



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

**COMPÓSITOS PARTICULADOS DE POLIETILENO DE
ALTA DENSIDADE E CONCHA DE MOLUSCO: EFEITO DO
TEOR E DA GRANULOMETRIA**

Patrícia Maria Alves de Melo

**João Pessoa – PB
2013**

Patrícia Maria Alves de Melo

**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 Ciências e Engenharia
de Materiais como requisito parcial à
obtenção do título de MESTRE EM
ENGENHARIA DE MATERIAIS.**

Orientador: Prof(a). Dr(a). Lucineide Balbino da Silva

Co-orientador: Prof(a). Dr(a). Amélia Severino Ferreira e Santos

Agência Financiadora: CAPES

**João Pessoa – PB
2013**

À minha mãe (*in memória*) e ao meu pai Expedito, pelo amor, apoio moral que sempre esteve presente ao meu lado, nas minhas decisões, inclusive a de sair de Manaus e vim fazer mestrado na Paraíba. Amo-te.

Às minhas irmãs e irmãos pela força, palavras de incentivo, confiança, carinho meus sinceros agradecimentos, amo vocês.

E à minha tia Zélia que sempre esteve presente com sua atenção e no momento de decidir pelo mestrado foi peça chave, estando ao meu lado. Amo-te.

E aos meus sobrinhos amo todos.

AGRADECIMENTOS

A **DEUS** por me iluminar e para a realização deste trabalho.

As Professores Dr(a) Lucineide Balbino da Silva e a Dr(a) Amélia Severino Ferreira e Santos pela orientação e incentivo dado durante a realização deste trabalho.

Aos Professores Dr(a) Itamara Farias Leite, Dr(a) Laura Hecher de Carvalho, Dr. Eliton M. C. de Macêdo, Dr. Juliano E. Oliveira e Dr. Tomás Jefferson de Melo pelas contribuições técnica e científicas.

Ao Professor Dr. Marcelo M. Ueki pela colaboração e participação com o processamento dos compósitos, meus sinceros agradecimentos.

Ao Laboratório de Solidificação Rápida (LSR) e ao Departamento de Engenharia de Materiais do Centro de Tecnologia/UFPB pelos equipamentos necessários para a realização desta pesquisa.

A Capes pela bolsa concedida.

Ao CNPq pelo suporte financeiro dado ao projeto universal 476514/2010-0

Ao Professor Ulisses Targino do Instituto Federal da Paraíba que dão as conchas.

Ao Sr. Giancarlo Illiano da MegMa-Max Ltda empresa que dão o agente de acoplamento Titanato e a Poliútil SA pela doação do polietileno de alta densidade na fase inicial desse trabalho.

Aos amigos de trabalho, Lucas, Rógerson, Murilo, Itamara e os demais colegas do mestrado com quem tive a oportunidade de conviver e conhecer.

Aos Técnicos e amigos André, Breno e Joelma pela ajuda e treinamento para o uso dos equipamentos.

Às amigas de Manaus Ana Emilia, Sandra Suane, Manuela e Roberta pela força e incentivo.

E a todos que contribuíram direto e indiretamente para a realização deste trabalho meus sinceros agradecimentos.

SE AVEXE NÃO...
AMANHÃ PODE ACONTECER TUDO
INCLUSIVE NADA
SE AVEXE NÃO...
QUE A BURRINHA DA FELICIDADE
NUNCA SE ATRASA
SE AVEXE NÃO...
TODA CAMINHADA COMEÇA
NO PRIMEIRO PASSO
A NATUREZA NÃO TEM PRESSA
SEGUE SEU COMPASSO
INEXORAVELMENTE CHEGA LÁ...

DE: ACCIOLY NETO

RESUMO

Nos últimos anos existe uma preocupação muito grande com meio ambiente. O presente estudo tem como objetivo estudar a viabilidade do uso de pó de conchas de moluscos, como carga particulada em compósitos poliméricos de polietileno de alta densidade, (PEAD) a fim de que essa pesquisa contribua potencialmente para amenizar o impacto ambiental causado pelo aumento da produção dessas conchas, associadas com as atividades comerciais de moluscos, ao longo de toda a costa do estado da Paraíba. Com este objetivo foi realizado um estudo sobre a influência da concha, nas concentrações de 2, 5, 8% em massa, nas granulometrias de 200 e 325 mesh, sobre as propriedades mecânicas, morfológica e térmica do PEAD puro. Neste estudo, um agente de acoplamento titanato também foi utilizado para tratar as superfícies das partículas do pó da concha do compósito contendo uma concentração de 5 % de concha. Os compósitos foram processados em uma extrusora mono rosca com um componente de mistura(Madock) e os corpos de prova foram moldados por injeção. Foi realizado uma caracterização química no pó da concha por fluorescência de Raio X para verificar seus constituintes, e encontrando 97,95% de oxido de cálcio constituinte principal do carbonato de cálcio. Também foi realizada análise de MFI, caracterização térmica, morfológica e mecânica para todos os compósitos e para o PEAD puro. O MFI dos compósitos teve pequena alteração, logo a carga não influenciou o comportamento reológico do PEAD. O grau de cristalinidade do PEAD puro aumentou à medida que o teor de pó de concha foi aumentado, sendo que a composição de 5% em massa, na granulometria de 325 mesh foi a que apresentou maior aumento, quase 29% com relação ao puro, já o compósito com 5% em massa de pó de concha(200 mesh) tratado com agente de acoplamento titanato teve um aumento de quase 38%. Esse comportamento indica um provável efeito nucleante dessas partículas. A superfície de Fratura mostrou que existe pouca adesão entre as fases presentes e que existem aglomerados das partículas, principalmente com a composição de 8% nas duas granulometrias. A adição da concha alterou as propriedades mecânicas sob tração do PEAD puro, de um modo geral, sua rigidez foi aumentada, exceto os compósitos contendo 5% em massa, que diminuíram o módulo de elasticidade do PEAD puro. A resistência ao impacto e as propriedades mecânicas sob flexão do PEAD puro foram aumentadas com a adição do pó de concha, com a granulometria mais fina. O pó da concha é um reforço particulado potencial para o uso em compósitos de PEAD.

ABSTRACT

In last years there has been a huge concern about environment. This present study aims to study the viability of using mollusk shell powder, as particulate reinforcement in polymer composites of High Density Polyethylene (HDPE), in order to this research contributes potentially to mitigate the environmental impact caused by increase of shell waste associated with mollusk commercial activities on the coast of Paraíba State. To this end, a study on influence of mollusk shell additions (for concentrations of 2, 5 and 8% in weight and for granulometries with both 200 and 325 meshes) in changing the mechanical, morphological, and thermal properties of pure HDPE is done. In addition, a titanate coupling agent was used to treat surfaces of mollusk shell powder of the composite having 5% in weight of shell. All composites were processed in a single-screw extruder with a mixing component (Madock) and specimens are molded by injection. It was performed a chemical characterization of the shell powder by X-ray fluorescence in order to identify its constituents and it was found 97.95% calcium oxide, which is the main constituent of calcium carbonate. In addition, it was performed a MFI analysis and thermal, morphological, and mechanical characterization for all composites as well as for pure HDPE. The MFI analysis of the composites showed only slight changed, therefore the mollusk shell did not influence definitely on rheological behavior of the pure HDPE. The cristalinity degree of the pure UHWPE increased when mollusk shell powder was increased. The composition of 5% in weight with granulometry of 325 mesh produced the highest increase of cristalinity degree of non-treated powders, almost 29%, whereas 38% cristalinity degree was obtained when a 200-mesh composition of 5% in weight was treated with the titanate coupling agent. This behavior suggest a probable effect of particles as nucleating agent. Fracture surfaces show there is both low bonding among the phases and particle agglomerates, mainly in 8% composite for both granulometries. The addition of shell powder changed tensile mechanical properties of pure HDPE, where in major cases its stiffness was increased excepted for 5% compositions. Both the impact strength and bending mechanical properties of the pure HDPE were increased when the thinner shell powders were additioned. Hence shell powder is a potential particle reinforcement for use in HDPE composites.

PUBLICAÇÕES

Melo, P.M.A, Silva. L.B, *Santos, A. S. F, Tiberio A. Passos, Severino J. G. Lima*
COMPOSITE HDPE AND MOLLUSCAN SHELL WASTE: A THERMAL AND
MECHANICAL STUDY

Cobem 2013, trabalho aceito

Melo, P.M.A, Silva. L.B, *Santos, A. S. F, Ueki, M. M, Tiberio A. Passos, Severino J. G. Lima*
A INFLUÊNCIA DO PÓ CONCHAS DE MOLUSCOS, NAS PROPRIEDADES
MECÂNICAS, TÉRMICAS E MORFOLÓGICAS DO PEAD, CBPol 2013 trabalho aceito.

Melo, P.M.A, Silva. L.B, *Santos, A. S. F, Ueki, M. M., Tiberio A. Passos, Severino J. G. Lima*
THERMAL CHARACTERIZATION OF HIGH DENSITY
POLYETHYLENE/MOLLUSCS SHELL POWDER COMPOSITES, SBPMat 2013 trabalho
aceito.

SUMARIO

DEDICATORIA	II
AGRADECIMENTO	III
MENSAGEM	IV
RESUMO	V
ABSTRACT	VI
PUBLICAÇÕES	VII
SUMARIOS	VIII
LISTA DE TABELAS	X
LISTA DE FIGURAS	XI
1 INTRODUÇÃO	14
2 JUSTIFICATIVA	16
3 REVISÃO BIBLIOGRAFICA	17
3.1 MATERIAIS COMPÓSITOS	17
3.2 POLIETILENO PE.....	20
3.2.1 Polietileno de Alta Densidade PEAD.....	21
3.2.2 Propriedade do PEAD	22
3.2.3 Uso na Industria.....	22
3.3 CARGA MINERAL.....	23
3.3.1 O Efeito da Carga Mineral na Cristalização do Polímero	24
3.3.2 Tipos de Cargas	24
3.3.2.1 Carbonato de Cálcio	25
3.3.2.2 Conchas de moluscos.....	26
3.3.3 Compósitos Poliméricos com Adição de Carga Mineral como Reforço.....	27
3.4 AGENTE DE ACOPLAMENTO.....	31
3.4.1 Titanato.....	32
4 MATERIAIS E METODOS	35
4.1 MATERIAIS	35
4.2 FLUXOGRAMA ESQUEMÁTICO DO PROCESSAMENTO EXPERIMENTAL	35
4.3 MÉTODO	36
4.3.1 Preparação do Pó das Conchas de Moluscos.....	36
4.3.2 Análise da Fluorescência por Difração de Raio-X do pó da Concha	37
4.3.3 Processamento do PEAD puro e dos Compósitos	37

4.3.4 Propriedades Térmicas	38
4.3.4.1 Calorimetria Diferencia Exploratória (DSC)	38
4.3.4.2 Analise Termogravimétrica (TGA).....	39
4.3.4.3 Índice de Fluidez (MFI).....	40
4.3.5 Propriedades Mecânicas	41
4.3.5.1 Ensaio de Resistência a Tração.....	41
4.3.5.2 Ensaio de Resistência a Flexão	42
4.3.5.3 Resistência ao Impacto Izod com entalhe.....	42
4.3.6 Propriedade Morfológica.....	44
4.3.6.1 Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)	44
5 RELTADOS E DISCUSSÕES.....	45
5.1 ANÁLISE DA FLUORESCÊNCIA POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DO PÓ DA CONCHA.....	45
5.2 ÍNDICE DE FLUIDEZ (MFI)	45
5.3 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC).....	47
5.4 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (ATG)	51
5.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	53
5.6 PROPRIEDADES MECÂNICAS	61
5.6.1 Resistência a Tração	61
5.6.2 Resistência ao Impacto	64
5.6.3 Resistência a Flexão	66
6 CONCLUSÃO.....	71
7 REFERÊNCIAS	72
8 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	77

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – Principais Propriedades dos Diferentes tipos de Polietileno.	20
TABELA 2 - Principais Cargas Utilizada em Polímeros	25
TABELA 3 – Propriedades físicas e mecânicas do PEAD IA58.	35
TABELA 4 – Nomenclatura e composição do PEAD puro e dos compósitos processados por extrusão.	37
TABELA 5 – Temperatura de processamento por extrusão do PEAD puro e dos compósitos de PEAD/pó de concha nas concentrações de 2%,5%,8% em massa.	38
TABELA 6 – Condições de moldagem por injeção de PEAD puro e dos compósitos de PEAD/pó de conchas nas concentrações de 2%/5%/8% em massa.	38
TABELA 7 – Temperaturas usadas na moldagem por injeção do PEAD puro e dos compósitos de PEAD/pó de concha nas concentrações de 2%,5%,8% em massa.	38
TABELA 8 – Resultado da Fluorescência de Raio – X do pó da concha.	45
TABELA 9 – Propriedades térmicas do PEAD puro e dos compósitos de PEAD/pó de concha tratado com agente de acoplamento titanato.	47
TABELA 10 – Resultado da ATG do PEAD puro e dos compósitos de PEAD/pó de concha nas granulometrias de 200 e 325 mesh.	51
TABELA 11 – Resultados dos ensaios de tração: TENSÃO MAXIMA e DEFORMAÇÃO MAXIMA e MODULO DE ELASTICIDADE do PEAD puro e dos compósitos de PEAD/pó de concha nas duas granulometrias (200 e 325 mesh).	61
TABELA 12 – Resultados dos ensaios de RESISTÊNCIA AO IMPACTO do PEAD puro e dos compósitos de PEAD/pó de concha nas duas granulometrias (200 e 325 mesh)	66
TABELA 13 – Resultados dos ensaios de flexão: TENSÃO MAXIMA e MODULO DE ELASTICIDADE do PEAD puro e dos compósitos de PEAD/pó de concha nas duas granulometrias (200 e 325 mesh)	67

LISTA DE FIGURA

FIGURA 1 – Classificação dos materiais compósitos.....	18
FIGURA 2 – Reação de polimerização do monômero etileno.....	19
FIGURA 3 – Apresentação esquemática das diferentes formas do polietileno, a) PEAD, b) PEBD, c) PEBDL os mais usados.....	21
FIGURA 4 - Representação esquemática das camadas de aragonita e proteínas.....	27
FIGURA 5 – Distribuição e dispersão de cargas na matriz polimérica.....	29
FIGURA 6 – Reação de uma carga inorgânica com o titanato.....	32
FIGURA 7 – Mostra a flexibilidade de um compósito 70% de carbonato de cálcio em polipropileno com KR TTS é mostrada no lado direito e é comparado com o polipropileno virgem à esquerda.....	33
FIGURA 8 – Efeito da dispersão do acoplamento de um aglomerado inorgânico, a) sem titanato e b) dispersão das partículas tratadas com titanato em uma fase orgânica.....	33
FIGURA 9 – a)Micrografia da suspensão de CaCO ₃ sem titanato; b)Micrografia de suspensão de CaCO ₃ com titanato.....	34
FIGURA 10 – Fluxograma esquemático do procedimento experimental.....	36
FIGURA 11 – Equipamento de DSC60.....	39
FIGURA 12 – Demonstração do equipamento usado na determinação do Índice de fluidez.....	40
FIGURA 13 – Demonstração do Ensaio Resistência a tração.....	41
FIGURA 14 – Demonstração do ensaio de Resistência a flexão.....	42
FIGURA 15 – Corpo de prova entalhado para realização do ensaio de impacto.....	43
FIGURA 16 – Demonstração do ensaio de Resistência ao Impacto.....	45
FIGURA 17 – Resultada de MFI do PEAD puro e dos compósitos de PEAD/pó de conchas de molusco na granulometria (200mesh).....	46
FIGURA 18 – Resultados de MFI do PEAD puro e dos compósitos de PEAD/pó de conchas de molusco na granulometria (325mesh).....	47
FIGURA 19 – Gráfico do resultado do grau de cristalinidade do PEAD puro e dos compósitos de PEAD/pó de concha nas duas granulometrias 200 e 325mesh.....	48
FIGURA 20 – Curvas da temperatura de cristalização (T _c) do PEAD puro e dos compósitos de PEAD/pó de concha na granulometria 200 mesh.....	49
FIGURA 21 – Curvas da temperatura de cristalização (T _c) do PEAD puro e dos compósitos de PEAD pó de concha na granulometria 325 mesh.....	49
FIGURA 22 – Curvas da temperatura de fusão (T _m) do PEAD puro e dos compósitos de PEAD/pó de concha na granulometria 200 mesh.....	50

FIGURA 23 – Curvas da temperatura de fusão (Tm) do PEAD puro e dos compósitos de PEAD/ pó de concha na granulometria 325 mesh.....	50
FIGURA 24 – Curvas de termogravimétrica (TG) da concha, do PEAD puro e dos compósitos de PEAD/pó de concha na granulometria 200 mesh.....	52
FIGURA 25 – Curvas de termogravimétrica (TG) da concha, do PEAD puro e dos compósitos de PEAD/pó de na granulometria 325mesh.....	52
FIGURA 26 – Micrografia do compósito PEAD/pó de conchas, 98/2,com granulometria de 200 mesh. Tamanho de magnificação de 45X.....	53
FIGURA 27 – Micrografia do compósito PEAD/pó de conchas, 98/2,com granulometria de 325 mesh. Tamanho de magnificação de 200X.....	54
FIGURA 28 – Micrografia do compósito PEAD/pó de concha, 98/2 com granulometria de 325 mesh. Tamanho de magnificação de 7000X.....	54
FIGURA 29 – Micrografia do compósito PEAD/pó de conchas, 98/2, com granulometria de 200mesh. Tamanho de magnificação de 2710X.....	55
FIGURA 30 – Micrografia do compósito PEAD/pó de conchas, 95/5, com granulometria de 200mesh. Tamanho de magnificação de 27X.....	55
FIGURA 31 – Micrografia do compósito PEAD/pó de conchas, 95/5, com granulometria de 325mesh. Tamanho de magnificação de 200X.....	56
FIGURA 32 – Micrografia do compósito PEAD/pó de conchas, 95/5, com granulometria de 200mesh. Tamanho de magnificação de 7000X.....	56
FIGURA 33 – Micrografia do compósito PEAD/pó de conchas, 95/5, com granulometria de 325mesh. Tamanho de magnificação de 2030X.....	57
FIGURA 34 – Micrografia do compósito PEAD/pó de conchas, 92/8, com granulometria de 200 mesh.Tamanho de magnificação de 28X	57
FIGURA 35 – Micrografia do compósito PEAD/pó de conchas, 92/8, com granulometria de 325 mesh.Tamanho de magnificação de 200X	58
FIGURA 36 – Micrografia do compósito PEAD/pó de conchas, 92/8, com granulometria de 200 mesh.Tamanho de magnificação de 3740X	58
FIGURA 37 – Micrografia do compósito PEAD/pó de conchas, 92/8, com granulometria de 325 mesh.Tamanho de magnificação de 7000X	59
FIGURA 38 – Micrografia do compósito PEAD/pó de conchas, 93,8/5/1,2, com granulometria de 200 mesh.Tamanho de magnificação de 200X	60
FIGURA 39 – Micrografia do compósito PEAD/pó de conchas, 93,8/5/1,2, com granulometria de 200 mesh.Tamanho de magnificação de 5000X	60
FIGURA 40 – Gráfico dos resultados de Tensão máxima sob tração do PEAD puro e dos compósitos de PEAD/pó de concha/titanato, nas duas granulometrias de 200 e 325 mesh	62
FIGURA 41 – Gráfico dos resultados de deformação máxima sob tração do PEAD puro e dos compósitos de PEAD/pó de concha/titanato nas granulometrias de 200 e 325mesh	63
FIGURA 42 – Curva Tensão X Deformação do PEAD puro e dos compósitos de PEAD/pó de concha/ titanato nas granulometrias de 200 e 325mesh.....	64

FIGURA 43 – Resultado do modulo de elasticidade sob tração do PEAD puro e dos compósitos de PEAD/pó de concha na granulometria 200 e 325mesh.	66
FIGURA 44 – Gráfico dos resultados de resistência ao impacto do PEAD puro e dos compósitos de PEAD/pó de concha nas granulometrias de 200 e 325mesh	68
FIGURA 45 – Gráfico dos resultados de Tensão máxima sob flexão do PEAD puro e dos compósitos de PEAD/pó de concha nas duas granulometrias (200 e 325 mesh)	69
FIGURA 46 – Resultado do modulo de Elasticidade sob flexão do PEAD puro e dos compósitos de PEAD/pó de concha nas duas granulometrias (200 e 325 mesh)	69

1 INTRODUÇÃO

A cada dia aumenta mais a preocupação e o interesse por reaproveitamento de resíduos gerados em diversas áreas de produção. Com o aumento do turismo no litoral paraibano o consumo de marisco tem aumentado consideravelmente e nessa região, existem comunidades de marisqueiros que vivem de catar mariscos. A obtenção desses moluscos bivalves representa o sustento destas comunidades. Mas a coleta desses moluscos tem provocado impacto ambiental relacionado com o descarte inapropriado das conchas. Boa parte dos resíduos acumulados acaba por provocar desequilíbrio ambiental, exigindo locais e métodos especiais de descarte, além de significar a utilização excessiva e pouco eficiente dos recursos naturais[1, 2]. Diante de tal situação, o IBAMA (Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis), tem exigido a regulamentação da atividade dos marisqueiros sem que a mesma cause desequilíbrio ambiental. A preocupação com o destino dos resíduos dos moluscos não é só observado no Brasil. Na Coréia, por exemplo, cerca de 300mil ton de conchas de ostras são gerados anualmente[3].

