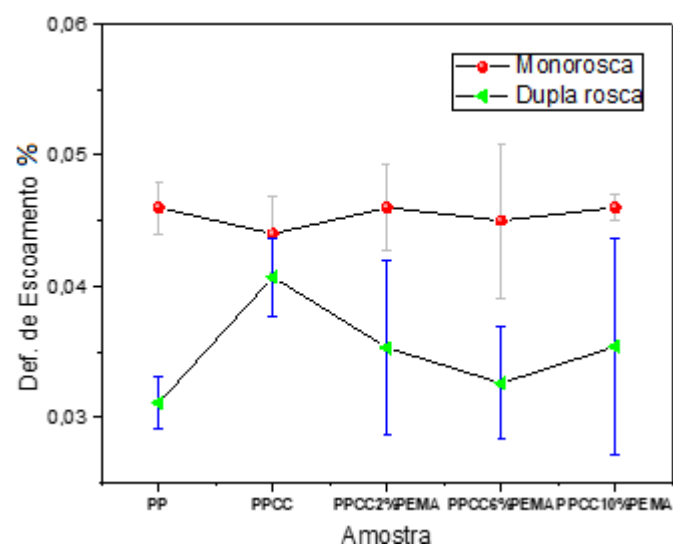
Sob solicitação mecânica de tração, os resultados obtidos para a tensão de escoamento de todos os compósitos refletem que o teor baixo de partículas de CC nos

compósitos não contribuiu com a melhoria dessa propriedade do PP, mesmo que tenha se observado haver adesão entre o reforço e a matriz polimérica nas micrografias de MEV (Figuras 16-18). Segundo Yao et al. (2013), quando ocorre descolamento e arrancamento das partículas sob tração, indica uma interface fraca. É possível que esses mecanismos de fratura tenham também ocorrido nos compósitos com a granulometria das partículas de CC mais grosseiras (Figura 16b).

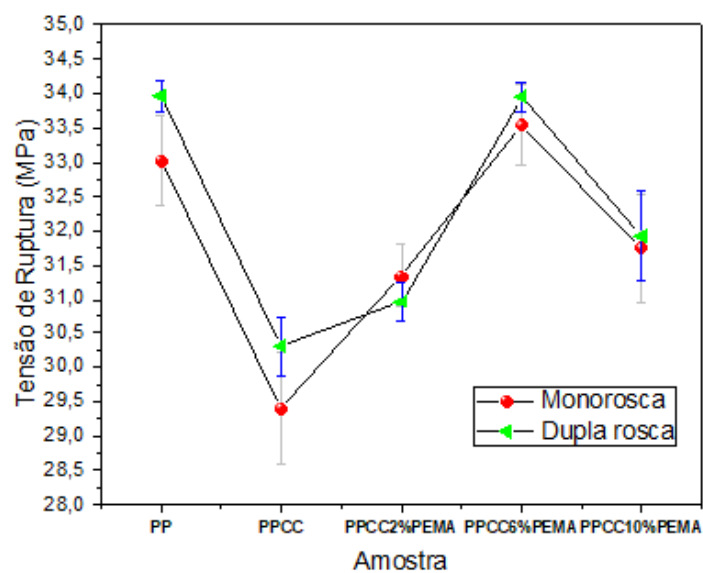
Os valores do módulo de elasticidade dos compósitos também foram próximos entre si, independentemente do tipo de mistura ou da granulometria das partículas de CC. Portanto, sob solicitação mecânica de tração, os resultados foram indiferentes quanto ao tipo de extrusora utilizada (se mono ou dupla rosca), a modificação dos compósitos com PEAM (com teores de 2, 6 e 10%) e ao tamanho de partículas de CC, as quais têm tamanhos inferiores aos das partículas investigadas por Melo (2018).

Figura 19 - Gráficos comparativos das propriedades de tração de compósitos de PP extrudados em extrusora mono e dupla rosca; a) tensão de escoamento (MPa); b) tensão de ruptura (MPa); c) deformação de escoamento (%); d) deformação de ruptura (%); e) módulo de elasticidade (MPa).

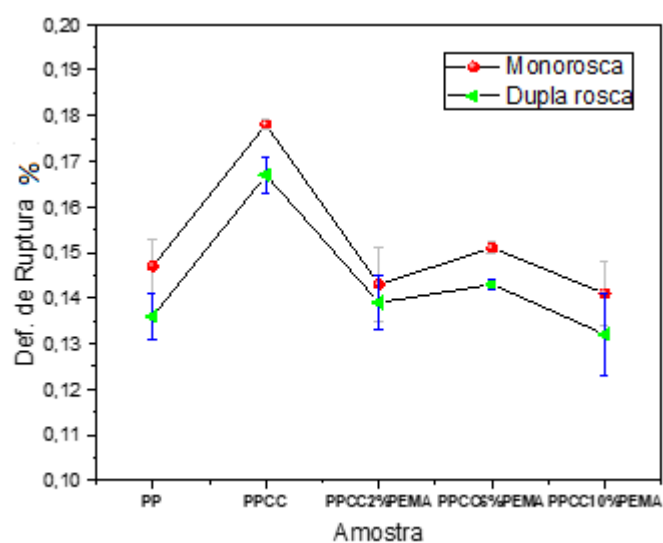




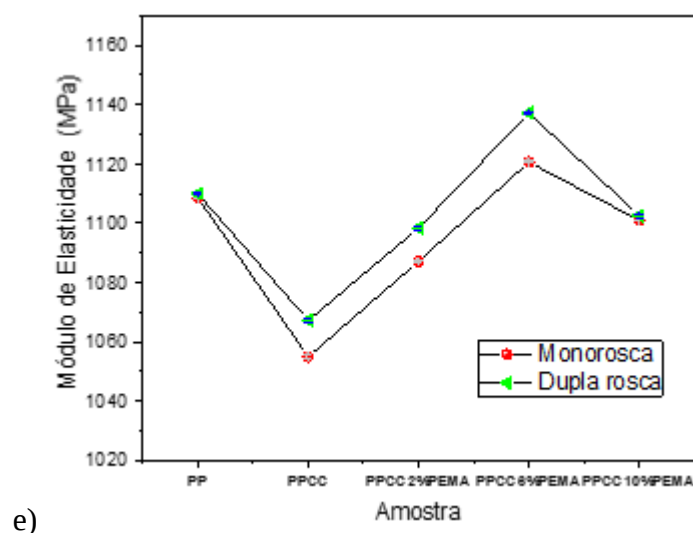
b)



c)



d)



5.5. Análise do modelo de Nicolais-Narkis e Pukánszky

Para calcular o modelo de Nicolas-Narkis (NICOLAIS L.,1971) e obter o valor da adesão interfacial, primeiramente foram calculados os valores das frações de volume dos compósitos a partir da Eq. (9) sendo mostrados na Tabela 6. Os valores da tensão de escoamento obtidos para os compósitos e para a matriz (Tabela 5) foram utilizados para o cálculo do parâmetro “K”(Eq. (10)), conforme apresentados na Tabela 7.