A composição química de conchas encontrada no litoral da Paraíba e no de Santa Catarina tem como componente químico principal o óxido de cálcio constituinte este presente nas cargas inorgânicas de carbonato de cálcio [2, 4]. Essas cargas inorgânicas são muito usadas como carga de enchimento nos polímeros semicristalinos, promovendo muitos benefícios econômicos e mecânicos aos mesmos, como também essas cargas são muito utilizadas em outras áreas, como por exemplo, na construção civil[5].

Com o crescimento e a evolução do setor de plásticos, nos últimos anos, existem estudos cada vez mais avançados sobre novos materiais, dentre eles os materiais compósitos, sejam com matrizes poliméricas, cerâmica ou metálica. Os compósitos poliméricos são uma mistura de um polímero com uma carga ou fibra, sejam de reforço ou de enchimento com o objetivo de melhorar as propriedades físico-mecânicas e químicas desses compósitos. Pensando nessas melhorias e em reaproveitamento de resíduos existem estudos cada vez mais avançados sobre a possibilidade de reaproveitamento desses resíduos, que funcionam adequadamente como cargas, resíduos estes do tipo: madeira, conchas, pedras ornamentais, casca de arroz, dentre outros[1, 6-10].

A base dessa dissertação é estudar compósitos de polietileno de alta densidade (PEAD) com conchas de moluscos adivinhas do litoral da Paraíba, devidamente lavadas e moídas na forma de pó, em diversas concentrações e com distribuição granulométrica

desejada. O PEAD é um polímero semicristalino, de fácil processabilidade, baixo custo e muito utilizado em diversas utilidades.

O presente trabalho tem como objetivo geral estudar compósitos de PEAD e de pó de concha moluscos em diversas concentrações de 2%, 5% e 8% em massa. Foram utilizadas duas granulometrias diferentes de pós, os quais passaram pelas peneiras ABNT de 200 e 325 mesh. O pó de concha de moluscos foi misturado ao PEAD em uma extrusora mono rosca e os corpos de prova foram moldados por injeção. As caracterizações morfológicas, térmicas, reológicas e mecânicas foram avaliadas. Os ensaios foram realizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e análise termogravimétrica (TG), ensaio de índice de fluidez (MFI) e testes mecânicos de tração, flexão e impacto.

E como objetivo específico direcionar os resíduos das conchas para indústria de plástico utilizando-a como carga de reforço e / ou como agente de nucleação; avaliar o desempenho mecânico e térmico do compósito obtido; estabelecer qual melhor composição para utilização na indústria.

2 JUSTIFICATIVA

A justificativa principal para este trabalho ao estudar a influência do teor do pó de concha de moluscos e da sua granulometria em compósitos particulados de PEAD e pó de conchas de moluscos se fundamenta na preocupação com o descarte das conchas de moluscos, geradas nas atividades comerciais de extração de moluscos das comunidades de marisqueiros do litoral paraibano, de modo a colaborar com a sustentabilidade dessas comunidades e com a preservação do meio ambiente em torno dela, dado que a quantidade de resíduos gerados nessas atividades é suficiente para causar impacto ambiental nas margens do Rio Paraíba.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 MATERIAIS COMPÓSITOS

Compósito é definido como qualquer material multifásico que exiba uma proporção significativa das propriedades de ambas as fases que o constituem, de tal modo que é obtida uma melhor combinação de propriedade. Também pode ser definido como uma combinação de dois ou mais materiais, cada qual permanecendo com suas características individuais em uma estrutura bifásica: a fase contínua ou matriz, representada pelos materiais metálicos, cerâmicos e poliméricos e a fase dispersa representada pelas fibras e partículas reforçantes ou não [11, 12].

A maioria dos compósitos foram criados para melhorar combinações de característica mecânicas, tais como rigidez, tenacidade e resistência nas condições ambientais e a altas temperaturas. As possíveis combinações dependem das condições de processamento e das incompatibilidades entre os componentes. Os constituintes dos compósitos estruturais têm funções distintas, sendo um deles responsável por suportar os esforços mecânicos (reforço) e o outro (matriz) responsável por transferir os esforços mecânicos externos para o reforço. Como componente matricial, os polímeros são os materiais mais utilizados, devido à sua baixa densidade, inércia química e fácil moldagem. Quanto sua classificação, os compósitos classificam-se de acordo com sua natureza, com a estrutura de seus componentes, e também de acordo com a geometria ou forma das fases presentes [12, 13]. Na Figura 1 é apresentada a classificação dos materiais compósitos de acordo com a fase dispersa.

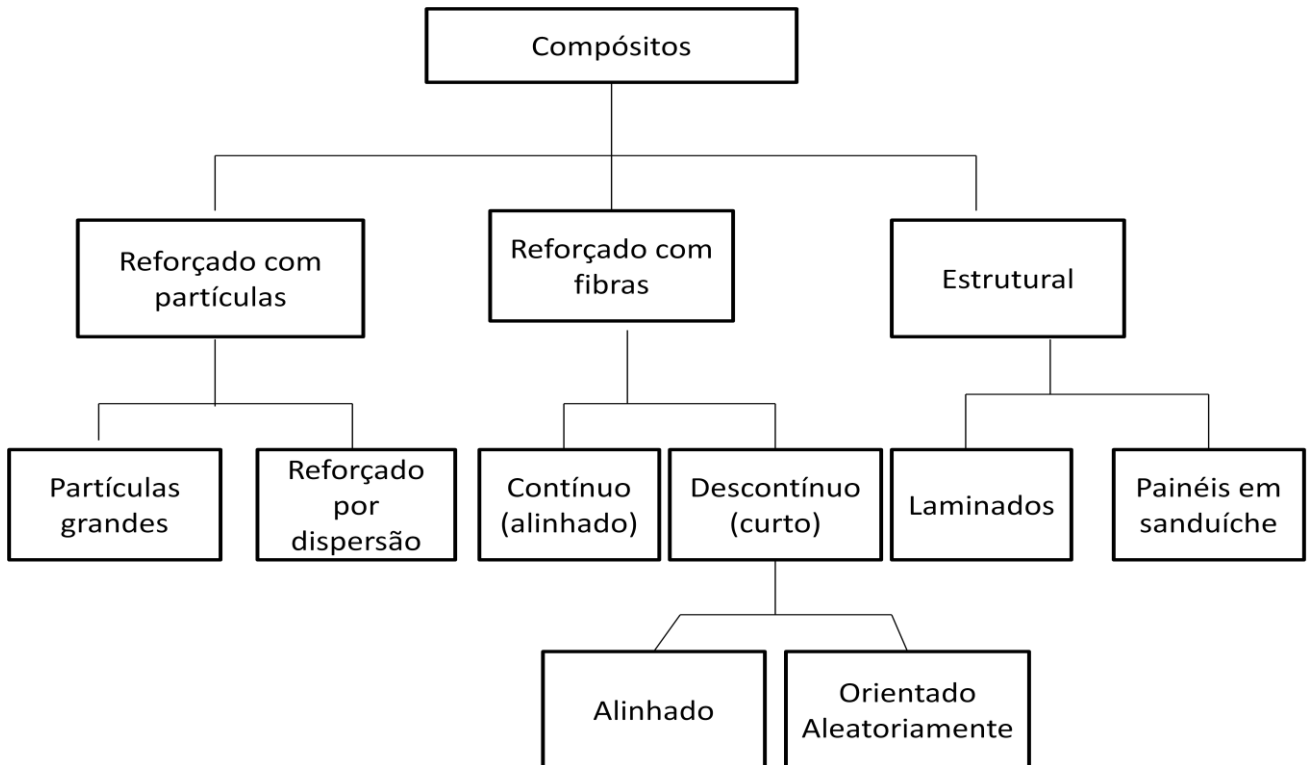


Figura 1. Classificação dos materiais compósitos [12].

Os compósitos com partículas grandes e os compósitos reforçado por dispersão fazem parte da classificação dos compósitos reforçados por partículas. A diferença entre os dois é basicamente o mecanismo de reforço ou aumento da resistência, ou seja, a fase partícula é mais rígida do que a matriz, logo essas partículas tendem a dificultar a mobilidade da fase matriz na vizinhança de cada partícula. Assim ocorre uma transferência de tensão da matriz para a partícula, através da interfase de modo que a partícula suporte essa tensão e o reforçamento ou a melhoria no comportamento mecânico vai depender da interação matriz/partícula. Para os compósitos reforçados por dispersão essa interação matriz/partícula ocorre naturalmente, pois as partículas são menores, em torno de 0,01 a 0,1 μm , ou seja, (10-100nm) e assim as interações entre as partículas e a matriz, que conduzem ao fortalecimento, ocorrem num nível atômico ou molecular [12].

A combinação de partículas e fibras com matrizes poliméricas vem sendo usada rotineiramente como forma de se alterar propriedades mecânicas, ópticas, térmicas e na redução de custo. As fibras são capazes de reforçar matrizes poliméricas, enquanto as partículas podem não contribuir substancialmente como reforço. No entanto, as partículas são mais abundantes, com obtensões menos onerosas do que as fibras, o que tem motivado a busca por sistemas de reforço de plásticos à base de material particulado [1].

Tabela 1. Principais Propriedades dos Diferentes tipos de Polietileno [14].

Propriedades	PEAD	PEBD	PEBDL
Densidade (g/cm ³)	0,94-0,97	0,91-0,94	0,90-0,94
Grau de cristalinidade (%)	62-82	42-62	34-62
Grau de cristalinidade (%) calorimetria)	55-77	30-54	22-55
Módulo de Flexão (psi)	145,000- 225,000	35,000- 48,000	40,000- 160,000
Módulo de Tensão (psi)	155,000- 200,000	25,000- 50,000	38,000- 130,000
Resistencia à ruptura (psi)	2,600-4,500	1,300-2,800	1,100-2,800
Dureza Shore tipo D	66-73	44-50	55-70
Resistência ao impacto	0,4-4,0	Ñ rompe	0,35-ñ rompe
Temperatura de fusão (°C)	125-132	98-115	100-125
Calor de fusão (cal/g)	38-53	21-37	15-43

O polietileno é empregado numa infinidade de aplicações, por seu um polímero semicristalino, de fácil processabilidade e com boas características físicas como dureza e resistência mecânica. Mundialmente o consumo de polietileno (PE) ultrapassa 80 bilhões de libras, dos quais 35% é usado nos Estados Unidos. Com a Globalização, o mercado brasileiro de polietileno ganhou novo perfil em volume e qualidade, gerando maior oferta e tipos (grades) de melhor desempenho e produtividade para a indústria de transformação de plásticos. As poliolefinas representam aproximadamente 60% da demanda mundial de termoplásticos, onde os polietilenos se encaixam no patamar dos 40% em produção. No Brasil, as poliolefinas representam cerca de 65% do consumo de plásticos, dos quais 43% correspondem aos polietilenos[14, 15].

3.2.1 Tipos de Polietileno

Dependendo das condições reacionais e do sistema catalítico empregado na polimerização, cinco tipos diferentes de polietileno podem ser produzidos:

- Polietileno de baixa densidade (PEBD ou LDPE);
- Polietileno de alta densidade (PEAD ou HDPE);
- Polietileno linear de baixa densidade (PELBD ou LLDPE);

- Polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM ou UHMWPE);
- Polietileno de ultra baixa densidade (PEUBD ou ULDPE).

Pela sua estrutura de ramificações os polietilenos se apresentam da seguinte forma, veja na figura 3.

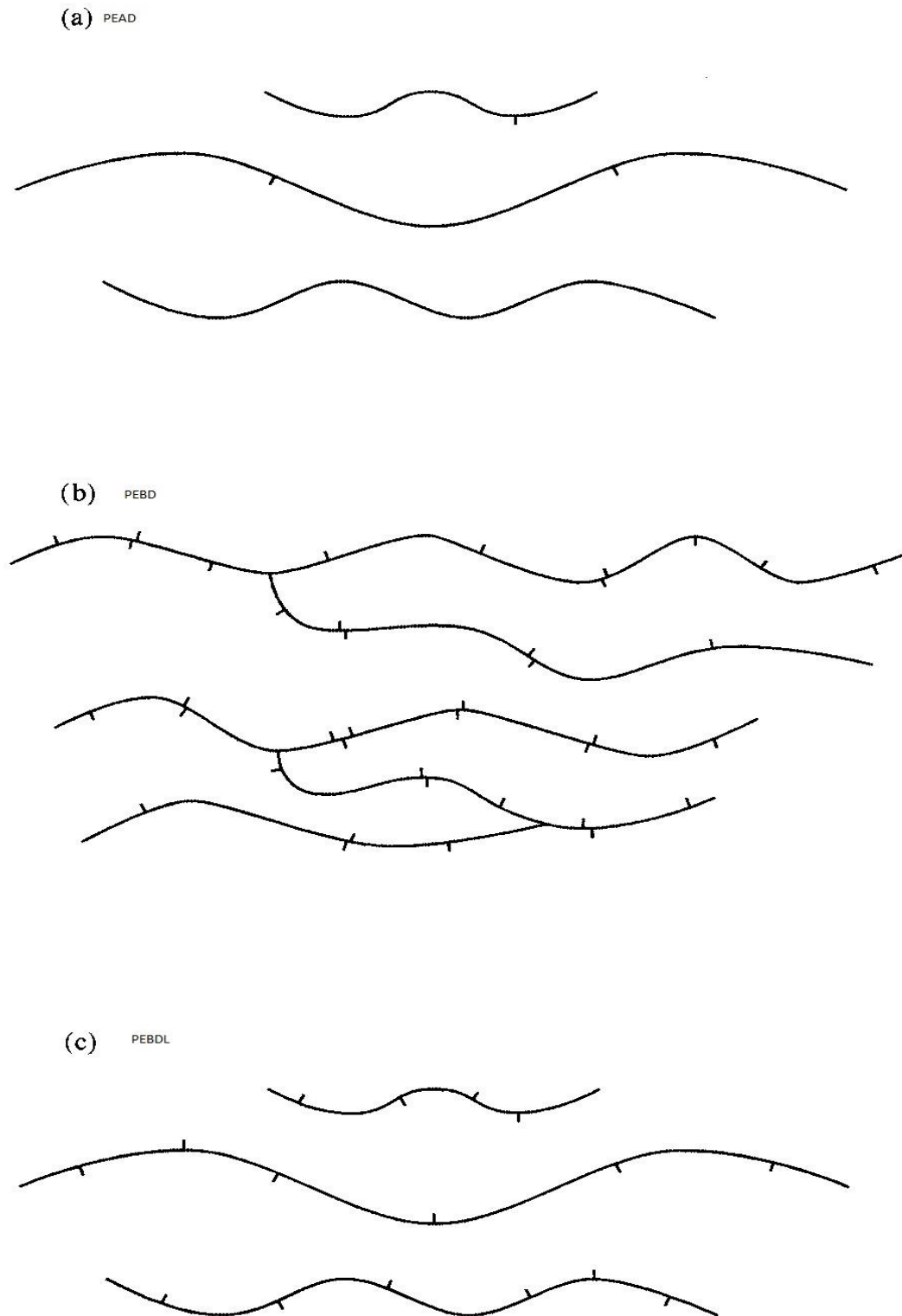


Figura 3. Apresentação esquemática das diferentes formas do polietileno, a) PEAD, b) PEBD, c) PEBDL os mais usados.

3.2.2 Polietileno de Alta Densidade (PEAD ou HDPE)

PEAD (em inglês conhecido como HDPE ou PE-HD) é quimicamente o mais próximo na estrutura de PE puro. É constituído principalmente por moléculas não ramificadas e com muito pouca falhas sem estragar sua linearidade. Como apresentou na figura 3 a forma do polietileno de alta densidade (PEAD), com nível de defeito baixo facilitando a organização um elevado grau de cristalinidade pode ser alcançado, resultando em uma densidade elevada (com relação aos outros tipos de PE), sua densidade varia de 0,94-0,97g/cm³.

3.2.3 Propriedades do PEAD

No PEAD a orientação, alinhamento e maior empacotamento das cadeias são mais eficientes e por consequência, sua cristalinidade é maior que a do PEBD, fazendo com que as forças intermoleculares possam agir mais intensamente, e sua temperatura de fusão cristalina é aproximadamente 132°C. Com relação às propriedades elétricas estas são pouco afetadas pela densidade e pelo peso molecular do polímero, ao contrário das propriedades mecânicas que sofrem uma grande influência tanto do peso molecular, como também do teor de ramificações, da estrutura morfológica e da orientação molecular. A rigidez e a resistência a tração aumenta caso aumentar a densidade e o peso molecular, assim como a viscosidade e a contração também aumenta com o aumento da densidade e do peso molecular [14].

Para a resistência ao impacto o aumento da densidade e o peso molecular alto têm efeitos contrários nessa propriedade, o aumento da densidade causa uma diminuição na resistência ao impacto e o aumento do peso molecular causa um aumento na resistência ao impacto. A orientação das cadeias poliméricas exerce um forte efeito sobre as propriedades mecânicas do polímero, materiais fabricados com PEAD altamente orientado são aproximadamente dez vezes mais resistentes do que os fabricados a partir do polímero não orientado, pois a orientação aumenta o empacotamento das cadeias e consequentemente aumenta a rigidez do polímero [15, 16].

O PEAD é material branco opaco, a menos tenha acontecido degradação térmica durante a moldagem do PEAD não tem gosto ou cheiro perceptível. O PEAD é mais duro do que todos os PE, manipulação agressiva pode produzir permanente deformação com um pouco de branqueamento na região dobrada [14].