Tabela 6 - Valores das frações volumétricas dos compósitos.
Frações volumétricas dos compósitos.

Amostras	Extrusoras	
	Mono Rosca	Dupla Rosca
PPCC	0,03904	0,0384
PPCC2%PEAM	0,07628	0,0433
PPCC6%PEAM	0,28185	0,1936
PPCC10%PEAM	0,22423	0,2286

Tabela 7 - Valores de K de acordo com modelo de Nicolais-Narkis.

Amostras	Extrusoras	
	Mono Rosca	Dupla Rosca
PPCC	0,4735501	0,67688075
PPCC2%PEAM	0,20693599	0,22097488
PPCC6%PEAM	0,00361506	0,10066272
PPCC10%PEAM	0,09093255	0,0999855

A partir do Modelo de Nicolas Narkis (NICOLAIS L.,1971), o parâmetro “ K ” indica o nível da adesão entre a carga e o polímero. Assim, duas condições são avaliáveis: uma considera que $K = 0$, indicando adesão perfeita, e a outra que $K = 1,21$, o que significa nenhuma adesão. Ao comparar os valores de “ K ” para os compósitos obtidos nas extrusoras mono e dupla rosca, se observa que os valores dos compósitos da extrusora mono rosca são mais baixos do que os valores obtidos para os compósitos misturados na extrusora dupla rosca. Pode-se sugerir que esse resultado implica em melhor adesão nos compósitos extrudados na extrusora mono rosca, com a presença do agente compatibilizante PEAM, principalmente o compósito com 6%.

Já o compósito PPCC, sem o PEAM foi o que apresentou valor mais alto de “ K ” e consequentemente menor adesão. Analisando os resultados obtidos usando a extrusora dupla rosca, a eficiência da seção de fusão da rosca na mistura dos compósitos, correlacionaram as propriedades mecânicas com a mistura, assim como com a velocidade do parafuso. Esse comportamento pode estar relacionado a menor fluidez dos compósitos de PP ao adicionar o PEAM, conforme observado na Tabela 4.

Para os compósitos misturados na mono rosca não ocorreu alteração do MFI do PP com a adição de CC, porém ocorreu redução para os compósitos modificados com PEAM, sugerindo um efeito positivo na adesão entre matriz-carga com a presença do compatibilizante. Já os compósitos misturados na dupla rosca apresentaram valores de MFI ainda mais baixos do que o do PP, indicando também ter ocorrido adesão interfacial. Portanto, os resultados a partir do modelo de Nicolas Narkis indicam que a mono rosca tem mais potencial para aumentar a adesão interfacial do que a dupla rosca apesar de promover uma mistura mais intensa nos compósitos, o que está de acordo com Wallheinke et al (1998) onde a extrusora mono rosca age reduzindo a tensão, causando maior distribuição das fases (WALLHEINKE et al, 1998).

Pelo modelo de Pukanszky (PUKANSZKY B, 1995) foi necessário saber as tensões de escoamento do PP e seus compósitos, dados esses obtidos nos ensaios de tração (Tabela 5).

Logo utilizando os valores da fração volumétrica do PP e seus compósitos já calculados anteriormente (Tabela 6), os valores de “ B ” dos compósitos foi calculado pela Equação 11, sendo mostrados na Tabela 8.

Tabela 8 - Resultados de “B” obtidos por modelo de Pukanszky.

Amostras	Extrusoras	
	Mono Rosca	Dupla Rosca
PPCC	1,96684	1,31432
PPCC2%PEMA	2,83024	2,75665
PPCC6%PEMA	3,06143	2,97319
PPCC10%PEMA	2,96473	2,94594

O parâmetro de interface (B) no modelo de Pukanszky mostra a capacidade de transferência de esforço da matriz para o reforço em função da área de superfície específica e densidade do reforço (carga), espessura e resistência da interface. Portanto, quanto maior o valor de “B” também é maior a adesão interfacial entre a matriz e as partículas (PUKANSZKY E VOROS, 1993; PUKANSZKY B, 1995). O que se observa, é que a resistência dos compósitos preenchidos com micropartículas diminui com o teor de partículas, e o inverso também é verdadeiro, ou seja, a força é aumentada com quantidade menor de partículas. Isso ocorre, porque além da quantidade e tamanho das partículas, a falta de adesão interfacial da matriz/partícula também afeta significativamente a resistência.

Uma efetiva transferência do esforço é um fator importante que contribui para a resistência dos compósitos, onde as partículas mal ligadas afetam a transferência de tensão, tornando-se ineficiente quando aplicada a força (PUKANSZKY E VOROS, 1993; PUKANSZKY B, 1995). Pode ocorrer fraturas por descolamento, por fatores das descontinuidades devido a não aderência. No entanto para compósitos com partículas bem aderidas observa-se uma melhora na resistência e aumento da força (PUKANSZKY E VOROS, 1993; PUKANSZKY B, 1995).

Verificou-se que o compósito de PPCC com 6% de PEAM apresentou melhores resultados tanto na extrusora mono quanto na dupla rosca, o que coincide com a micrografia dos compósitos de PP observados pelo MEV. Então é evidente a importância de uma boa adesão interfacial matriz/partícula para seu efeito predominante na aplicação de tensão no compósito. Em uma análise microestrutural do compósito sujeito a aplicação de tensão, a sua resistência se dá pelo caminho que a trinca percorrerá, em áreas mais fracas (PUKANSZKY, 1988).