3.2.4 Uso industrial

O PEAD a sua natureza linear permite o desenvolvimento de grau de cristalinidade, maior rigidez e menor permeabilidade, esta combinação torna adequada para muitas aplicações, tais como garrafas de detergente, baldes, tambores e tanques de armazenamento de produto químico. Sua baixa permeabilidade, resistência corrosão são atributos desejáveis para tubos de água, esgotos e transporte de gás natural. Pelo processo de injeção, o PEAD é utilizado para a confecção de bandejas para pintura, banheiras infantis, brinquedos, contagotas para bebidas, jarros d'água, potes para alimentos, assentos sanitários, bandejas, tampas para garrafas e potes, engradados, bóias para raias de piscina, caixas d'água, entre outros. Na extrusão sopro a confecção de bombonas, tanques e tambores de 60 a 250 litros, nestas aplicações são exigidas principalmente resistência à queda, ao empilhamento e a produtos químicos. No processo de extrusão é aplicado em isolamento de fios telefônicos, sacos para congelados, revestimento de tubulações metálicas, barbantes de costura, redes para embalagem de frutas, fitas decorativas, sacos para lixo e sacolas de supermercados. O PEAD e o PEBD têm muitas aplicações em comum, mas em geral, o PEAD é mais duro, resistente e translúcido, enquanto o PEBD é mais flexível e transparente. Um exemplo da relação de dureza e flexibilidade está no fato de que o PEAD é utilizado na fabricação de tampas com rosca (rígidas) e o PEBD na fabricação de tampas sem rosca (flexíveis)[14-17].

3.3 CARGA MINERAL

Com a crise do petróleo nos anos 60 e 70 os materiais poliméricos, atingiram preços altíssimos. Para reduzir um pouco os custos de fabricação, os transformadores (fabricantes de peças plásticas) adotaram um procedimento antigo como meio de viabilização econômica: o uso de cargas minerais de baixo custo como aditivos em plásticos e borrachas com fins não reforçantes. A necessidade despertou o interesse maior pelo uso técnico de cargas, levando a grandes desenvolvimentos nesta área, de modo que hoje as cargas se constituem no aditivo mais empregado nos plásticos. As cargas minerais têm sido utilizadas em compósitos poliméricos com os mais variados tipos de polímeros, com a finalidade de barateamento de custos e mais particularmente, porque agregam melhoras às características físicas e químicas das peças fabricadas. As petroquímicas fabricantes de polímeros têm procurado desenvolver novos tipos de polímeros, com melhores características químicas e físicas ao utilizarem as cargas.

Entre as desvantagens do uso de cargas em polímeros, pode-se citar o aumento da viscosidade do polímero fundido que dificulta o processamento e além do mais as cargas geralmente diminuem a resistência ao impacto e muitas vezes contribuem para uma maior propagação de trincas, diminuindo a resistências à fadiga. No entanto, vale salientar que a adição de cargas melhora a estabilidade dimensional e diminui a retração no resfriamento ou na cura. As cargas podem ser classificadas como ativas ou reforçante e como carga inerte ou de enchimento [11, 18].

3.3.1 O Efeito da Carga Mineral na Cristalização do Polímero

A presença de carga mineral tem um efeito no processo de nucleação na cristalização do polímero e a conformação de suas moléculas, ou seja, as propriedades dos polímeros cristalinos puros estão ligados com o grau de cristalização. Logo a carga tem uma influência na nucleação e na cristalização, sendo elas responsável pelo número de núcleos de cristas, contribuindo com a formação de cristalitos. Dois fatores principais como a interação da carga com o polímero e a quantidade de carga influência no efeito da cristalização do polímero fundido. Pequena quantidade de carga faz aumentar o grau de cristalização, já que as partículas agem como núcleos de cristalização. Com o aumento da concentração esse processo é bloqueado e o aumento na viscosidade do sistema torna-se o fator predominante. [18]

3.3.2 Tipos de Cargas

Apesar de qualquer material finamente dividido ou fibroso e estável nas condições de processamento dos polímeros possa ser utilizado como carga, são poucos os tipos empregados comercialmente. A Tabela 2 mostra a contribuição de consumo das cargas orgânicas e inorgânicas. Observa-se que os carbonatos contribuem com mais da metade do consumo de cargas em polímeros, destes o carbonato de cálcio é o principal exemplo. Dentre as razões para um elevado consumo deste tipo de carga cita-se: baixo custo, não abrasividade, não toxicidade pode ser uma carga clara, tornando a pigmentação facilitada. Existem duas formas cristalinas básicas de CaCO_3 , calcita e aragonita, e também existe o CaCO_3 precipitado que é o sintético[11].A Tabela 2 apresenta as principais cargas utilizadas em polímeros.

TABELA 2. Principais cargas utilizadas em polímeros. Fonte[11]:

Inorgânica	Orgânicas	Percentual do consumo (%)
Carbonatos	-	51,3
Fibra de vidro	-	13,6
Asbesto	-	9,0
Argilas	-	3,2
Talco	-	2,8
Outros	-	9,5
-	Negro de fumo	1,2
-	Fibras orgânicas sintéticas	0,1
-	Outros	4,2

3.3.2.1 Carbonato de Cálcio

O carbonato de cálcio (CaCO_3) representa a mais importante e abundante de todas as rochas sedimentares utilizadas comercialmente [19]. Além disso, o carbonato de cálcio é a carga mineral mais usada. Existem boas razões para tal popularidade, seja a sua ampla disponibilidade, a combinação de vários depósitos naturais desse material, a facilidade de processamento para tamanhos específicos de partículas, a compatibilidade com uma ampla gama de tipos de polímeros e sua adequação para uma ampla gama de aplicações.

O CaCO_3 possui características alcalinas e possui pH alto quando em solução aquosa. A tecnologia de produção do carbonato de cálcio precipitado contribui sobremaneira para o aumento de sua aplicabilidade em diversos segmentos da indústria. Seu processo permite um total controle de todas as suas propriedades físicas, melhorando ainda as características químicas finais do produto, como por exemplo, diminuição dos percentuais de metais pesados, alumínio, ferro e outros elementos químicos. Por isso, o carbonato de cálcio tem sido amplamente utilizado nas indústrias alimentícias, farmacêutica, química e de cosméticos. Tais propriedades físicas possibilitam o uso do carbonato de cálcio como carga para os materiais plásticos, como já mencionado, além do baixo custo, melhoram algumas propriedades, como resistência térmica e ao impacto, atendendo, também, às exigências dos órgãos do meio ambiente, que proíbem o uso de metais pesados para fabricação e incorporação de polímeros. Entre os principais polímeros que recebem sua incorporação estão o polietileno, polipropileno como já mencionados anteriormente, a poliamida e PVC, entre outros. Outras propriedades do carbonato de cálcio que podem ser destacadas são a baixa absorção de plastificante e boa resistência à decomposição térmica durante o processo[19-22]. O carbonato de cálcio pode ser aplicado na produção de plásticos, borracha, tintas, vidros, papéis adesivos, medicamentos, cremes dentais, correção da acidez em tratamento de água e solos para plantio, produção de aços e metais não ferrosos, revestimentos de eletrodos para solda, dentre outras[20]. A adição

de carbonato de cálcio (CaCO_3) ao polietileno (PE) têm a capacidade de promover o aumento da sua estabilidade dimensional, do seu módulo de elasticidade, como também melhora a tenacidade a fratura do produto, por aumentar o índice de fluidez do PE [21, 22].

Porém dependendo do teor de carga na matriz polimérica é muito comum ocorrer uma redução na resistência mecânica da mesma com a adição de partículas inorgânicas rígidas, o que leva à produção de compósitos mecanicamente mais pobres que o polímero puro [22]. Isso pode ser frequentemente observado quando particulados como o carbonato de cálcio e talco, por exemplo, são incorporados ao polipropileno e polietileno.

O carbonato de cálcio pode ser encontrado em outras fontes naturais, tais como nas conchas de moluscos, nos recifes de corais, nas cascas de ovos, nas carapaças de seres marinhos, no calcário e no mármore.

3.3.2.2 Exoesqueleto

Os exoesqueletos ou conchas de moluscos têm fascinado a humanidade desde a pré-história. Aristóteles, Plínio e Elder foram os primeiros a escreverem sobre as conchas, Aristóteles foi quem inventou o nome “Mollusca”, ou seja, corpo mole. As conchas funcionam como casa para os corpos macios dos animais. Elas são invólucros permanentes, como se fossem armaduras, que devem ser fortes o suficiente para suportarem o impacto e a compressão, advinda dos seus predadores. As conchas são compostas por fases cerâmicas (aragonita) e frações pequenas (0,1-5% em massa) de proteínas. A fase cerâmica possui espessura em torno de 500nm e a fase orgânica em torno 20-30nm, esta fica intercalada entre as fases de aragonita, como demonstrado na Figura 4 [23]. A Figura 4 apresenta uma representação esquemática das camadas de aragonita e proteína da concha de molusco.

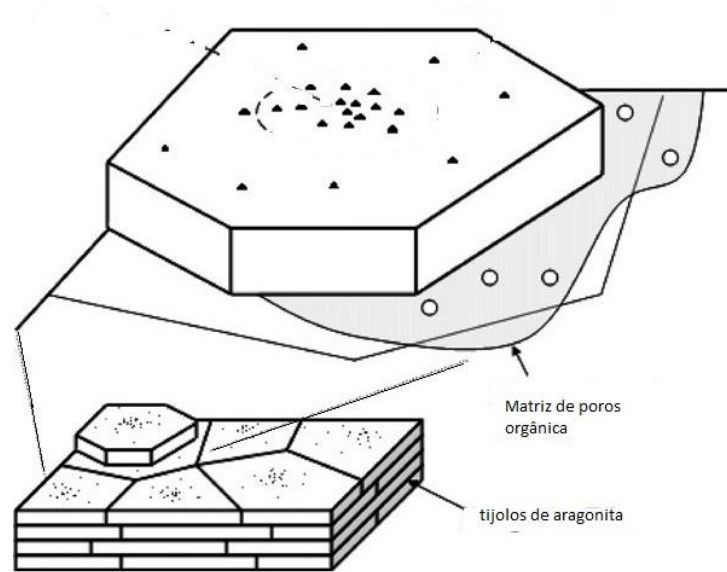


Figura 4. Representação esquemática das camadas de aragonita e proteínas [23].

A estrutura das conchas de moluscos forma uma arquitetura complexa hierárquica e tem sido sugerido resultar em materiais leves com propriedades mecânicas elevadas, com a tenacidade à fratura dessas conchas excedendo duas a três ordens de grandeza daquela do cristal puro de carbonato de cálcio, isto se explica tanto pela propriedade adesiva da matriz orgânica [5, 23-25]. Quanto a estrutura e composição química de conchas de moluscos abundantes no litoral paraibano, Carvalho et al [2] estudaram compósitos de PEAD com estas conchas de moluscos e determinaram que a concha fosse composta pelo mineral aragonita e que a composição química da concha foi de 97,57% em massa de óxido de cálcio. Bezerra et al.[5] sugeriram que as conchas do litoral paraibano são do tipo *Anomalocardia Brasiliana* e *Tivela Mactroides*. Becker et al[4] também estudaram a composição química de conchas de mariscos, provenientes da Região Sul, e observaram resultados similares aos de Carvalho et al [2].

3.3.3 Compósitos Poliméricos com Adição de Carga Mineral como Reforço

A adição de cargas minerais a polímeros termoplásticos como o polipropileno (PP) e o polietileno (PE) esteve durante muito tempo relacionado apenas à tentativa de redução de custo de produtos finais poliméricos. Cargas minerais como o talco, mica, sílica e carbonato de cálcio (CaCO_3), vêm ganhando espaço no estudo dos materiais compósitos, que

adicionados à matriz polimérica, possibilitam a otimização de algumas propriedades finais específicas, como, por exemplo, dureza e estabilidade dimensional [19, 26].

A granulometria é um importante parâmetro que deve ser sempre considerada. As cargas minerais utilizadas em compósitos com polímeros apresentam granulometria, na maioria das vezes, inferior a 45 μ m. Sendo que, à medida que as partículas se tornam mais finas, a área superficial específica das mesmas aumenta consideravelmente. Assim também é aumentada a interface gerada entre as partículas e a matriz polimérica e se as partículas estiverem devidamente dispersas na matriz maior será a interação entre ambas [18, 27, 28]. Por exemplo, os nanocompósitos poliméricos compreendem uma nova classe de materiais, em que substâncias inorgânicas de dimensões nanométricas, tais como argilas e outros minerais, são finamente dispersas na matriz polimérica. Em consequência disso, os nanocompósitos poliméricos podem exibir boas propriedades óticas, térmicas, de barreira e mecânicas, propriedades estas superiores às dos polímeros puros ou às propriedades dos compósitos convencionais [29].

Dispersar significa desaglomerar estruturas de partículas que podem formar uma fase na matriz polimérica e terem baixa interação com esta, se esta dispersão ocorre totalmente, a partícula será inteiramente molhada pelo polímero, e a transferência das tensões do polímero através dessas partículas pode ser total. Mais por serem partículas há uma tendência natural das cargas formarem agregados, devido às forças atrativas entre elas. [18]. Por isso a mistura entre esses dois componentes presentes no compósito deve ocorrer de uma forma adequada. É importante então, que as partículas de carga estejam bem distribuídas e bem dispersas na matriz polimérica, é o caso da Figura 5 (d), as demais situações (a, b e c) não se mostram satisfatórias[30].

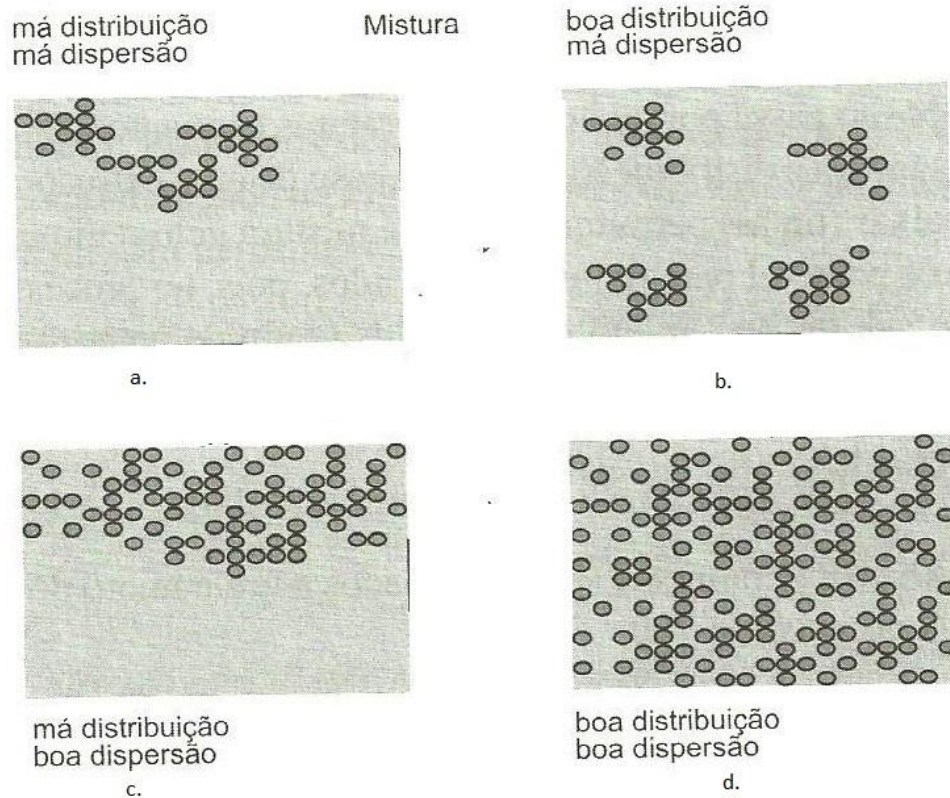


Figura 5. Distribuição e dispersão de cargas na matriz polimérica [30].

A seguir é apresentada uma revisão bibliográfica sobre a utilização de resíduos de partículas em compósitos poliméricos; esses resíduos de partículas são advindos da madeira, conchas, pedras ornamentais, casca de arroz, dentre outros.

Giovanna et al [1] obtiveram compósitos de resíduos de ardósia e polipropileno. O uso de ardósia em construções tem frequentemente produzido uma grande quantidade de resíduos particulados, que tem pequeno valor mercadológico e com grande potencial de dano ao meio ambiente. Eles têm sugerido que a incorporação de partículas de ardósia em polipropileno tem potencial para a produção de sistemas com algumas propriedades mecânicas comparáveis ao polipropileno puro, baixo custo, com propriedades ópticas próximas às da ardósia e também sugeriram que ocorreu a diminuição dos problemas ambientais, decorrentes da presença destes resíduos derivados de atividades industriais.

Chierighina et al [7] tem sugerido que há um grande leque de possibilidade de reutilização de uso das conchas de moluscos, a partir de um processamento simples das conchas, que agregam valor ao resíduo. Foram citados alguns produtos que podem utilizar desta fonte de carbonato de cálcio, a saber, cal virgem, cal hidratada, carga em polímeros, bloco e pavimentos para construção civil, construções de estradas, pasta de papel, mármore compacto, em adubos e pesticidas, rações, cerâmica, indústria de tijolos, indústria de tintas,

espumas de polietileno, produção de talco, produção de vidros, indústria do cimento, produção de vernizes e borrachas, correção de solos e medicamentos.

Boicko [6] tem estudado a utilização de conchas da ostra *crassostrea gigas* como carga para o policloreto de vinila (PVC). Ele tratou da questão ambiental ao buscar minimizar a quantidade de resíduos, oriundos do consumo da ostra, ao usar os resíduos como matéria prima em produto nobre como o PVC. Segundo ele a preparação destes compósitos, utilizando o PVC, exige um processamento relativamente simples, e valoriza enormemente este resíduo.

Sousa et al [8] estudaram a aplicação de resíduos oriundos do corte de mármore na matriz do polipropileno, com o intuito de equacionar o contínuo desenvolvimento do setor de rochas ornamentais e sua crescente geração de resíduos. Eles desenvolveram um compósito constituído por polipropileno e resíduos de mármore e constataram que o processamento da amostra com 70% em massa de resíduo não teve uma boa homogeneização, limitando o teor de resíduo em 60% em massa. Eles sugeriram que os resultados de uma forma geral foram satisfatórios, uma distribuição homogênea das partículas de mármore foi observada e também um aumento na resistência ao impacto proporcional ao teor de resíduo. O compósito com 60% de resíduo apresentou a maior capacidade de armazenar energia sob variação térmica e as temperaturas de fusão dos compósitos (5,10, 20, 30, 40 e 50%) aumentaram de acordo com o teor de resíduo. Eles concluíram que o resíduo de mármore forneceu tanto estabilidade térmica quanto mecânica ao compósito.

Hillig et al [9] caracterizaram compósitos de polietileno de alta densidade (PEAD) e serragem da indústria moveleira, assim como resíduos de madeira pinus, de aglomerados, de chapa de fibra de media densidade (MDF) e de madeira de eucalipto. A influência do tipo de serragem na dispersão das fibras na matriz polimérica foi verificada. A serragem depois de moída foi incorporada ao polímero por processo de extrusão com uma monrosca em concentrações de 20 e 30% em peso, um agente de acoplamento foi adicionado antes da moldagem por injeção. Eles observaram que o tamanho da partícula variou de uma serragem para outra, influenciando nos resultados de dispersão e na interação matriz e carga. Eles concluíram que os resultados foram satisfatórios, todos os tipos de serragem agiram como agentes nucleantes e as propriedades mecânicas melhoram com a inclusão de serragem de aglomerado e de eucalipto, sendo estes resultados melhores do que os dos compósitos fabricados com MDF e pinus.

Stuedner et al [10] estudaram o aproveitamento de resíduos da rizicultura (casca do arroz) em compósitos a base de polipropileno. Eles alegaram que a casca de arroz tem sido

um problema para os rizicultores pela dificuldade de eliminação. A Casca de arroz tem um sério problema de ser abrasiva, essa característica vem da sílica que está presente na estrutura, dificultando o processamento. O uso de um agente de acoplamento (silano) melhorou o processamento. Eles observaram que os resultados dos ensaios de resistência ao impacto e à tração foram satisfatórios quando comparados com os compósitos obtidos com cargas minerais e ainda mais com a vantagem da densidade ser menor. Eles sugeriram algumas possíveis aplicações, tais como chapa e perfis para a construção civil e para indústrias de moveis.

3.4 AGENTE DE ACOPLAMENTO

O agente de acoplamento e/ou compatibilizante tem o papel de melhorar a adesão interfacial entre a partícula e a matriz. A escolha desse agente de acoplamento deve seguir alguns critérios básicos. Inicialmente, o agente de acoplamento ou compatibilizante em contato com a superfície de reforço, deve interagir fortemente com a carga através de ligação covalente forte. Outro aspecto a ser considerado é o comprimento das cadeias do compatibilizante, que devem ser suficientemente longas para permitir a formação de emaranhados moleculares com a matriz poliméricas na interface, através do ancoramento mecânico [31, 32]. Com uma melhora na adesão da interface carga/matriz, ou seja, ocorre um aumento no módulo de elasticidade e na tenacidade do compósito. Shao et al [27] fizeram uma revisão sobre compósitos poliméricos particulados e mostraram que os compósitos com partículas rígidas tratadas com o agente de acoplamento tiveram um aumento na tenacidade a fratura enquanto que ocorreu diminuição na tenacidade dos compósitos, em que as partículas não foram tratadas com o agente de acoplamento. Wang et al [33] em seus estudos, variou o peso do agente de acoplamento e verificou as alterações nas propriedades finais do compósito. Fuad et al [34] estudaram o efeito de diversos agentes de acoplamento na carga inorgânica e observaram diferentes mecanismos de interação e diferentes resultados nas propriedades finais dos compósitos.

Agentes de acoplamento, tais como o silano e o titanato melhoram a dispersão da carga de CaCO_3 na matriz polimérica, evitam a agregação e reforçam a interface, pois o agente de acoplamento funciona como uma ponte molecular entre a interface da carga inorgânica e da matriz de polímero orgânico. Outras investigações mostraram a influência do agente de acoplamento sobre as propriedades reológicas e mecânicas, esse mecanismo de interação entre a carga de enchimento e a matriz polimérica melhoraram essas propriedades

[35, 36]. Os agentes de acoplamento mais utilizados entre os grupos silanos (Si-OH) presentes nos silicatos ou sílica e nos polímeros a serem reforçados podem ser[37]:

- Complexos de Cromo;
- Silanos;
- Titanatos;
- Aluminatos de zircônio;
- Outros acopladores.

Para os compósitos, as interações reforço/matriz são muito importantes para as suas propriedades físicas e mecânicas. A baixa adesão interfacial não colabora com o melhoramento nas propriedades mecânicas dos compósitos. Isto porque por meio dessa interface, com baixa adesão, não ocorrerá a transferência de tensão da matriz para a carga. Logo, para que haja uma boa interação na interface, ou seja, uma melhoria nas propriedades dos compósitos se faz necessário o uso de um agente de acoplamento, que promova essa adesão entre os constituintes do compósito [38].

3.4.1 Titanato

Em investigações anteriores mostra a influência do agente de acoplamento sobre as propriedades reológicas e mecânicas e que esse mecanismo de interação entre a carga de enchimento e a matriz polimérica é importante para essas propriedades. As cargas ao serem adicionadas ao material polimérico melhoram suas propriedades mecânicas, mais um fato importante é que a compatibilidade entre esses dois materiais é muito fraca, esse grau de compatibilidade melhora quando essa carga é tratada com um material orgânico. Esse material orgânico é o agente de acoplamento, e para esse caso específico o titanato que tem moléculas orgânicas que reagem com o polímero e inorgânicas que reagem com a carga [35, 39]. O titanato reage como prótons livres na interface inorgânica para formar camadas monomoleculares orgânicas na superfície inorgânica, o que causa a compatibilização das fases inorgânicas e orgânicas [35]. Figura 6 mostra a reação do titanato, como agente de acoplamento, reagindo com uma carga inorgânica e com um polímero orgânico.

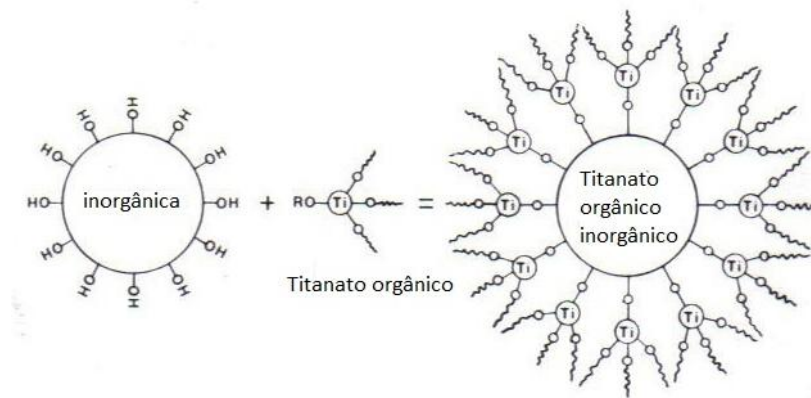


FIGURA 6. Reação de uma carga inorgânica com o titanato [40]

O agente de acoplamento titanato produz pontes moleculares nas interfaces entre as cargas inorgânicas e a matriz polimérica. Superando assim as limitações de incompatibilidade do polímero com a carga inorgânica. Esse agente compatibilizante por formar uma camada monomolecular tem como vantagem modificando a energia superficial da carga, causando uma diminuição na viscosidade do compósito. Outra vantagem do titanato é o efeito causado nas propriedades mecânicas do compósito e na dispersão das cargas na matriz polimérica[39, 41].

O agente de acoplamento de titanato TCA-201 é utilizado principalmente para tratar cargas inorgânicas, tais como carbonato de cálcio, sulfato de bário, etc. De modo que mesmo quando a concentração da carga é mais alta ocorre melhoria nas propriedades reológicas do compósito durante o processamento e melhoramento no desempenho mecânico. Também pode ser usado para melhorar a dispersão e o poder de cobertura e de coloração para os pigmentos, para melhorar a anti-corrosão, resistência à água e retarda a chama. Espera-se que à medida que se aumenta o teor de carbonato de cálcio também se aumenta a rigidez do compósito polimérico, porém com o tratamento do carbonato de cálcio com agente de acoplamento de titanato, o compósito contendo 70% de carga continua flexível, na Figura 7 apresenta um exemplo de um grade de PP puro e outro tratado com titanato e esses compósitos são ambos flexionados e na figura 8 apresenta o efeito da dispersão do agente de acoplamento, na 8 a apresenta o aglomerados sem titanato e na Figura 8b o efeito do titanato na dispersão das partículas [40]



FIGURA 7. Mostra a flexibilidade de um compósito 70% de carbonato de cálcio em polipropileno com KR TTS é mostrada no lado direito e é comparado com o polipropileno virgem à esquerda [40].

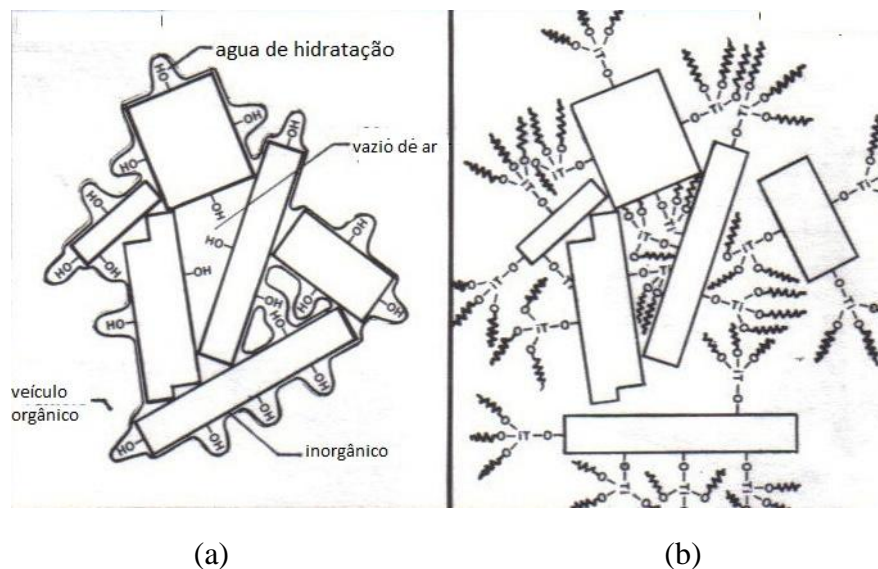
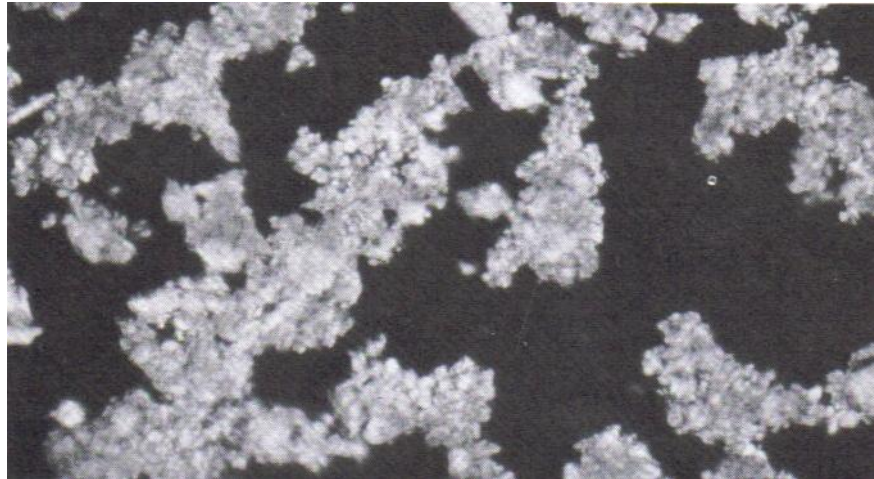
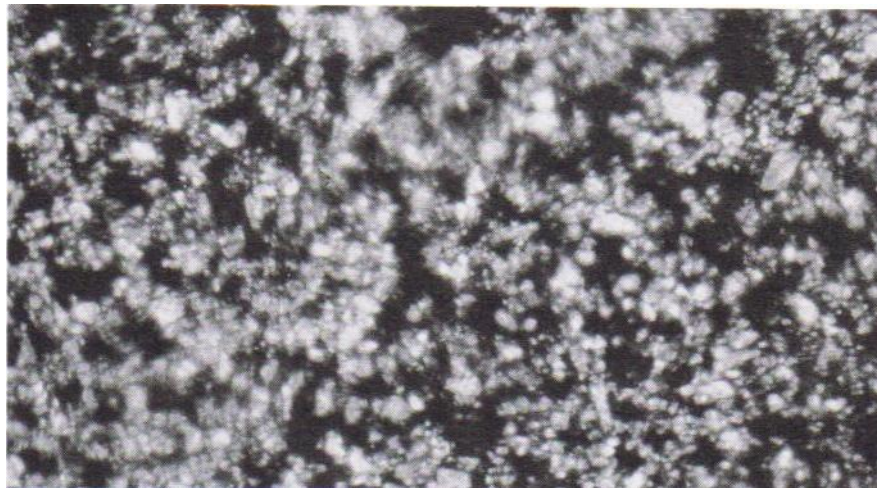


FIGURA 8. Efeito da dispersão do acoplamento de um aglomerado inorgânico, a) sem titanato e b) a dispersão das partículas tratadas com titanato em uma fase orgânica [40].

A Micrografia da Figura 9 b mostra a melhoria da dispersão, melhorando assim as propriedades mecânicas, o envelhecimento e a resistência ao impacto, reduzindo a resistividade e melhorando a resistência à corrosão, etc.



(a)



(b)

FIGURA 9. a)Micrografia da suspensão de CaCO_3 sem titanato; b)Micrografia de suspensão de CaCO_3 com titanato [40].

Diante de todas essas melhorias nas propriedades mecânica, reológica e morfológica dos compósitos tratados com agente de acoplamento titanato, Kamal et al [39] e Hajian et al [41] têm atribuído estes melhoramentos ao aumento na energia superficial, a diminuição do ângulo de contato dando uma melhor molhabilidade, e boa adesão interfacial entre a matriz a carga.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

Os materiais utilizados neste estudo foram o polietileno de alta densidade (PEAD) IA58 da Braskem S/A, e suas propriedades estão na Tabela 3.

As conchas de molusco foram fornecidas pelo Prof. Ulisses Tagino Bezerra do Instituto Federal da Paraíba (IFPB).

Como agente de acoplamento foi utilizado o titanato TCA-K38S/TCA -201, fornecido pela Mag-Mix Ltda.

TABELA 3: Propriedades físicas e mecânicas do PEAD IA 58.

Propriedades	Valor	Método ASTM
Físicas		
Índice de Fluidez (190C°/2,16kg)	22,0 g/10min	D-1238
Densidade (23C°)	0,957g/cm ³	D- 792
Mecânica		
Resistência a tração no escoamento(50mm/min)	26 MPa	D- 638
Módulo de flexão 2mm/min	1200 MPa	D-790
Dureza Shore D	55	D -2240
Resistência a Impacto Izod	34 J/m	D -256
Temperatura amolecimento Vicat	126C°	D 1525
Temperatura de deflexão Térmica	77C°	D 648

4.2 FLUXOGRAMA ESQUEMÁTICO DO PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Apresentação do procedimento experimental utilizado na produção e caracterização dos compósitos, de acordo com o fluxograma esquemático, ilustrado na Figura 10.

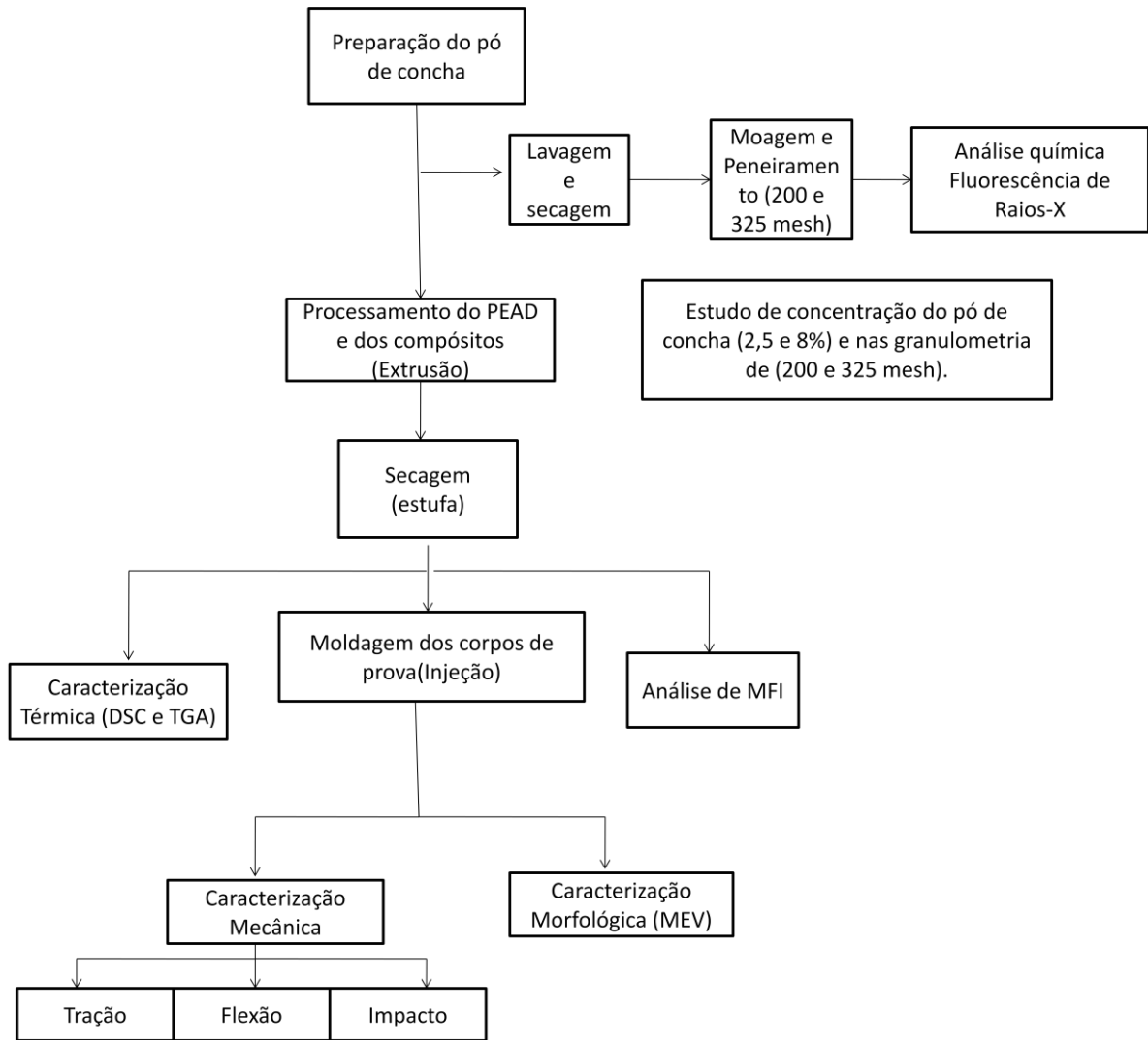


FIGURA 10. Fluxograma esquemático do procedimento experimental.

4.3 MÉTODOS

1 Etapa: Preparação do pó da concha e Processamento do PEAD e dos compósitos

4.3.1 PREPARAÇÃO DO PÓ DAS CONCHAS DE MOLUSCOS

As conchas foram lavadas e secas por 24 horas ao sol, depois moídas em moinho de disco da MARCONI modelo MA 700. Foram utilizados os pós das conchas que passaram pela peneira de 200 mesh e pela de 325 mesh da ABNT, ou seja, com duas classificações granulométricas.

4.3.2 ANÁLISE DA FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X DO PÓ DA CONCHA

O pó da concha depois de moído e peneirado na peneira de 200 mesh foi tratado com o agente aglomerante ácido acetilsalicílico (AAS) para a confecção das pastilhas por compressão. Em seguida a composição química foi avaliada a vácuo no equipamento modelo XRF-1800 SHIMADZU.