Partículas duras afetam a resistência de duas maneiras, sendo o efeito de enfraquecimento devido à concentração de tensão que causam, e outro é o efeito da carga (reforço), que pode servir de barreira a propagação de trincas. Por isso a resistência do compósito é menor que a da matriz em alguns casos, e em outros a carga tem efeito positivo significativo (MÓCZÓ et al, 2003). Porém, não existe uma teoria universal da resistência, a qual depende de vários fatores como tamanho de partículas, teor de partículas, caminho percorrido até a fratura, tamanho do defeito e sua distribuição espacial pelo material, entre outros (CALLISTER,2002).

Os valores do parâmetro “B” dos compósitos obtidos por meio das extrusoras mono e dupla rosca são mostrados na Tabela 8. Os padrões de distribuição foram observados, independentemente da maneira como os compósitos foram processados, por extrusora mono rosca ou extrusora dupla rosca. As extrusoras de parafuso duplo são frequentemente preferidas para a composição de compósitos poliméricos porque geralmente podem fornecer uma mistura mais eficaz do que as extrusoras de rosca única. No entanto, de acordo com (MONDADORI et al, 2008), as extrusoras mono rosca são geralmente menos dispendiosos e mais facilmente disponíveis para fins comerciais.

Comparando os resultados obtidos por Pukanszky e Nicolais-Narkis, descritos na Tabela 7 e Tabela 8, respectivamente, é visível o melhor comportamento do compósito de PPCC com adição de 6% de PEAM, este apresentou melhor adesão da matriz-reforço pelo modelo de Pukanszky (parâmetro B) como também um melhor nível de adesão pelo modelo de Nicolais-Narkis (parâmetro K).

Os modelos de Pukánszky e Nicolais-Narkis revelaram que os compósitos de PPCC com adição de 6 e 10% de PEAM foram mais propensos a suportar cargas do que o compósito com concentração de 2%PEAM e o PPCC sem o agente compatibilizante. Além disso, a adição de PEAM teve efeito positivo em melhorar a adesão interfacial em todos os compósitos, quando comparado aos de PPCC obtidos pelos dois tipos de processos.

5.6. Resistência ao impacto

Na Tabela 9 são apresentados os valores de resistência ao impacto calculados a partir da Equação (7) para o PP puro e os compósitos obtidos nesse trabalho, como

também os valores para essas mesmas amostras obtidas usando a extrusora dupla rosca (Melo, 2018).

Tabela 9 - Resistência ao impacto do PP e dos compósitos misturados em mono e dupla rosca.

Amostras	Extrusoras	
	Mono Rosca (J/m)	Dupla Rosca ¹ (J/m)
PP	41,55± 3,8	39,82±0,18
PPCC	32,05 ± 4,3	33,44±0,14
PPCC2%PEMA	37,20± 2,1	27,53±0,35
PPCC6%PEMA	32,25± 2,9	26,17±0,18
PPCC10%PEMA	33,45± 4,0	24,72±0,15

¹Dados obtidos por Melo (2018)

A rigidez do material pode ser prontamente melhorada adicionando micro ou nano partículas. No entanto, a resistência ao impacto depende fortemente dos mecanismos de fratura, apresentando relação com a capacidade do compósito de absorver energia por impacto (LEONG et al, 2005).

Aumentar a dispersão das partículas através do agente compatibilizante PEAM pode reduzir as interações entre as partículas, dificultando assim a formação de aglomerados (MONTE SJ., 1985). O aumento da tenacidade, como consequência desses tratamentos da adesão matriz/partículas, tem sido atribuído à formação de cavidades interpartículas, que poderiam atuar como “amortecedores” de tensão de impacto. Assim, acredita-se também que essas cavidades poderiam auxiliar nessa absorção de energia necessária para uma boa resistência ao impacto (LEONG et al, 2005). O efeito dispersivo dos agentes compatibilizantes também podem ajudar a manter um certo nível de homogeneidade ao longo de todo o compósito, o que é muito importante para manter as partes internas dos compósitos intactas (PUKANSZKY B., 1995). Consequentemente, a maioria das propriedades mecânicas pode ser preservado desta forma. Como observado na análise morfológica, o baixo teor de partículas não levou à formação de cavidades interpartículas que pudessem impedir a propagação de trincas, logo não foi observado melhoria nos resultados da resistência ao impacto.

A partir dos resultados obtidos e apresentados na Tabela 9, pode se observar que o valor de resistência ao impacto do PP puro foi maior que os valores apresentados pelos compósitos. No entanto, os valores foram equiparáveis entre os compósitos obtidos pela mono rosca, considerando os erros das medidas. A mesma tendência

também foi observada para as amostras obtidas usando a extrusora dupla rosca (Melo, 2018). Pode-se observar que os valores de resistência ao impacto dos compósitos de PPCC usando os dois tipos de misturas foram praticamente iguais. Porém, os compósitos compatibilizados utilizando a mono rosca apresentaram valores maiores de resistência ao impacto do que os valores das amostras obtidas por Melo (2018).

Em consideração a percentagem de PEMA utilizada, a adição de 2% no compósito de PP com concha calcinada na mono rosca, demonstrou melhor resultado. Enquanto entre os compósitos obtidos pela dupla rosca, o compósito PPCC apresentou resultado melhor. A partir dos modelos de Nicolas Narkis e de Pukanszky pode se observar que os compósitos PPCC obtido pela dupla rosca e o compósito com 2% de PEAM obtido pela mono rosca foram os que apresentaram menor adesão interfacial. Pode-se sugerir que espaços interpartículas devido a menor adesão possa ter contribuído com mecanismo de descolamento de partícula que absorveu a energia de impacto imposta à matriz de PP nesses compósitos. Pode-se observar que a propriedade de impacto dos compósitos foi sensível aos tamanhos das partículas da concha calcinada, quando as partículas foram mais grosseiras, essa propriedade foi mais afetada mesmo que os compósitos tenham sido misturados na extrusora dupla rosca.

5.7. Propriedade mecânica sob flexão

A Tabela 10 apresenta os resultados do comportamento mecânico sob flexão do PP puro e seus compósitos, nas extrusoras mono e dupla rosca:

Tabela 10 - Ensaio de Flexão do PP e dos compósitos misturados em mono e dupla rosca.

Ensaio de Flexão do PP e seus compósitos.

Amostras	PP		PPCC		PPCC2%PEAM		PPCC6%PEAM		PPCC10%PEAM	
	Mono /Dupla		Mono /Dupla		Mono /Dupla		Mono /Dupla		Mono /Dupla	
	rosca ¹		rosca ¹		rosca ¹		rosca ¹		rosca ¹	
Resistência a flexão (MPa)	40,579	± 0,223	36,6330	± 0,221	39,945	± 0,242	37,781	± 0,223	41,3208	± 0,774
	38,603	± 0,692	40,995	± 0,436	36,976	± 0,394	39,855	± 0,316	36,470	± 0,322

Módulo de elasticidade (MPa)	1180,9 ± 0,561	1152,9 ± 0,45	1330,8 ± 0,557	1329,79 ± 0,55	1398,02 ± 0,821	1403,9 ± 0,563	1334,8 ± 0,632	1356,1 ± 0,510	1327,0 ± 0,438	1328,5 ± 0,543
-------------------------------------	-------------------	------------------	-------------------	-------------------	--------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------

¹Dados obtidos por Melo (2018)

Observa-se que os melhores resultados de resistência a flexão e módulo de elasticidade foram obtidos nos compósitos extrudados em extrusora mono rosca. Fato que pode estar relacionado as granulometrias diferentes entre as amostras do presente trabalho e as avaliadas por Melo (2018), demonstrando que grãos mais finos e distribuídos na matriz, proporcionam maiores resistências.

Ainda pode-se constatar que de modo geral o compósito de PPCC com 2% de PEAM extrudados em extrusora mono rosca foi o que apresentou melhores resultados sob solicitação mecânica de flexão. Fato esse explicado pela boa dispersão das partículas de CC na matriz, diminuindo a fragilidade do PP e consequentemente aumentando o seu módulo de elasticidade. Conforme os resultados de YAO et al, 2014, no qual amostras de PP com enchimento de CC modificado por ácido clorídrico e o furfural para preparar enchimento modificados de ACC e FCC, respectivamente com teores variando de 5, 7 e 15% em massa, demonstram o comportamento mecânico parecido(YAO et al, 2014).

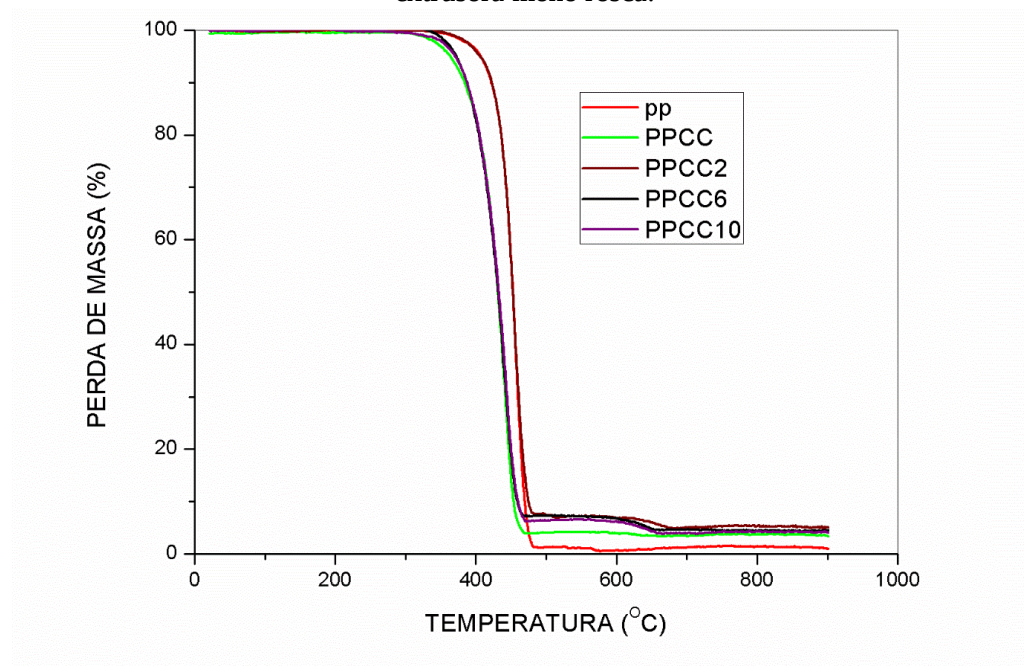
5.8. Análise termogravimétrica

Para investigar o comportamento de decomposição do PP puro e seus compósitos, que está diretamente associado aos processos de degradação dos polímeros, registram-se as curvas de perda de massa (ATG). Essa análise foi conduzida apenas para os compósitos obtidos usando a extrusora mono rosca, devido aos teores de cargas serem próximos entre os compósitos obtidos pelos dois tipos de processos, como também pelo fato dos resultados das propriedades mecânicas terem sido melhores para os compósitos obtidos pela mono rosca.

As perdas de massa dos compósitos de PPCCPEAM encontram-se expostas nas curvas termogravimétricas em temperaturas que variam de 50°C até 900°C, como visualizado na Figura 20. O PP puro apresenta apenas um evento de degradação, enquanto os compósitos apresentam esse evento devido ao PP e outro devido as partículas da concha calcinada. A temperatura inicial onde se detecta a primeira perda

de massa é chamada então de “*Tonset*”, a segunda é onde a temperatura indica que a variação de massa foi concluída, chamado de “*Tfinal*”; já a temperatura na máxima taxa de degradação *Tmáx* é determinada pelo pico da derivada da perda de massa (DTG). Tanto o PP quanto o compósito PPCC2%PEAM apresentam perda de massa inicial semelhantes entre si, conforme pode se observar na Tabela 11.

Figura 20 - Análise Termogravimétrica (ATG) do PP e seus compósitos extrudados em extrusora mono rosca.



Na Tabela 11 são apresentados os valores da análise termogravimétrica (TG) realizada nos compósitos de PP com a concha calcinada e adições de PEAM em percentagens diferentes.

Tabela 11 - Parâmetros termogravimétricos obtidos para o PP puro e seus compósitos.