4.3.3 PROCESSAMENTO DO PEAD PURO E DOS COMPÓSITOS

A fim de evitar umidade no PEAD, a secagem foi realizada em uma estufa de circulação de ar a 60C° por duas horas. Para este estudo foram definidas, para cada granulometria, as composições de 2%, 5% e 8% em massa de pó de concha de molusco, visto que concentrações mais altas já foram estudadas [2]. A composição de PEAD/pó de concha, 95/5, com pó de concha que passou pela peneira de 200mesh foi escolhida para avaliar o tratamento superficial das partículas do pó de concha com o agente de acoplamento titanato por se tratar de uma composição intermediária entre as demais e de compósito com partículas mais grosseiras que são mais susceptíveis a apresentarem propriedades mecânicas inferiores as de compósitos com partículas mais finas. Além disso, o processo de moagem é menos dispendioso para partículas mais grosseiras. Para essa composição, o titanato foi adicionado em uma concentração de 1,2% em massa sobre a resina manualmente, segundo indicação da empresa fornecedora do agente de acoplamento, e processado nas mesmas condições das demais formulações (Tabela 4).

TABELA 4 – Nomenclatura e composição do PEAD puro e dos compósitos processados por extrusão.

	PEAD puro	200mesh				325mesh		
Composição (%) PEAD/Concha/Titanato	100/0/0	98/2/0	95/5/0	93,8/5/1,2	92/8/0	98/2/0	95/5/0	92/8/0

Processamento na extrusora - A mistura dos compósitos de PEAD/pó de concha foi realizada em uma extrusora monorosca WORTEX, Modelo WEX 30, com diâmetro de rosca de 30 mm, razão L/D igual a 34, com duplo filete e elemento de cisalhamento Maddock na extremidade da zona de plastificação. A velocidade de rotação foi de 50 rpm e o material

extrudado foi granulado em granulador Wortex Modelo WGE-30. Segue na Tabela 5 o perfil de temperatura de processamento.

TABELA 5. Temperaturas do processamento por extrusão do PEAD puro e dos compósitos de PEAD/pó de concha nas concentrações de 2%/5%/8% em massa.

	Zona 1	Zona 2	Zona 3	Zona 4	Zona 5
Temperatura(°C)	170	180	190	180	180

Moldagem por Injeção - Os corpos de prova foram moldados em uma injetora BATTENFELD modelo HM 45/ 210 com força de fechamento de 45ton e a temperatura do molde foi mantida constante em 30°C. Antes da injeção, os materiais foram previamente secos em uma estufa de circulação de ar por duas horas a 60°C. Nas Tabelas 6 e 7 seguem as condições da moldagem e o perfil de temperatura por injeção.

TABELA 6. Condições de moldagem por injeção do PEAD puro e dos compósitos de PEAD/ pó de conchas nas concentrações de 2%/5%/8% em massa.

Unidade de Injeção	Velocidade(cm/s)	Pressão de recal.(bar)	Tempo de recal. (s)	Tempo de resfr.(s)	Tempo de injeção(s)
Valor	75	600	15	30	2,7

TABELA 7. Temperaturas usadas na moldagem por injeção do PEAD puro e dos compósitos de PEAD/ pó de conchas nas concentrações de 2%/5%/8% em massa.

	Zona 1	Zona 2	Zona 3	Zona 4
Temperatura (°C)	170	180	190	190

2ª Etapa: Caracterizações

Todas as caracterizações apresentadas abaixo foram realizadas no PEAD puro e nos compósitos de PEAD/pó de conchas nas concentrações de 2, 5 e 8% em massa para cada granulometria (200 e 325 mesh) e 5% em massa de pó passado na peneira de 200mesh e tratado superficialmente com 1,2% em massa de titanato.

4.3.4 PROPRIEDADES TÉRMICAS

4.3.4.1 Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)

A fim de estudar e ter um acompanhamento do comportamento térmico do PEAD puro e dos compósitos de PEAD/pó de conchas foram realizados os ensaios de DSC e ATG, para analisar a temperatura de fusão, temperatura de cristalização, percentual de cristalinidade,

perda de massa e temperatura de degradação. As análises foram obtidas em um calorímetro da SHIMADZU, modelo DSC60 para o DSC e para a perda de massa foi utilizado um equipamento modelo DTG-60H Simultaneous DTA-TG Apparatus.

As massas das amostras variaram entre 6,0e 6,8mg. Todas as amostras foram primeiro aquecidos até 200°C permanecendo nessa temperatura por 5 min para eliminar a história térmica. Depois, resfriadas até 30°C a 10°C/min e aquecidas novamente até 200°C na mesma taxa sob fluxo de argônio a 50mL.min-1. A temperatura de cristalização (Tc) foi determinada no resfriamento e a temperatura de fusão (Tf) no segundo aquecimento para eliminar a história térmica da amostra. O grau de cristalinidade (Xc) foi determinado usando a Eq1, a entalpia de fusão ΔH_m , foi determinada ao integrar a área sob o pico de fusão de cada amostra:

$$X_c(\%) = \frac{\Delta H_m}{(1-W_f) \cdot \Delta H_{100\%}} \cdot 100 \quad (1)$$

Onde: ΔH_m é a entalpia de fusão por unidade de massa da formulação de PEAD, W_f é a fração em massa do pó do resíduo de concha na formulação de PEAD, $\Delta H_{100\%}$ é a entalpia por unidade de massa de um PEAD 100% cristalino, a qual foi assumida igual a 293J/g[42]. A Figura 11 ilustra o de equipamento de DSC.



FIGURA 11. Equipamento de DSC60.

4.3.4.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

A fim de determinar o perfil de perda de massa e a temperatura de degradação do PEAD puro e dos compósitos de PEAD/pó de concha foi realizada a análise termogravimétrica (ATG). As análises foram obtidas em um equipamento modelo DTG-60H Simultaneous DTA-TG Apparatus.

Para cada análise, as amostras pesaram aproximadamente 10mg e os parâmetros utilizados foram: fluxo de 50 ml/min de argônio e taxa de aquecimento de 10°C/min de temperatura ambiente até 900 °C, pois a concha apresenta um evento de decomposição térmica acima de 600°C, em virtude do seu principal constituinte o CaCO₃[43].

4.3.4.3 Índice de Fluidez (MFI)

O índice de fluidez é uma medida de grande importância para controle e qualidade da matéria prima, pois determina a fluidez do polímero sob uma condição de temperatura e tensão e serve como padrão para a classificação de resinas quanto ao processamento e aplicação [30]. A fim de analisar a influência das diferentes concentrações do pó de conchas de moluscos no índice de fluidez do PEAD, foram avaliados os índices de fluidez do polímero virgem e dos compósitos de acordo com a norma ASTM D 1238 [44]. Os parâmetros usados para o MFI foram uma temperatura de 190°C e carga de 2,16kg, o tempo de espera para coletar as amostras foi de 15s, utilizando cinco amostras para cada composição. Previamente, todas as amostras foram secas por duas horas a uma temperatura de 60°C numa estufa de circulação de ar. O plastômetro utilizado foi Melt Flow MODULAS LINE da CEAST. O índice de fluidez foi determinado usando a equação 2. A Figura 12 apresenta um desenho esquemático de um plastômetro.

$$MFI = \frac{m}{t} \left[\frac{g}{10 \text{ min}} \right] \quad (2)$$

Onde: m é a massa das amostras (g) coletadas em um tempo de espera de 10min.

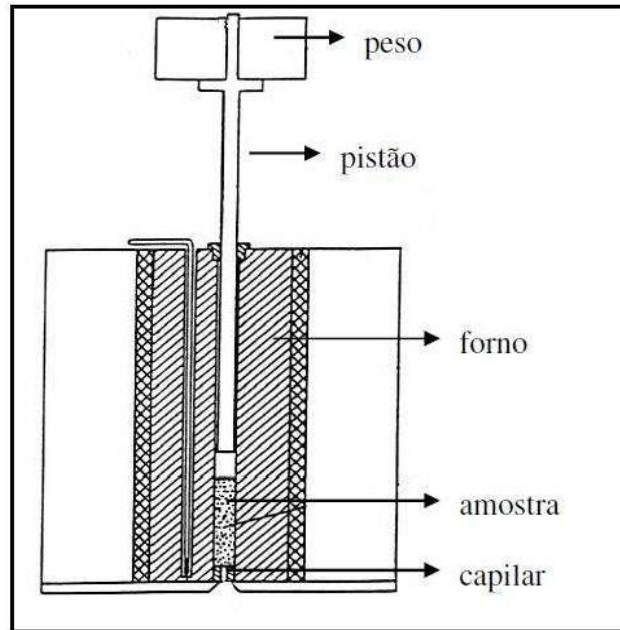


FIGURA 12. Esquema do equipamento usado na determinação do índice de fluidez [45].

4.3.5 Propriedades Mecânicas

4.3.5.1 Propriedade Mecânica sob tração

A fim de analisar as propriedades mecânicas e comprovar a influencia da adição de pó de concha no PEAD puro foi realizado o ensaio de resistência à tração. Este ensaio tem como finalidade principal avaliar como o aumento do teor de pó de concha, a granulometria e o tratamento com agente de acoplamento alteram a rigidez, a resistência e a ductilidade do material sob esforço de tração.

Foi utilizada uma máquina universal de ensaios modelo AG-X 10KN na realização do ensaio. As condições para o ensaio de tração foram de acordo com aquelas estabelecidas nas normas ASTM D 638 [46], ou seja, corpos de prova tipo gravata com comprimento útil do corpo de prova de 115mm, largura de 10 mm e espessura de 4mm, carga de 10kN e velocidade de $50\text{mm}/\text{min}^{-1}$. Os corpos de prova foram condicionados a 23°C e foram utilizados cinco corpos de prova para cada composição. A Figura 13 ilustra o ensaio de tração uniaxial.



FIGURA 13. Demonstração do Ensaio Resistência à tração.

4.3.5.2 Ensaio de resistência à flexão

O ensaio de resistência à flexão em três pontos foi realizado com o objetivo de avaliar a influência do teor de pó de concha, da granulometria e do tratamento com agente de acoplamento titanato na rigidez, resistência e ductilidade do material sob esforço de flexão.

Na realização do ensaio foi utilizada uma máquina de ensaios modelo AG-X 10KN. O ensaio de flexão em três pontos seguiu a norma ASTM D 790 [47], utilizando uma distância entre os apoios (L) de 64mm uma velocidade de 2mmmin^{-1} e corpos de prova com dimensões aproximadas de (80x9,7x4)mm. O ensaio foi interrompido quando o corpo de prova rompeu ou atingiu deformação de 5%. Os corpos de prova foram condicionados a 23°C e foram utilizados cinco corpos de prova para cada composição. A Figura 14 ilustra o ensaio de flexão.

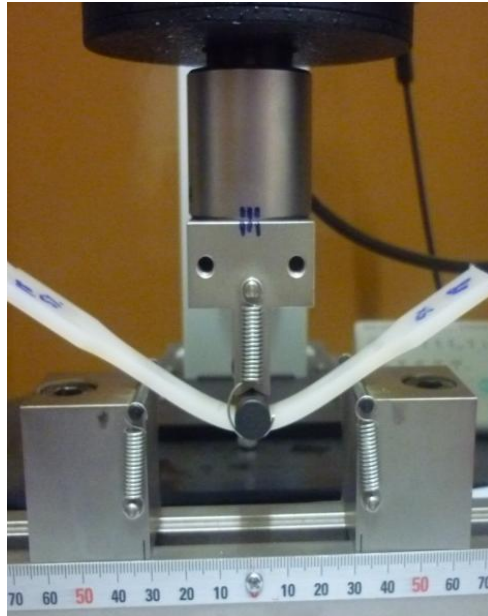


FIGURA 14. Demonstração do ensaio de Resistência à flexão

4.3.5.3 Resistência ao Impacto Izod com entalhe

Foram realizados os ensaios de resistência ao impacto Izod com entalhe, utilizando cinco amostras para cada composição de acordo com a norma ASTM D256 [48], as medidas do corpo de prova foram comprimento de 65 mm, largura de 9,7mm e espessura de 4,0mm, 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 liberada ao se chocar com o corpo de prova. O martelo utilizado foi de 2,75J. 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. Modelo da máquina impacto CEAST RESIL 5.5, a resistência ao impacto (RI) foi determinada usando a equação 3. A Figura 15 mostra o corpo de prova entalhado para realização do ensaio e a figura 16 mostra a máquina utilizada no ensaio.

$$RI = \frac{E_{cp} - E_{ar}}{esp} \left[\frac{J}{m} \right] \quad (3)$$

Onde: E_{cp} é a energia do corpo de prova, E_{ar} é perda de energia do martelo devido a resistência do ar e esp é a espessura do corpo de prova

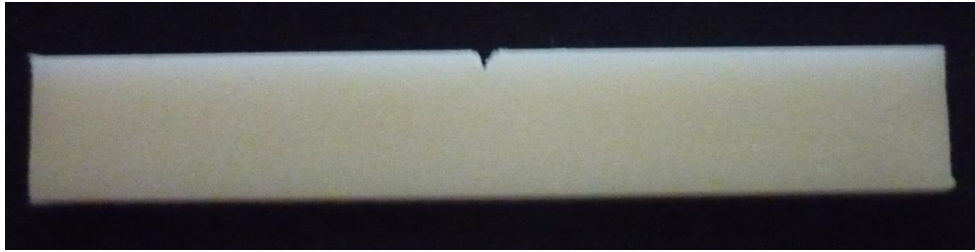


FIGURA 15. Corpo de prova entalhado para realização do ensaio de impacto.

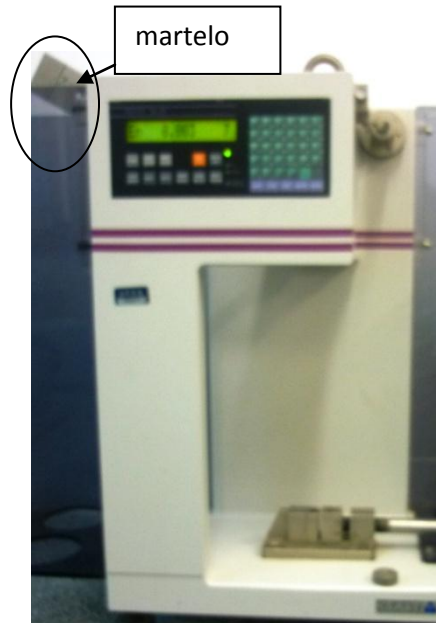


FIGURA 16. Demonstração do ensaio de Resistência ao Impacto.

4.3.6 Caracterização Morfológica

4.3.6.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura ZEISS, LEO 1430, para analisar a dispersão e adesão interfacial do pó de conchas na matriz de PEAD. Os corpos de prova injetados foram fraturados após imersos no nitrogênio líquido e metalizados com uma camada de ouro para as análises das superfícies de fratura. As imagens foram obtidas com aumentos variados, utilizando uma voltagem de aceleração do feixe de elétrons de 15kV.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise da composição química foi realizada no pó da concha, que passou pela peneira ABNT de 200mesh. As análises de índice de fluidez (MFI), análises térmicas por calorimetria exploratória diferencial (DSC) e por análise termogravimétrica (TG) foram realizadas no PEAD puro e compósitos de PEAD/pó de concha após terem sido submetidos ao processamento por extrusão. Duas granulometrias do pó de concha foram analisadas, uma mais grosseira do pó que passou na peneira ABNT de 200 mesh e a outra mais fina do pó que passou na peneira de 325 mesh. A utilização de duas granulometrias diferentes do pó da concha objetiva avaliar a influência da diminuição do tamanho de partículas do pó de concha nas propriedades estudadas. Todas estas análises são apresentadas a seguir.

5.1 ANALISE DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X DO PÓ DA CONCHA

A análise de fluorescência foi realizada para a determinação da composição química da concha, os dados são mostrados na Tabela 8. A partir destes dados pode-se verificar que o principal constituinte da concha é o óxido de cálcio (CaO), mostrando um percentual de 97,92%. Também pode ser observado um percentual de Sílica (SiO₂) de 0,263% e um percentual de óxido de ferro(Fe₂O₃) de 0,071%, mas que foram insignificantes para o processamento dos compósitos. O uso da concha é bastante favorável em compósitos poliméricos, apesar de existirem esses outros constituintes na composição química da concha, devido ao alto valor do constituinte CaO, que também está presente no carbonato de cálcio e essa carga já é bastante usado em compósitos poliméricos. Além disso, outros autores [2, 5, 23] comprovaram por difração de raios-X que a estrutura cristalina da concha era composta pelo mineral aragonita, o qual é uma das formas cristalinas do carbonato de cálcio.

TABELA 8: Resultado da Fluorescência de Raios – X do pó da concha.

Material	CaO	Na ₂ O	SrO	SiO ₂	SO ₃	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Cl	P ₂ O ₅	K ₂ O
Valor (%)	97,92	0,9611	0,405	0,263	0,175	0,121	0,071	0,0429	0,0292	0,010

5.2 ÍNDICES DE FLUIDEZ (MFI)

Os resultados de MFI de PEAD puro e dos compósitos PEAD/ pó de concha estão mostrados nas Figuras 17 e 18 com os pós passado nas peneiras de 200 e de 325 mesh,

respectivamente. Pode se verificar que a adição de 2 a 8% de carga praticamente não alterou o índice de fluidez do PEAD independente da granulometria do pó da concha utilizado. Todas as composições apresentaram valores muito próximos a 22g/10min, que foi também o valor obtido para o PEAD puro. Também não ocorreu alteração no índice de fluidez do compósito com 5% de pó de concha, tratado superficialmente com titanato.

Ao realizar o processo por extrusão do compósito contendo pó de concha tratado com titanato foi observado que a viscosidade caiu muito com relação às outras misturas, e assim foi necessário diminuir a temperatura na zona de controle de vazão. Essa redução na viscosidade também tem sido observada por Hajian et al [38] e Gonzáles et al [38] e foi atribuída a formação de camadas monomoleculares orgânicas do titanato na superfície da carga inorgânica. A redução da viscosidade do compósito tratado com titanato não foi observada na moldagem por injeção, e assim não foi preciso fazer nenhuma alteração nos parâmetros já utilizados para as demais composições.

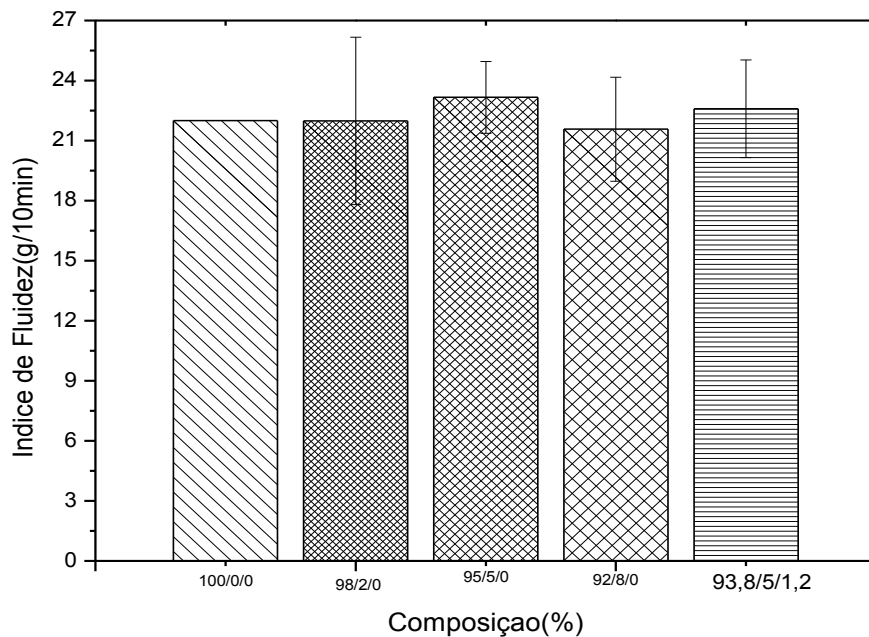


FIGURA 17. Resultados de MFI do PEAD puro e dos compósitos de PEAD/pó de conchas de molusco na granulometria (200mesh).