	Tonset	T90	T80	T máx	T final	%Cinzas
	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	à 600 °C (%)
PP	422,16	424,37	436,72	455,95	487,24	0,00
PPCC	362,47	385,07	404,76	444,78	474,63	4,45
PPCC2%PEAM	413,63	425,49	437,17	454,70	484,47	7,08
PPCC6%PEAM	366,73	383,43	402,33	441,68	478,70	6,84
PPCC10%PEAM	381,53	393,64	408,50	445,70	475,07	6,41

OBS: Temperatura (T)

A amostra de PP puro, usado como referência, apresentou um evento exotérmico na faixa de temperatura de 422,16°C até 487,24°C na curva de TG (Figura 20), demonstrando que apresenta processos de degradação em temperaturas mais elevadas que os compósitos. Logo o PPCC com 2% de PEAM apresentou perda de massa entre as faixas de 413,63 °C até 484,47 °C. Este compósito foi o que mostrou melhor comportamento, sendo menos sensível à degradação do que os demais, apresentando sua temperatura máxima de degradação igual a 454,70 °C. Em geral, todos os compósitos de PP apresentaram evento exotérmico na faixa de 362 °C até 484 °C, observável na Tabela 11. Além do evento de perda de massa do PP, também se observa o evento da concha calcinada que começa a perder massa acima de 600 °C, corresponde a degradação do carbonato de cálcio em acordo com o observado por MELO (2019). Pode se observar que apenas o compósito PPCC2%PEAM apresentou valores de temperaturas similares as do PP nas perdas de massa a 90, 80 e na temperatura máxima. Já os demais compósitos com ou sem PEAM apresentaram temperaturas iniciais inferiores ao PP puro. Já com respeito a temperatura de degradação máxima, temperatura final e temperaturas nas perdas de massa em percentagem a 90(T90) e 80(T80), as reduções foram menores para esses compósitos comparados ao PP e ao compósito PPCC2%PEAM.

Analizando o teor de cinzas da carga inorgânica (CC) introduzida na matriz polimérica de PP, através da análise da perda de massa da concha calcinada, observa-se conforme a Tabela 11 que na temperatura de 600 °C. Os compósitos apresentam teores de cinzas variados, com o menor valor para o compósito com a concha apenas calcinada, como também foi observado no ensaio de teor de cinzas (Tabela 3).

6. CONCLUSÕES

O tipo de mistura utilizando extrusora mono ou dupla rosca não afetou significativamente o teor de cinzas presentes entre os compósitos após o processo de queima. Portanto, pode-se concluir que a incorporação do pó de CC na matriz foi difícil para ambos os tipos de misturas porque ocorreu diminuição no teor de partículas independente da máquina utilizada. A adição do PEAM aos compósitos resultou em aumento do teor de cinzas, reduziu a medida do índice de fluidez e aumentou a dispersão das partículas da concha calcinada em comparação aos sem compatibilizante. O teor de cinzas do compósito com a concentração de 6% de PPPEAM foi o mais elevado, considerando as partículas da concha remanescentes em todos os compósitos.

Ao se utilizar a extrusora dupla rosca, mesmo utilizando partículas mais grosseiras da concha ainda foi possível obter compósitos com partículas dispersas e aderidas na matriz de PPPEAM, principalmente com 6% de PEAM. A mesma tendência foi observada para os compósitos com menores tamanhos de partículas da concha misturados utilizando a extrusora mono rosca, principalmente para o compósito com 6 e 10% de PEAM.

Pode-se concluir que os compósitos de PPCCPEAM e o PP puro são passíveis de comparação quando moldados por extrusão em extrusoras mono e dupla rosca, alterando os tamanhos das partículas, apesar de não demonstrarem diferenças de resultados significativas, havendo apenas uma pequena variação no comportamento mecânico dos compósitos entre si. Assim, pode-se concluir que as extrusoras mono rosca, que são equipamentos de custo menor, exercem função semelhante a dupla rosca em se tratando de compósitos com partículas mais finas, com a interface compatibilizada. No caso de utilização de extrusora dupla rosca, a granulometria poderá ser mais grosseira, fato justificado pelo poder de mistura desse maquinário. E levando em consideração que a concha de molusco é de uma dureza bastante elevada, vale ressaltar a dificuldade de moagem desse material. Isso se justifica pois os compósitos foram preparados utilizando peneiras de granulometrias diferenciadas, na dupla rosca se usou peneira 200 mesh, enquanto na mono rosca 325 mesh.

Os efeitos combinados do tamanho de partículas e dos diferentes tipos de mistura afetaram a dispersão e distribuição da concha calcinada na matriz polimérica, resultando em decréscimo da resistência ao impacto. O compósito misturado na mono rosca com 2% de PEAM foi o que teve menor decréscimo dessa propriedade, em torno

de 10,5% em relação ao PP, indicando que a menor concentração, modificação com PEAM e o menor tamanho de partícula, são as condições mais indicadas para esse fim. Somado a isso, esse compósito apresentou mais elevada temperatura entre os demais para ocorrer 20% da perda de massa.

Os modelos estudados de Pukansky e Nicolais-Narkis demonstraram a eficácia do agente de acoplamento na adesão matriz/enchimento principalmente no compósito de PPCC com adição de 6% de PEAM, com valores de B mais altos e de K mais baixos, sugestivos de maior adesão interfacial.

REFERÊNCIAS

- ASTM D5630-13, Standard Test Method for Ash Content in Plastics, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013.
- ASTM-D-638, Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2008.
- ASTM D1238, Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013.
- ASTM D256-10, Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2010.
- ASTM D790, Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2017.
- ATLAS GEOGRÁFICO DA PARAÍBA, Governo do Estado da Paraíba, Secretaria de Educação – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa. GRAFSET. p. 99, 1985.
- AVILA, A.F., Paulo, C.M., Santos, D.B., Fari, C.A. Estudo do Comportamento Mecânico de um Composito Particulado de Matriz Polimérica, *Materials Characterization*, 50, 281–291, 2003.
- 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 alkyl-imidazolium salts and their application in nanocomposites. *Thermochimica Acta*, Amsterdam, v. 409, n. 1, p. 3-11, 2004.
- ARAÚJO, M.C. Análise quantitativa global das espécies de importância comercial do estuário do Rio Paraíba do Norte, Paraíba, Brasil. Relatório Técnico Final, NEPREMAR/UFPB, João Pessoa, p. 134-137, 1980.
- BARTCZAK1A, Z., A. S. A., *, R.E. Cohena, M. Weinbergb. "Toughness mechanism in semi-crystalline polymer blends: II. Highdensity polyethylene toughened with calcium carbonate filler particles." *Elsevier/Polymer: Polymer V.* 40, p. 2347–2365, 1998.
- BARROS Junior,L.P.; Amaral,C.R.;Rodríguez,R.S.J. Propriedades Mecânicas e Aspectos da microestrutura de Sistemas Epoxídicos DGEBA. II Congresso Fluminense de Iniciação Científica e Tecnológica, 2005.