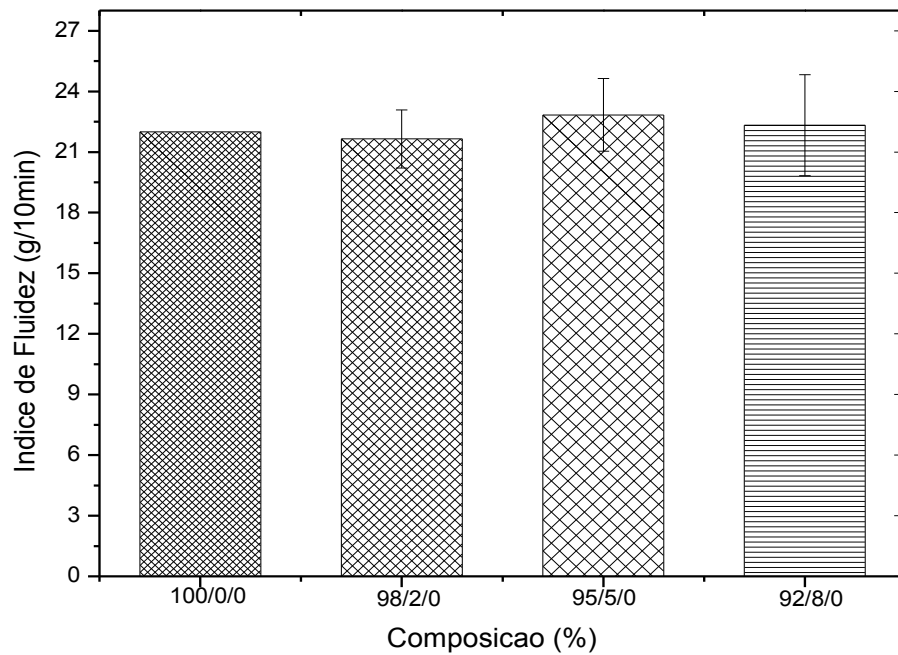


FIGURA 18. Resultados de MFI do PEAD puro e dos compósitos de PEAD/pó de conchas de molusco na granulometria (325mesh).

5.3 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

Os dados de temperatura de cristalização (T_c), temperatura de fusão (T_m) e o grau de cristalinidade (X_c) obtido por DSC do PEAD puro e dos compósitos de PEAD/pó de concha estão apresentado na Tabela 9 e os gráficos são mostrados nas Figuras 19-23.

TABELA 9. Propriedades térmicas, do PEAD puro, dos Compósitos de PEAD/pó e do compósito com a concha tratada com agente de acoplamento titanato.

Composição (%) PEAD/Concha/ Titanato	200mesh					325mesh		
	100/0/0	98/2/0	95/5/0	93,8/5/1,2	92/8/0	98/2/0	95/5/0	92/8/0
CALOR DE FUSÃO (J/g)	150,83	139,33	156,84	230,03	146,38	192,86	221,52	172,28
X_c (%)	51,47	48,40	56,34	83,96	54,3	67,87	79,58	63,90
T_m (°C)	131,99	131,91	132,14	133,61	131,29	133,03	131,78	131,88
T_c (°C)	87,16	91,68	90,98	87,09	90,73	92,08	87,68	86,91

O grau de cristalinidade foi calculado conforme a equação 1 do item 4.3.4.1. Como resultado principal verificou-se que a adição da carga com uma granulometria mais fina (325 mesh) influenciou bastante o grau de cristalinidade, principalmente para o compósito com composição de 5% de pó de concha com relação ao PEAD puro, com um aumento de 28,13%, dando uma forte característica que a carga atuou como agente nucleante neste compósito, conforme pode se observar na Figura 19. Shao et al [27] ao estudarem compósitos poliméricos

com partículas também verificaram que o grau de cristalinidade aumentou com a diminuição do tamanho da partícula. Outro resultado bastante significativo foi observado para o compósito de PEAD/pó de concha/titanato, 93,8/5/1,2, com o pó de concha passado na peneira de 200 mesh que teve um aumento de 37,26% comparado ao PEAD puro. Kamal et al [39] também observaram um aumento na cristalinidade de compósitos de PP/CaCO₃, com as partículas da carga tratadas superficialmente com titanato.

Portanto, o tratamento superficial realizado no pó da concha com titanato, possibilitou um maior aumento no grau de cristalinidade do compósito 93,8/5/1,2 do que quando se acrescentou 5% do pó de concha ao PEAD, com granulometria mais fina. Isto significa uma redução potencial de custo com respeito à moagem da concha, não sendo necessário diminuir o tamanho da partícula da concha para aumentar o grau de cristalinidade do PEAD. Nas Figuras 19 e 20, de um modo geral, pode se observar que a temperatura de cristalização dos compósitos teve um pequeno aumento com relação à do PEAD puro, que pode ser devido ao efeito nucleante do pó de concha nestes compósitos. Assim, diante aos resultados mostrados na figura 19 para todas as composições, a concha tem potencial para atuar como agente de nucleação do PEAD, de modo a reforçar o polímero. No entanto, estudos mais específicos da cinética de cristalização destes compósitos devem ser conduzidos, em trabalhos futuros para verificá-la se a concha atua como agente nucleante para o PEAD, assim como novas amostras serão testada e será feito o desvio padrão para ter certeza dos valores calculados.

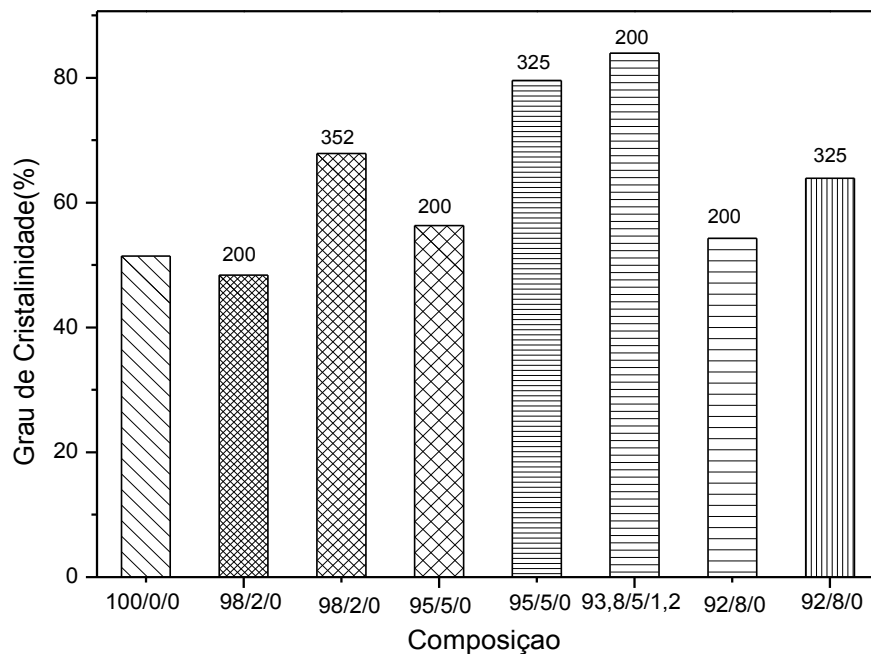


FIGURA 19. Gráfico do resultado do grau de cristalinidade do PEAD puro e dos compósitos de PEAD/pó de concha nas duas granulometrias 200 e 325 mesh.

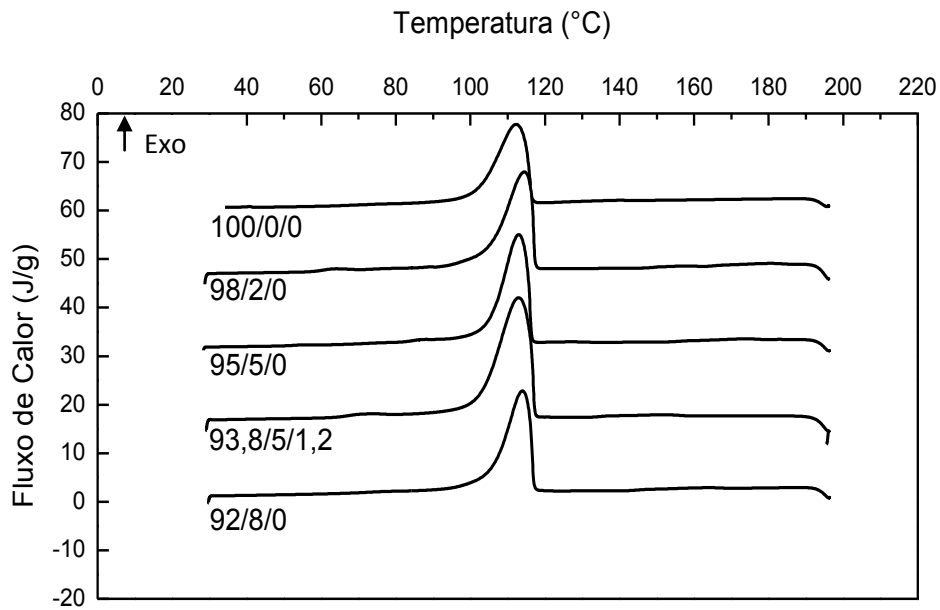


FIGURA 20. Curvas da temperatura de cristalização (T_c) do PEAD puro e dos compósitos de PEAD/pó de concha na granulometria 200 mesh.

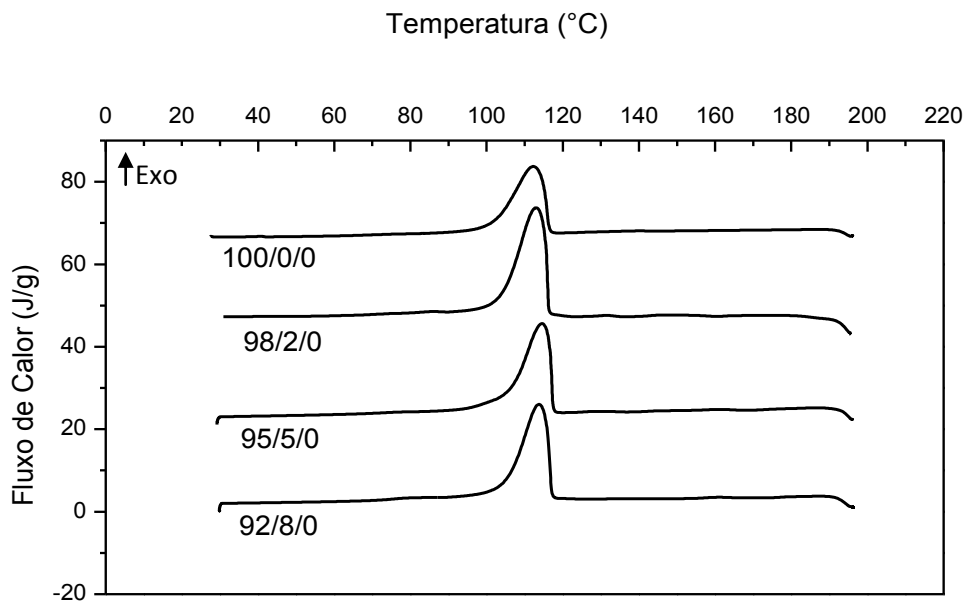


FIGURA 21. Curvas da temperatura de cristalização (T_c) do PEAD puro e dos compósitos de PEAD pó de concha na granulometria 325 mesh.

As Figuras 22 e 23 mostram picos de fusão do PEAD puro e dos compósitos de PEAD/pó de concha nas concentrações de 2, 5, e 8% em massa nas granulometrias de 200 mesh e 325 mesh e do compósito de PEAD/pó de concha de 200 mesh tratado com agente de acoplamento titanato. Pode se observar na Figura 22 que os picos de fusão dos compósitos com 2 e 5% de pó de concha apresentam-se mais estreitos do que os demais, sugerindo uma

distribuição no tamanho dos cristais mais estreita, nesses compósitos. Esses picos aparentam ser mais estreitos ainda com a diminuição do tamanho de partículas (peneira 325 mesh), veja na figura 23. O compósito com 5 % de pó de concha tratada com titanato apresentou um pequeno aumento na temperatura de fusão de PEAD, sugerindo que cristais mais perfeitos possam ter se formado nesse compósito.

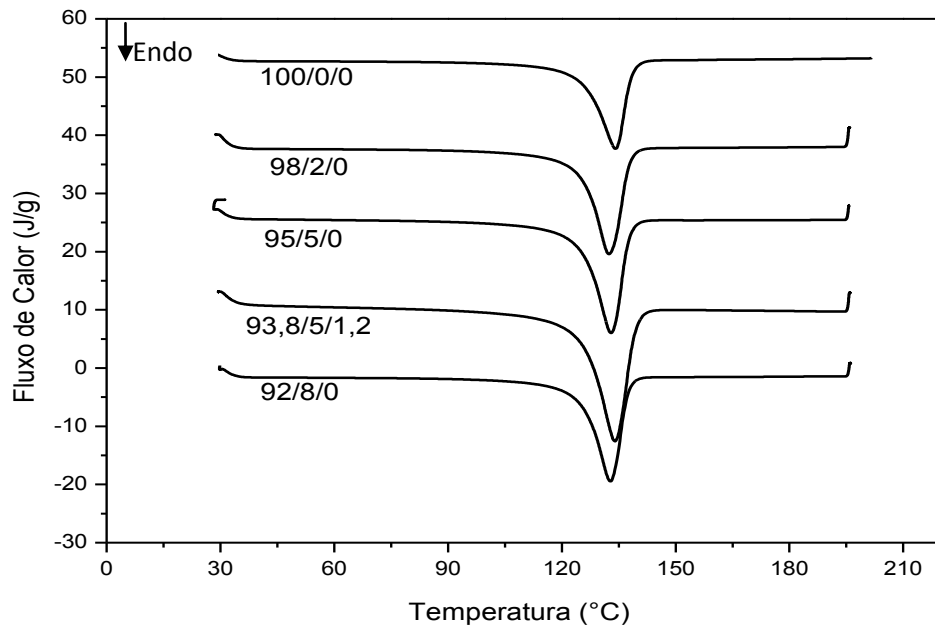


FIGURA 22. Curvas da temperatura de fusão (T_m) do PEAD puro e dos compósitos de PEAD/pó de concha na granulometria 200 mesh.

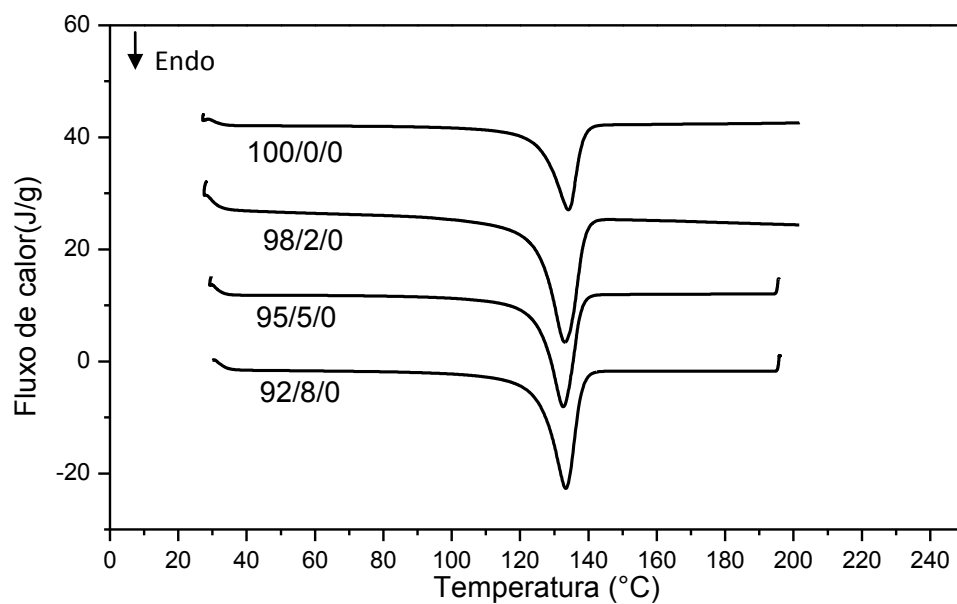


FIGURA 23. Curvas da temperatura de fusão (T_m) do PEAD puro e dos compósitos de PEAD/ pó de concha na granulometria 325 mesh.

5.4 ANALISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

Na Figura 24 estão apresentadas as curvas de termogravimetria (TG) do PEAD puro e de seus compósitos. Os ensaios foram realizados até a temperatura de 900°C, devido ao comportamento térmico da concha. Observa-se que o PEAD puro e os compósitos sofreram uma perda de massa na faixa de 380°C a 500°C e a decomposição do pó da concha começou acima de 600°C. Esse evento térmico está, provavelmente, associado à reação de descarbonatação da fração de CaCO_3 do pó da concha a partir dessa temperatura [43], ou seja, a decomposição da concha é à do carbonato de cálcio (CaCO_3) que se transforma em óxido de cálcio (CaO) com a liberação de dióxido de carbono (CO_2) nessa faixa de temperatura, conforme sugerido por Shengli[49]. A Tabela 10 mostra as temperaturas iniciais (T_{inc}), finais (T_{final}) e na máxima taxa de decomposição térmica (T_{max}) do evento relacionado à decomposição do PEAD para todas as composições preparadas nesse trabalho e também, para o pó de concha puro.

TABELA 10. Resultado da TGA do PEAD puro, pó de concha e dos compósitos de PEAD/pó de concha nas granulometrias de 200 e 325 mesh.

Composição (%) PEAD/Concha/ Titanato	200mesh						325mesh		
	100/0/0	Concha	98/2/0	95/5/0	93,8/5/1,2	92/8/0	98/2/0	95/5/0	92/8/0
T_{inc} (°C)	415	614	398	444	415	415	422	439	429
T_{max} (°C)	470	715	454	476	470	470	469	470	470
T_{final} (°C)	501	768	484	501	498	500	499	501	501

As curvas da perda de massa em função da temperatura dos compósitos e do PEAD puro são mostradas nas Figuras 24 e 25. O perfil de decomposição dos compósitos ocorreu em duas etapas, uma associada à decomposição do PEAD e outra ao pó de concha. O evento relacionado à decomposição do PEAD nos compósitos foi similar ao do PEAD puro e os tamanhos das partículas do pó da concha praticamente não influenciaram na decomposição do PEAD.

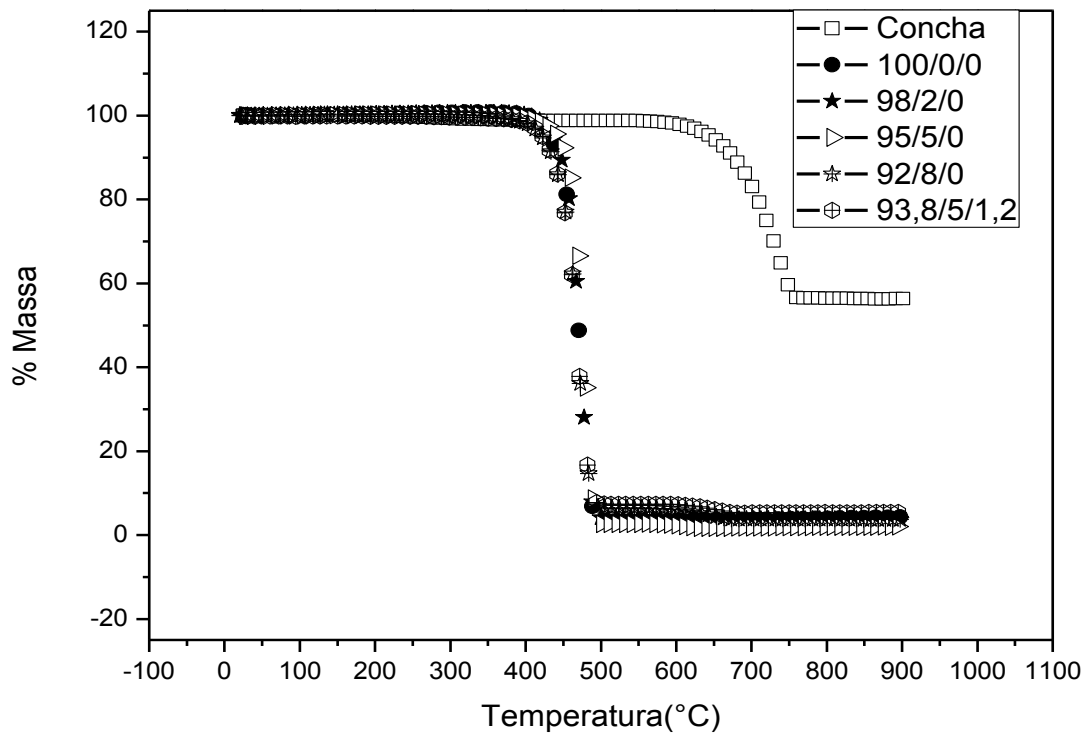


FIGURA 24. Curvas de termogravimétrica (TG) da concha, do PEAD puro e dos compósitos de PEAD/pó de concha na granulometria 200 mesh..

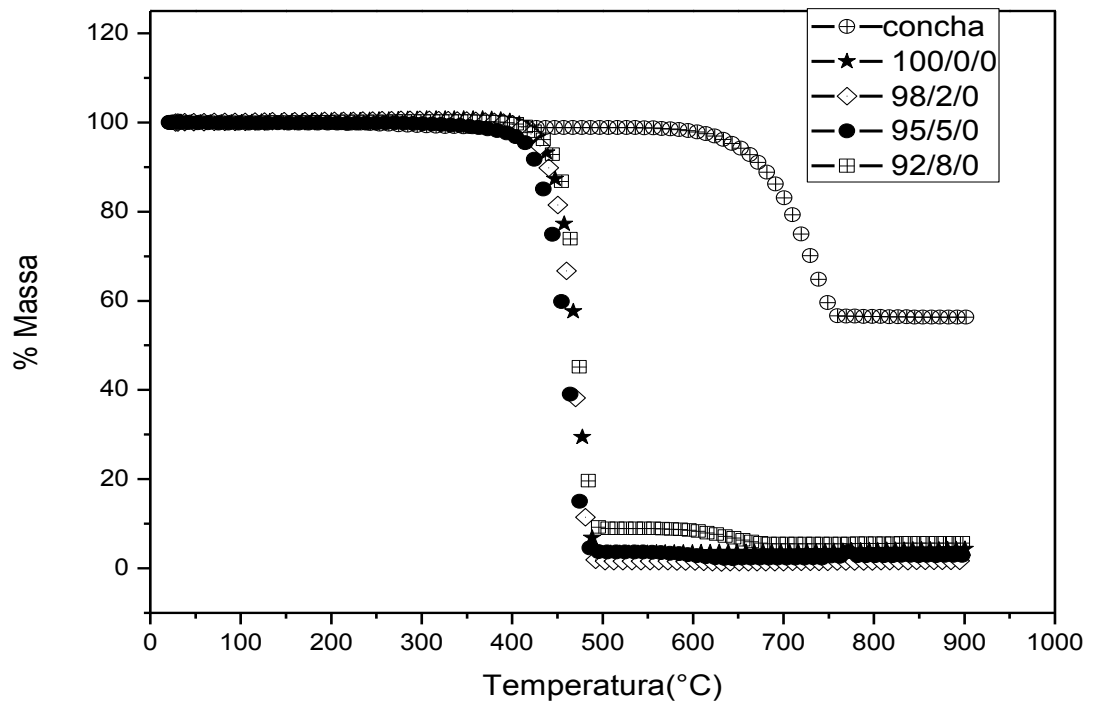


FIGURA 25. Curvas de termogravimétrica (TG) da concha, do PEAD puro e dos compósitos de PEAD/pó de na granulometria 325mesh.

5.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As Figuras 26-39 apresentam as micrografias de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da superfície de fratura dos corpos de prova dos compósitos de PEAD/ pó de conchas, com magnificação do compósito de PEAD/pó de concha tratado com agente de acoplamento titanato.

Como resultado, nas Figuras 26 e 27 pode se observar que ocorreu uma boa distribuição das partículas na matriz polimérica na composição de 2% de pó de concha, em ambas as granulometrias de 200 e de 325 mesh. Mas também observou a presença de pequenos aglomerados veja as micrografias das Figuras 28 e 29, com um aumento maior. Pode se ainda constatar nessas figuras a presença de vazios na interface entre as partículas e a matriz, sendo mais pronunciados no compósito com partículas maiores (Figura 28). Nessas mesmas partículas há ainda uma pequena interação na interface por ancoramento mecânico da matriz em torno dos aglomerados de partículas.

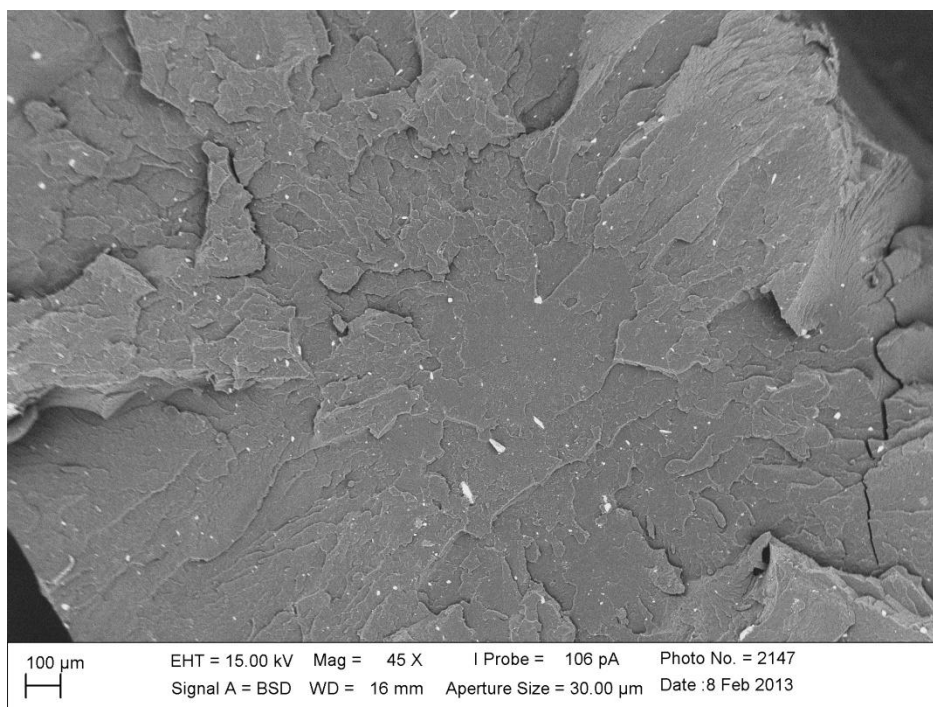


FIGURA 26. Micrografia do compósito PEAD/pó de conchas, 98/2, com granulometria de 200 mesh. Tamanho de magnificação de 45X.

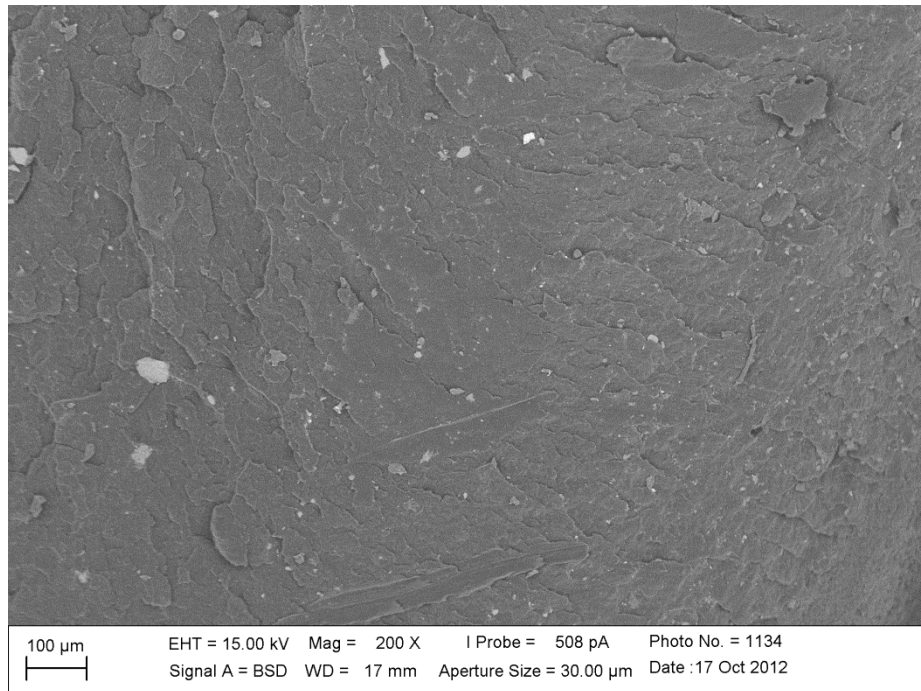


FIGURA 27. Micrografia do compósito PEAD/pó de conchas, 98/2, com granulometria de 325 mesh. Tamanho de magnificação de 200X.



FIGURA 28. Micrografia do compósito PEAD/pó de concha, 98/2 com granulometria de 325 mesh. Tamanho de magnificação de 7000X.

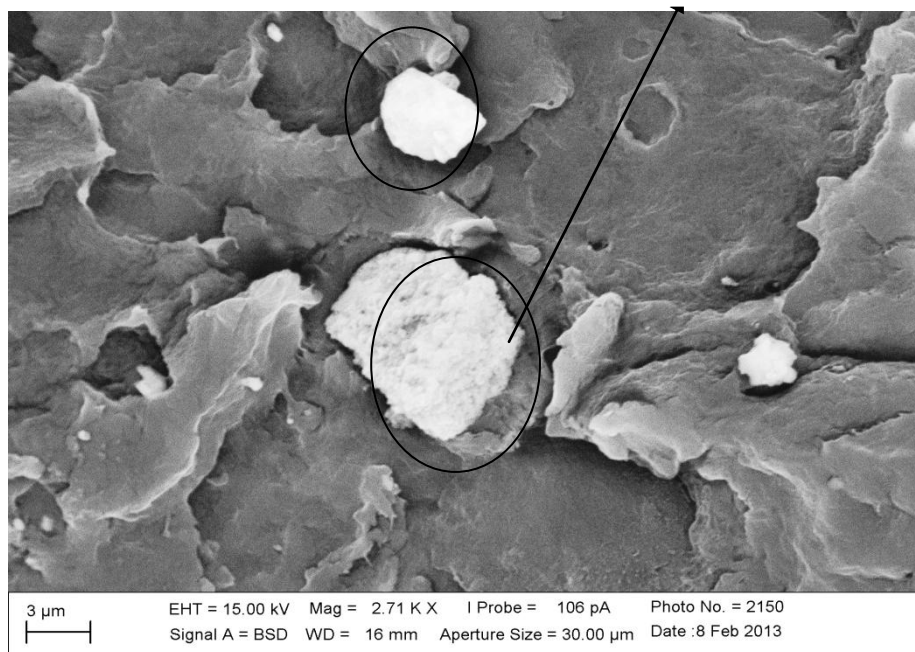


FIGURA 29. Micrografia do compósito PEAD/pó de conchas, 98/2, com granulometria de 200mesh. Tamanho de magnificação de 2710X.

As Figuras 30 e 31 mostram as micrografias do compósito PEAD/pó de concha, 95/5, nas duas granulometrias de 200 e 325 mesh. As análises das superfícies de fratura desse compósito são similares às análises realizadas para os compósitos 98/2. Também se verifica uma boa distribuição das cargas na matriz polimérica, apesar da dispersão estar relativamente prejudicada em função da presença de aglomerados pequenos. As Figuras 32 e 33 mostram que ocorreu uma pequena melhoria na interação interfacial (Figura 31) por apresentar uma maior área de ancoramento mecânico da partícula embebida na matriz de PEAD.

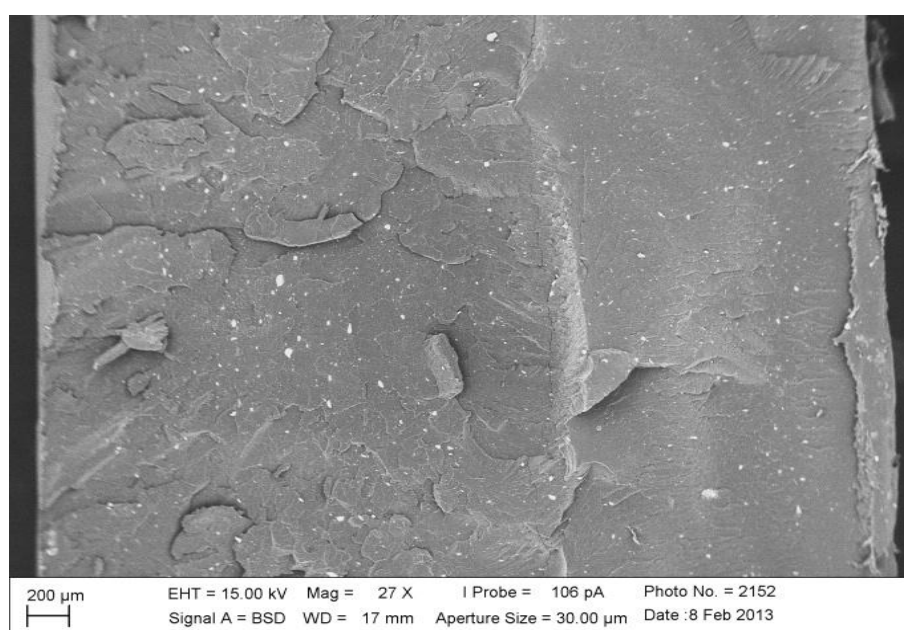


FIGURA 30. Micrografia do compósito PEAD/pó de conchas, 95/5, com granulometria de 200mesh. Tamanho de magnificação de 27X.

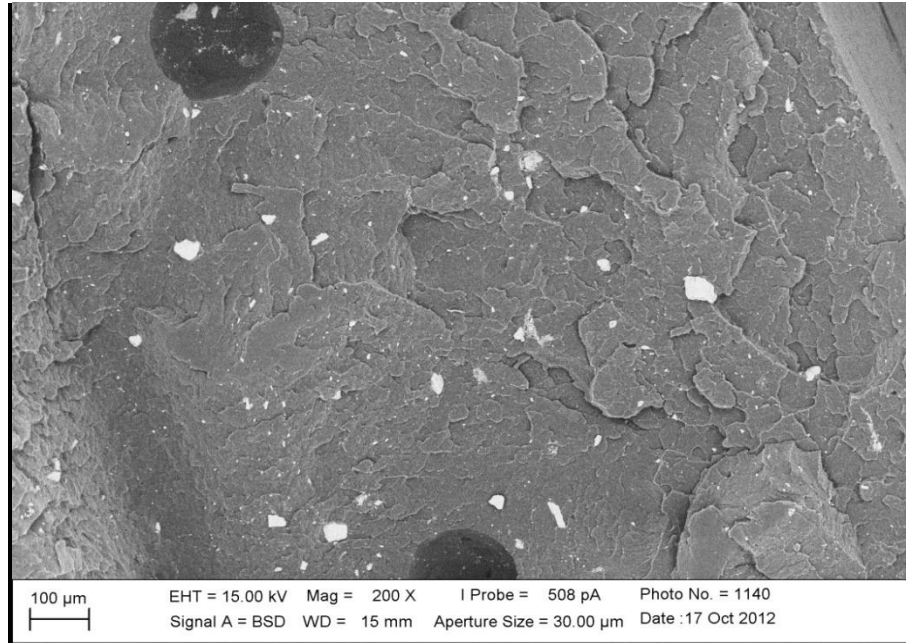


FIGURA 31. Micrografia do compósito PEAD/pó de conchas, 95/5, com granulometria de 325mesh. Tamanho de magnificação de 200X

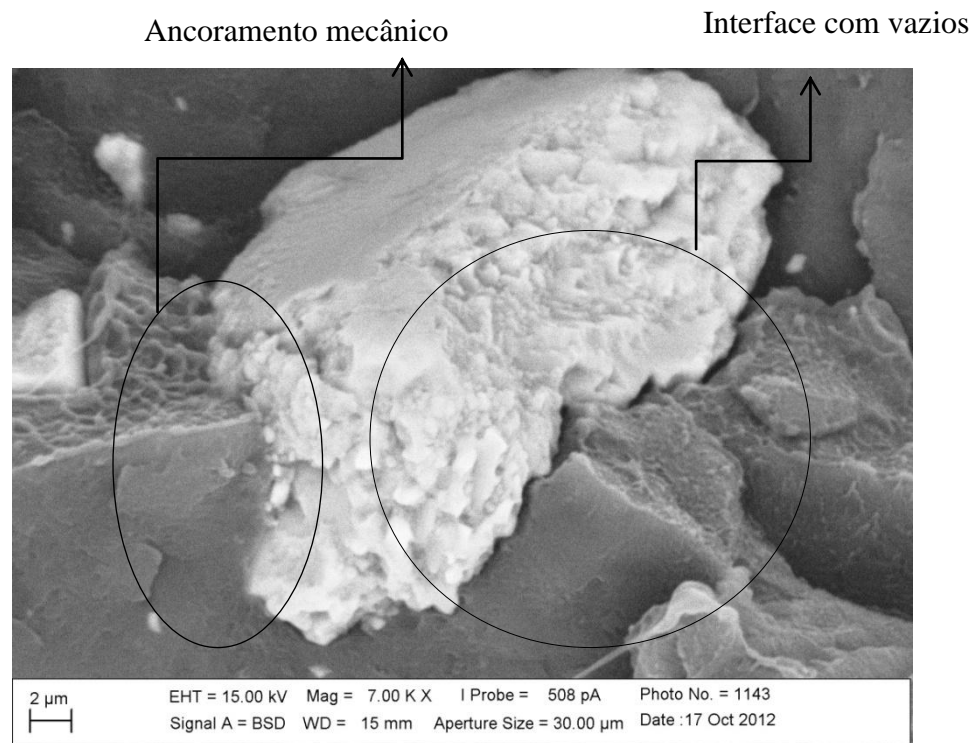


FIGURA 32. Micrografia do compósito PEAD/pó de conchas, 95/5, com granulometria de 200mesh. Tamanho de magnificação de 7000X

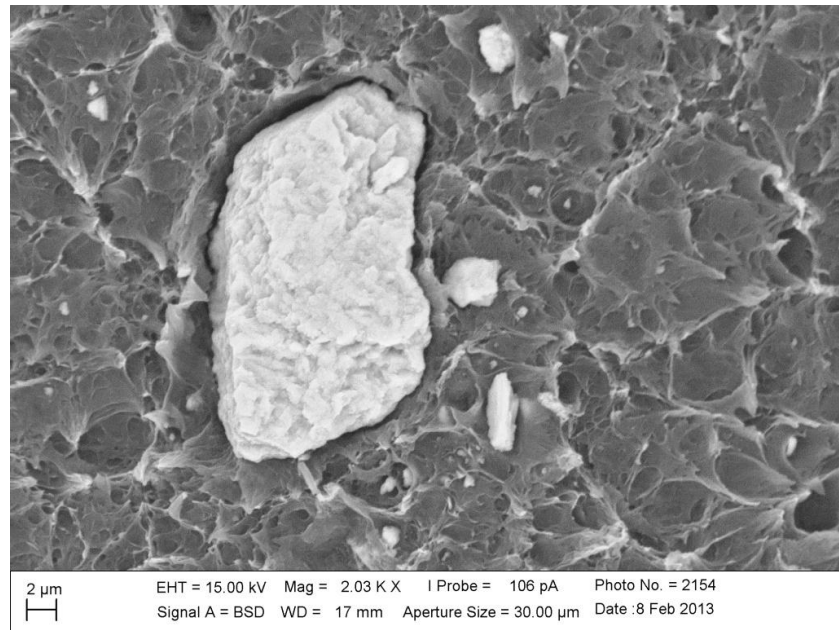


FIGURA 33. Micrografia do compósito PEAD/pó de conchas, 95/5, com granulometria de 325mesh. Tamanho de magnificação de 2030X.