BEZERRA, U.T.A.; Almeida, F.L.P; Silva, L.B; Barbosa, N.P; Passos, T.A;Cavalcante, D.G.L; *Production of Filler Aggregate from Waste of Bivalves Molluscs Shells*. Jornal of Civil Engineering and Architecture, Issn 1934-7359, V. 5: p. 363-367, 2011

BIGG, D. M. Mechanical properties of particulate filled polymers. Polymer Composites, Brookfield, V. 8, n. 2, p. 115-122, 2004.

BLEDZKI, A.K., J. Gassan, Composites reinforced with cellulose based fibres, Prog. Polym. Sci. V. 24, p. 221–274, 1999.

BRASKEN, Glossário de termos aplicados a polímeros. Boletim técnico.Jul/2018.

CÁCERES, A. C., CARNEVAROLO, S. V. Degradação do polipropileno durante extrusão e a geração de compostos orgânicos voláteis. São Carlos, Polímeros: Ciência e Tecnologia, V. 19, n.1, p. 79-84, 2009.

CANEVAROLO JR., Sebastião V. Ciência dos Polímeros: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros. 2.ed. São Paulo: Artliber Editora, 2002.

CALLISTER JUNIOR, W. D. Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução .7ª Ed. Nova York: Ed. LTC, 2002.

CERON,L.P;Einloft,S.M.O;Ligabue,R.A;Lopes,N.F. Comportamento Mecânico à Tração da Resina Epóxi DGEBA/Poli aminoamida e Amina para Diferentes Formulações da Razão Estequiométrica. PUCRS, 2003.

DOMINGUES, N., M. Camesasca, M. Kaufman, I. Manas-Zloczower, A. Gaspar-Cunha and J. A. Covas, Introduction Polymer Process, ANTEC 2006, Confer. Proceed, USA, p. 942, 2006.

FERNANDES, B. L., DOMINGUES, A.J., Caracterização de Polipropileno Reciclado para indústria automotiva. Curitiba, Polímeros: Ciência e Tecnologia, V. 17, n. 2, p. 85 - 87, 2007.

GARCIA, Amauri; Jaime A. Spin Jr.; Carlos Alexandre dos Santos – Ensaios dos materiais – LTC –2ª Ed. Livros técnicos e científicos , 2011.

GUILLET, A. Treatment of fillers with organofunctional silanes, technology and applications. Macromolecular Symposia, Weinheim,V. 194, n. 1, p. 63-74, 2003.

HARPER, Charles A; PETRIE, Edward M. Plastics materials and process: A concise encyclopedia. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2003.

HARADA, J. Moldes para a injeção de termoplásticos: Projetos e princípios básicos. São Paulo-SP. Editora Artliber, p. 308, 2004.

KAMAT, S., X. Su, R. Ballarini, A. H. Heuer, Structural basis for the fracture toughness of the shell of the conch Strombus gigas, Nature, V.405, 1036, 2000.

LEE, J.D; Química inorgânica não tão concisa, 5a Ed., Edgard Blucher, S. Paulo, 1999.

LENG, Yang – Materials Characterization: Introduction to Microscopic and Spectroscopic Methods – Editora John Wiley & Sons (Asia) Pte Ltd, 2008.

LEONG, Y.W., M.B. Abu Bakar, Z.A. Mohd Ishak, A. Ariffin, Characterization of talc/calcium carbonate filled polypropylene hybrid composites weathered in a natural environment, *Polym. Degrad. Stabil.* V. 83, p. 411–422, 2004.

LIANG, Yan; Zhao, Jie; Wang, Lai; Li, Feng-Min. The relationship between mechanical properties and crossed-lamellar structure of mollusk shells. *Materials Science & Engineering A*, V. 483, p. 309-312, 2008.

LINDT, J.T. and A.K. GHOSH, Fluid mechanics of the formation of polymer blends. Part I: Formation of lamellar structures, *Polym. Eng. Sci.*, V. 32, p. 1802, 1992.

LIN, Z.D., Z.X. Guan, C. Chen, B.F. Xu, Preparation, structures and properties of shell/polypropylene biocomposites, *Thermochim.* V. 551, p. 149–154, 2013.

MANRICH, Silvio. *Processamento de Termoplásticos: rosca única, extrusão e matrizes, injeção e moldes* - São Paulo: Artliber Editora, 2005.

MANO, E. B.; MENDES, L.C. *Introdução a Polímeros*, 2. ed. – São Paulo: Editora Edgard Bluncher, p. 191, 2004.

MAYER, C., Wang, X., Neitze, Macro- and micro-impregnation phenomena in continuous manufacturing of fabric reinforced thermoplastic composites, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, V. 29, p. 783–793, 1998.

MAYER, C., Wang, X., Neitze, Macro- and micro-impregnation phenomena in continuous manufacturing of fabric reinforced thermoplastic composites, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, V. 29, p.783–793, 1998.

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.

MELO, P. M. A., Compósitos particulados de polietileno de alta densidade e concha de molusco: efeito do teor e da granulometria. Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, 2013.

MICHAELI, W., Cramer, A., and Florez, L., *Polymeric Foams: Technology and Developments in Regulation, Process, and Products*, CRC Press, Cap.4, 2009.

MILOSLAVSKAYA, N.M., Changes in the Weight of *Macoma baltica* under Different Habitat Conditions, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, V. 89, n. 6, p. 1103–1105, 1953.

- NAUMOV A.D., Fedyakov V.V., Lukanin V.V. Peculiarities of benthos distribution in shallow-water inlets with a ridges in the their mouths. Berger V.Ya. (ed.)/ White Sea. Biological resources and problems of their rational exploitations. Part 1. St. Petersburg, p. 245-249, 1995.
- NIELSEN, L.; Landel, R.F. Mechanical properties of polymers and composites. New York: 2 ed. M. Dekker, 1994.
- PAUL, S. A.; Boudenne, A.; Ibos, L.; Candau, Y.; Joseph, K.; Thomas, Effect of fiber loading and chemical treatments on thermophysical properties of banana fiber/polypropylene commingled composite materials. S. Composites: Part A, V. 39, p. 1582-1588, 2008.
- PACKHAM, D. E. Surface roughness and adhesion. Surfaces, Chemistry and Applications. Midland, USA: Elsevier B.V., 2003. 317-349 p.
- PENG, H., LING, J., LIU, J., et al., "Controlled enzymatic degradation of poly (3-caprolactone)-based copolymers in the presence of porcine pancreatic lipase", Polymer Degradation and Stability, V. 95, n. 4, p. 643-650, 2010.
- PLAN, T. T.M.; DENICOLA Jr, A. J.; SCAHDLER, L. S. Effect of addition of polyoxypropylenediamine of morphology and mechanical properties of maleated polypropylene/maleated rubber blends. Journal of Applied Polymer Science, V.68, p. 1451-1472 ,1998.
- PLUTA, M.; BARTCZAK, Z.; PAWLAK, A. et al. Phase structure and viscoelastic properties of compatibilized blends of PET and HDPE recyclates. Journal of Applied Polymer Science, V. 826, p. 1423-1436, 2001.
- RAY SS, Okamoto M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. Prog Polym Sci, V. 28, p. 539–641, 2003.
- ROSATO, D. V., Extruding Plastics: A Pratical Processing Handbook, Chapman & Hall, 1998.
- SHAW, A., Sriramula, S., Gosling, P.D., and Chryssanthopoulo, M.K. A critical reliability evaluation of fibre reinforced composite materials based on probabilistic micro and macro-mechanical analysis, Composites Part B, V.41, 446–453, 2010.
- SOUZA, Sérgio Augusto de., Ensaios Mecânicos de Materiais Metálicos — 5ª Edição — 1982
- SUZUKI, Michi; NAGASAWA, Hiromichi; Mollusk shell structures and their formation mechanism; Canadian Journal of Zoology, V. 91, p. 349-366, 2013.

SUETSUGU, Y., “The Effect of Mixing on Some Properties of Compounds and Composites,” in *Mixing and Compounding of Polymers*, I. Manas-Zloczower and Z. Tadmor, Eds., Hanser Publishers, Munich, 1994.

SUDENE - <http://www.sudene.gov.br/acervo> - 1969

TADMOR, Z., *J Appl Polym Sci*, Principles of Polymer Processing, V. 18, p. 1753, 2004.

VAIMAKIS, Tiverios C., *Thermogravimetry (TG) or Thermogravimetric Analysis (TGA)* - Chemistry Department, University of Ioannina, Greece, 1998.

ZHU, J.H., J.M. Song, S.H. Yu, W.Q. Zhang, J.X. Shi, Mineralization for micropatterned growth of carbonate nanofibers, *Cryst. Eng. Comm.* V.11, p. 539–541, 2009.

ZHU ZK, Yang Y, Yin J, Qi ZN. Preparation and properties of organo soluble polyimide/silica hybrid materials by sol–gel process. *J Appl Polym Sci* V.40, p. 4407–4414, 1998.

WANG, G., X.Y. Chen, R. Huang, L.J. Zhang, Nano-CaCO₃/polypropylene composites made with ultra-high-speed mixer, *J. Mater. Sci. Lett.* V.21, p. 985–986, 2002.

WALLHEINKE, K.; HECKMANN, W.; POTSSCHKE, P. et al. Localizing compatibilizers in immiscible blends by SEM. *Polymer Testing*, V. 17, 247-255, 1998.

WILCZYNSKI, K., Z. Szymaniak, and A. Nastaj, “Development of Morphology in Single-Screw Extrusion of Polyblends,” in *The Annual Meeting of the Polymer Processing Society*, PPS-18, 2003.

YAO, Z.T., Chen, T., Li, H.Y., Xia, M.S., Ye, Y. Zheng, J. Hazard. Mater., Mechanical and thermal properties of polypropylene (PP) composites filled with modified shell waste, V.262, p. 212-217, 2013

YAO, Z., Xia, M., Ge, L., Chen, T., Li, H., Ye, Y. and Zheng, H., Mechanical and thermal properties of polypropylene (PP) composites filled with CaCO₃ and shell waste derived bio-fillers, *Fiber Polym.* 151278, 2014.

Z. BARTCZAK¹, A. S. A., *, R.E. Cohena, M. Weinberg^b (1997/1998). "Toughness mechanism in semi-crystalline polymer blends: II. Highdensity polyethylene toughened with calcium carbonate filler particles." *Elsevier/Polymer: Polymer*, V.40 p. 2347–2365, 1999.

PACKHAM DE. Trabalho de adesão: ângulos de contato e mecânica de contato. *Int J Adhes Adhes* 1996;16:121–8, 1996.

CRETON C, Kramer EJ, Brown HR, Hui CY. Adesão e fratura de interfaces entre polímeros imiscíveis: da escala molecular à escala contínua. *Adv Polym Sci* 2001;156: 53-136, 2001.

HARDING PH, Berg JC. A caracterização da resistência interfacial usando compósitos de partícula única. *J Adhe Sci Technol* 1997;11: 1063–76, 1997.

PUKANSZKY B, Voros G. Mecanismo de interações interfaciais em compósitos preenchidos com partículas. *Compos Interf* 1993;1:411–27 1993.

PUKANSZKY B. Compósitos. In: Karger-Kocsis J, editor. *Polipropileno: estrutura, blendas e compósitos*, vol. 3. Londres: Chapman & Hall; pág. 1-70, 1995.

PUKANSZKY B, Turcsanyi B, Tudos F. Efeito da interação interfacial na tensão de escoamento de tração de compósitos poliméricos. In: Ishida H, editor. *Interfaces em compósitos poliméricos, cerâmicos e de matriz metálica*. Amsterdã: Elsevier; pág. 467-77, 1988.

NICOLAIS L, Nicodemo L. Resistência do compósito particulado. *Polímero Eng Sci* 1973;13:469, 1973.

NICOLAIS L, Narkis M. Comportamentos de tensão-deformação de compósitos SAN/vidro na região vítrea. *Polym Eng Sci* 1971;11:194-9, 1971.

ZHANG YH, Wu JT, Fu SY, Yang SY, Li Y, Fan L, et al. Estudos de caracterização e propriedades mecânicas criogênicas de filmes nanocompósitos de silicato em camadas de poli-imida. *Polímero* 2004;45: 7579-87, 2004.

WANG Z, Lan T, Pinnavaia TJ. Nanocompósitos híbridos orgânicos-inorgânicos formados a partir de um polímero epóxi e um ácido silícico em camadas (magadiita). *Chem Mater* 1996;8:2200–4, 1996.

CHO JW, Paul DR. Nanocompósitos de Nylon 6 por composição de fusão. *Polímero* 2001;42:1083-94, 2001.

TJONG SC. Propriedades estruturais e mecânicas do nano polímero compostos. *Mater Sci Eng R* 2006;53:73–197, 2006.

GIANNELIS EP. Nanocompósitos de silicato em camadas de polímero. *Adv Mater* 1996;8:29–35, 1996.

KOJIMA Y, Usuki A, Kawasumi M, Fukushima Y, Okada A, Kurauchi T, et al. Síntese de um vaso de híbrido de argila nylon-6. *J Polym Sci Parte A Polym Chem* 1993;31:1755–8, 1993.

TYAN HL, Liu YC, Wei KH. Nanocompósito de argila/poliimida aprimorado termicamente e mecanicamente via argila organofílica reativa. *Chem Mater* 1999;11:1942-7, 1999.

NICOLAIS L, Nicodemo L. Efeito da forma das partículas nas propriedades de tração de compósitos termoplásticos vítreos. *Int J Polym Mater* 1974;3:229,1974.

ZHU ZK, Yang Y, Yin J, Qi ZN. Preparação e propriedades de materiais híbridos poliimida/sílica organossolúvel pelo processo sol-gel. *J Appl Polym Sci* 1999;73:2977-84, 1999.

WANG M, Berry C, Braden M, Bonfield W. Young e módulos de cisalhamento de polietileno preenchido com partículas cerâmicas. *J Mater Sci Mater Med* 1998;9:621-4, 1988.

HSUEH CH. Efeitos das proporções de inclusões elipsoidais na transferência de tensões elásticas de compósitos cerâmicos. *J Am Ceram Soc* 1987;72: 344-7, 1987.

YOUNG RJ, Beaumont PWR. Efeito da composição na fratura de compósitos epóxi resina preenchidos com partículas de sílica. *J Mater Sci* 1977;12: 684-92, 1977.

NAKAMURA Y, Yamaguchi M, Okubo M, Matsumoto T. Efeitos do tamanho das partículas nas propriedades mecânicas e de impacto da resina epóxi preenchida com sílica esférica. *J Appl Polym Sci* 1992;45:1281-9, 1992.

REYNAUD E, Jouen T, Gauthier C, Vigier G, Varlet J. Nanofillers em matriz polimérica: um estudo sobre PA6 reforçado com sílica. *Polímero*;42:8759- 68, 2001.

ZHU ZK, Yang Y, Yin J, Qi ZN. Preparação e propriedades de materiais híbridos poliimida/sílica organossolúvel pelo processo sol-gel. *J Appl Polym Sci*;73:2977-84, 1999.

DEKKERS MEJ, Heikens D. O efeito da adesão interfacial no comportamento de tração de compósitos de poliestireno-vidro. *J Appl Polym Sci*; 28:3809-15, 1983.

LIANG JZ, Li RKY, Tjong SC. Comportamento à fratura por tração e análise morfológica de compósitos de polietileno de baixa densidade preenchidos com esferas de vidro. *Plast Rubber Compos Process Appl*;26:278-82, 1997.

DANUSSO F, Tieghi G. Força versus composição de compósitos particulados de matriz rígida. *Polímero*; 27:1385-90, 1986.

LEVITA G, Marchetti A, Lazzeri A. Fratura de compósitos ultrafinos de carbonato de cálcio/polipropileno. *Polym Compos* 1989;10: 39-43, 1989.

KENDALL K. Fratura de polímeros preenchidos com partículas. *Brit Polym J* 1978;10:35-8, 1978.

BAKER RA, Koller LL, Kummer PE. Carbonato de cálcio. In: Katz HS, Milevski JL, editores. Manual de enchimentos para plásticos. 2ª edição. Nova York: Van Nostrand Reinhold Co; 1987. pág. 119-42, 1987.

FU Q, Wang G. Polietileno endurecido por partículas inorgânicas rígidas. Polym Eng Sci 1992;32:94–7.

BARTCZAK Z, Argon AS, Cohen RE, Weinberg M. Mecanismo de tenacidade em misturas de polímeros semicristalinos: II. Polietileno de alta densidade temperado com partículas de enchimento de carbonato de cálcio. Polímero 1999;40:2347-65, 1999.

MÓCZÓ J, Fekete E, Lászl K, Pukánszky B. Aggrdation de partículas de enchimento: fatores, determinação, propriedades. Macromol Sym. 2003;194:111-24, 2003.

MONDADORI, N. M. L.; Nunes, R. C. R.; Zattera, A. J.; Oliveira, R. V. B.; Canto, L. B. Relationship between processing method and microstructural and mechanical properties of poly(ethylene terephthalate)/short glass fiber composites. Journal of Applied Polymer Science 109(5):3266 – 3274, 2008.

LEONG YW, Abu Bakar MB, Mohd Ishak ZA, Ariffin A. Effects of filler treatments on mechanical, flow, thermal and morphological properties of talc and calcium carbonate filled polypropylene hybrid composites. Journal of Applied Polymer Science, 2005.

MONTE SJ. Ken-react reference manual-titanate, zirconate and aluminate coupling agents. Kenrich Petrochemicals Inc 1985:23–30, 1985.

Esquema do processo de injeção- (<http://www.engeplas.com.br/solucoes/moldagem.asp> em 28/04/2022)

MELO PMA, Macêdo OB, Barbosa GP, Ueki MM, Silva LB. Altocompósitos de polietileno de densidade / concha de molusco - resíduos: efeitos de tamanho de partícula e agente de acoplamento na morfologia, mecânica e propriedades térmicas. J Mater Res Technol; 8 (2): 1915-1925, 2019.

DENYO Silva; Nito Angelo; Debacher; Armando Borges de Castilhos Junior; Fabio Rohers. Physical chemistry and micro structural characterization of shells of bivalve mollusks from sea farmer around the Santa Catarina island. Quím. Nova 33 (5), 2010.