As Figuras 34 e 35 mostram as superfícies de fratura do compósito de PEAD/pó de concha, 92/8, também nas duas granulometrias de 200 e 325 mesh. Pode se observar que a presença dos aglomerados se deu de uma forma mais expressiva para os compósitos com os dois tipos de tamanhos de partículas. A interação entre as partículas também se deu por ancoramento mecânico, veja as Figuras 36 e 37.



FIGURA 34. Micrografia do compósito PEAD/pó de conchas, 92/8, com granulometria de 200 mesh. Tamanho de magnificação de 28X.

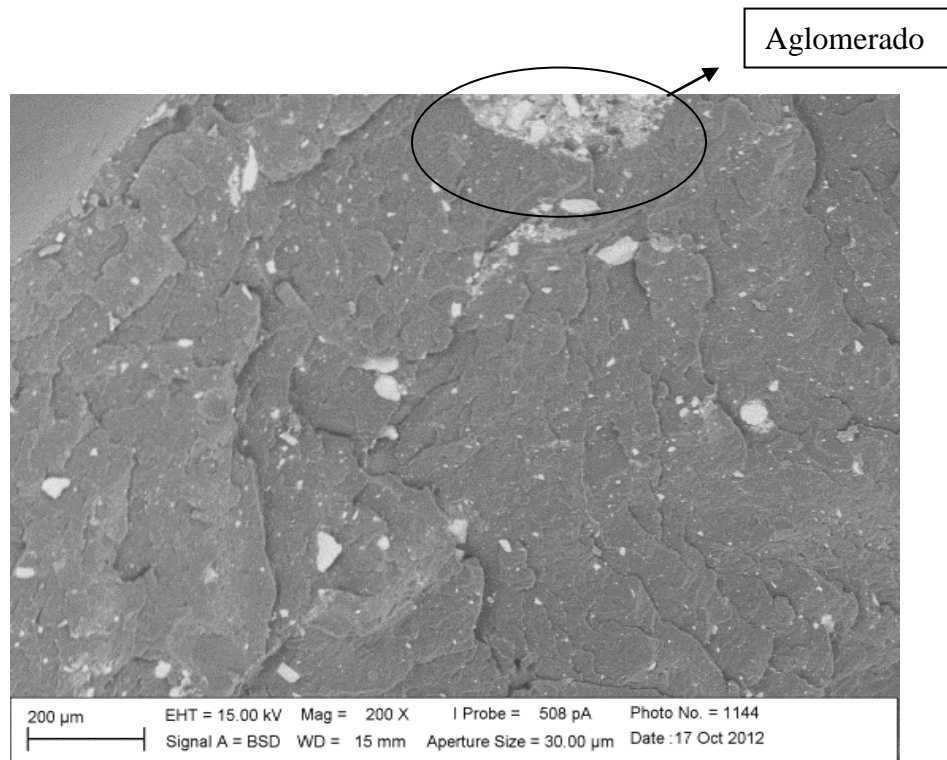


FIGURA 35. Micrografia do compósito PEAD/pó de conchas, 92/8, com granulometria de 325 mesh. Tamanho de magnificação de 200X.

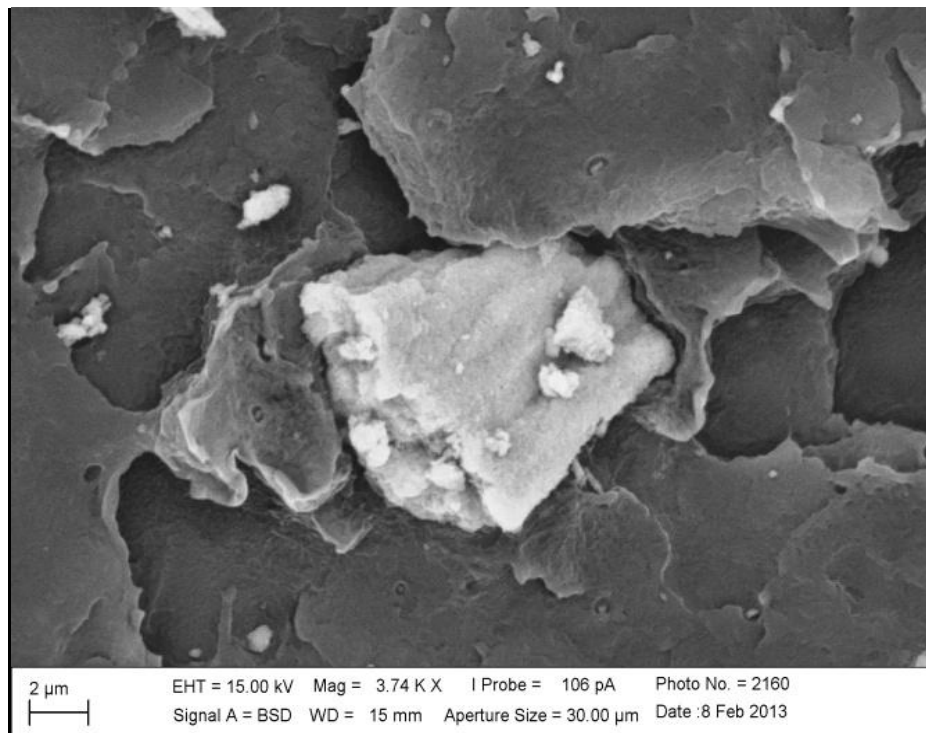


FIGURA 36. Micrografia do compósito PEAD/pó de conchas, 92/8, com granulometria de 200 mesh. Tamanho de magnificação de 3740X.

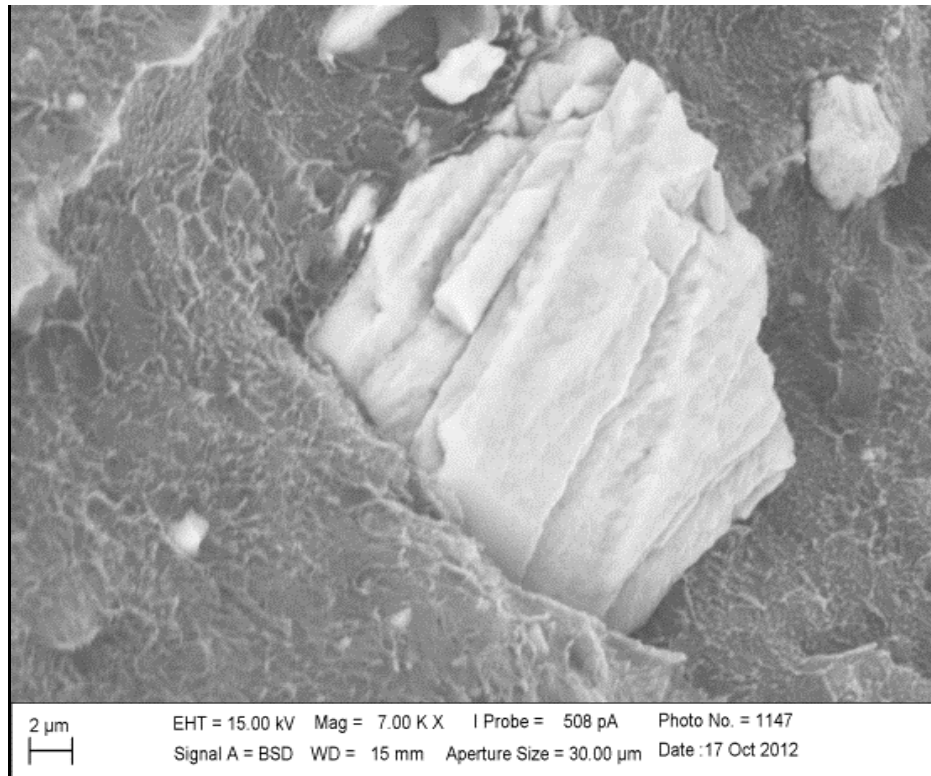


FIGURA 37. Micrografia do compósito PEAD/pó de conchas, 92/8, com granulometria de 325 mesh. Tamanho de magnificação de 7000X.

As Figuras 38 e 39 mostram o compósito de PEAD/pó de concha, 93,8/5 /1,2 com as partículas que passaram na peneira de 200mesh e tratadas superficialmente com o agente de acoplamento titanato. Na Figura 38 pode se observar uma boa distribuição das partículas, ausência de aglomerados, partículas mais bem dispersas ao se comparar com os demais compósitos. Na Figura 39 pode se verificar menos vazios na interface entre a matriz e a carga. O agente de acoplamento titanato tem a função de melhorar a adesão entre a carga inorgânica e a matriz, melhorando sua interface[41]. Adesão interfacial pode ser observada, veja na Figura 39 (um detalhe marcado por um círculo), no entanto nesta superfície de fratura, a adesão interfacial não ocorreu em toda a região interfacial, estudos mais avançado sobre o agente de acoplamento, e sobre a concha e seus constituintes serão realizados em trabalhos futuros, pois estes constituintes possa ter influenciado na função do agente de acoplamento titanato, ainda é possível ver a presença de vazios. Portanto, não se espera melhoramento no comportamento mecânico do compósito, por as partículas terem sido tratadas com titanato superficialmente. Um estudo para avaliar a concentração ideal de titanato para realizar o tratamento superficial das partículas é pertinente na busca para melhorar a adesão superficial dos compósitos de PEAD/concha.

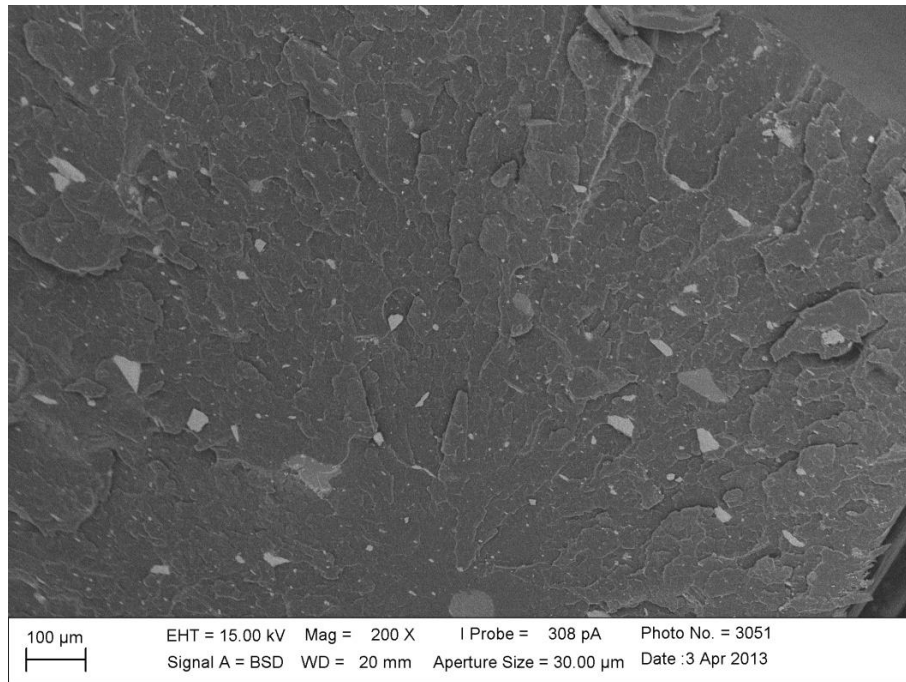


Figura 38. Micrografia do compósito PEAD/pó de conchas, 93,8/5/1,2, com granulometria de 200 mesh. Tamanho de magnificação de 200X.

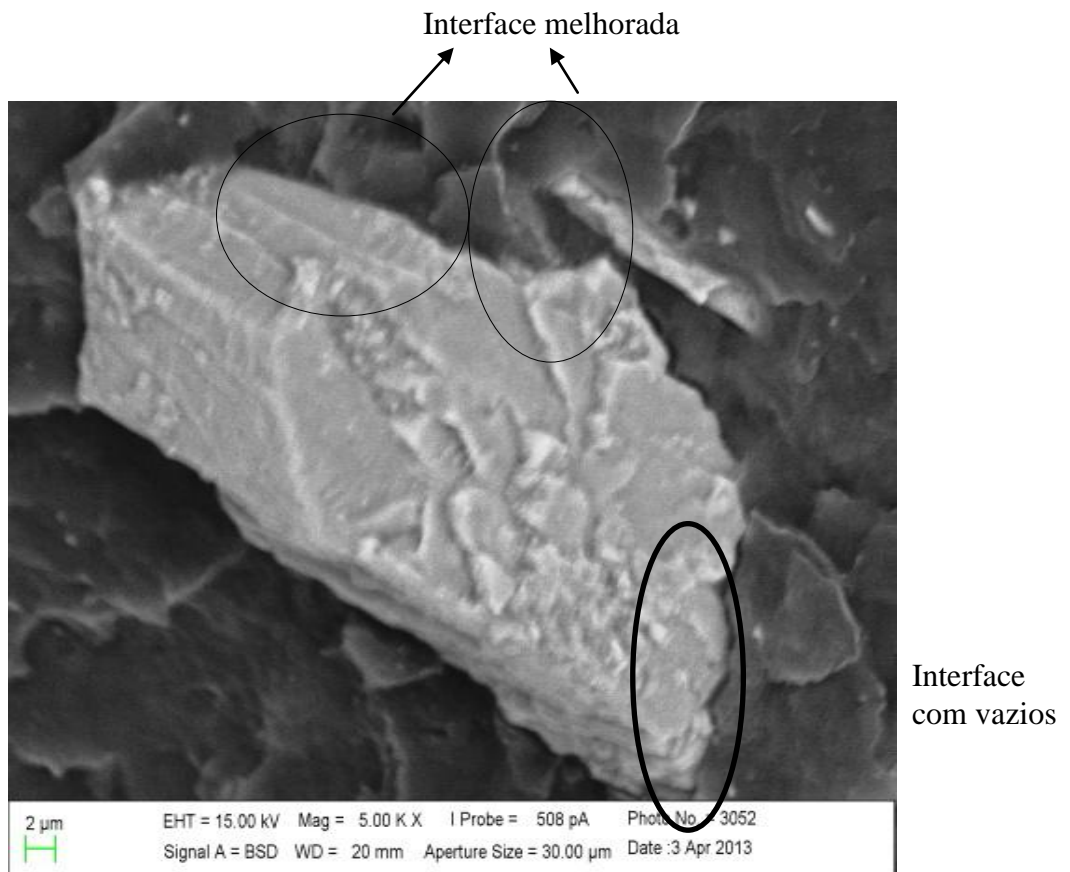


FIGURA 39. Micrografia do compósito PEAD/pó de conchas, 93,8/5/1,2, com granulometria de 200 mesh. Tamanho de magnificação de 5000X

5.6 PROPRIEDADES MECÂNICAS

As análises mecânicas de resistência à tração, flexão e resistência ao impacto foram realizadas para o PEAD puro e compósitos de PEAD pó de concha e o compósito de PEAD pó de concha tratado com agente de acoplamento titanato, após terem sido submetidos ao processamento por extrusão e por injeção. Todas as análises são apresentadas a seguir.

5.6.1 Ensaio de tração

A Tabela 11 mostra os dados de tensão máxima, deformação na tensão máxima e módulo de elasticidade e nas Figuras 40,41 e 42 são mostrados os dados comparativos dessas propriedades para as duas de granulometrias estudadas dos pós das conchas.

Pode se verificar na Tabela 11 e Figura 40 que para a granulometria mais fina (325 mesh) ocorreu um pequeno aumento na tensão máxima, em torno de 8% para o compósito 98/2, já para as demais composições, a tensão máxima foi igual a do PEAD puro. Também pode se observar que os compósitos 95/5, 92/8 e o 93,8/5/1,2 (partícula tratada superficialmente), com granulometria do pó de concha mais grosseira, apresentaram uma pequena redução da tensão máxima em torno de 8%. O PEAD puro apresentou tensão máxima igual a $(21,20 \pm 0,43)$ MPa.

TABELA 11. Resultados dos ensaios de tração: TENSÃO MAXIMA e DEFORMAÇÃO na tensão MAXIMA e MODULO DE ELASTICIDADE dos compósitos de PEAD/pó de concha nas duas granulometrias (200 e 325 mesh).

Composição (%) PEAD/concha/titanato	200			325		
	Tensão max (MPa)	Deformação Max (%)	Módulo de Elasticidade (MPa)	Tensão max (MPa)	Deformação Max (%)	Módulo de Elasticidade (MPa)
98/2/0	22,70±0,36	12,34 ± 0,18	625,51±1,75	22,91±0,25	12,49 ± 0,32	604,22±1,6
95/5/0	19,60±0,25	13,07 ± 0,16	556,58±1,67	21,10±0,26	12,75 ± 0,19	574,20±1,80
92/8/0	19,72±0,19	11,93 ± 0,18	636,33±1,81	21,22±0,09	12,16 ± 0,19	596,40±1,84
93,8/5/1,2	19,36±0,13	12,88 ± 0,17	482,15±3,24			-

A redução no tamanho das partículas do pó de concha não foi efetiva para alterar a resistência a tração do PEAD com a adição do pó. Para o compósito 98/2, com granulometria de 200 e 325 mesh, os valores de tensão máxima foram praticamente iguais. Já os compósitos 95/5 e 92/8 tiveram um pequeno aumento na tensão máxima, em torno de 7%, quando a granulometria mais fina foi utilizada. Para Lima [18] em sua pesquisa sobre compósito com cargas minerais, à medida que as partículas se tornaram mais finas, a área superficial

específica da carga mineral aumenta, como também a adesão interfacial, tendo maior efeito sobre as propriedades mecânicas dos compósitos. Nos compósitos de PEAD/concha esse efeito foi pouco observado nessa propriedade mecânica, o acréscimo foi em torno de 7%. Este resultado pode ser atribuído à baixa transferência de tensão entre a matriz e as partículas, em função da baixa interação interfacial observada nos compósitos, como verificado na análise da superfície de fratura dos mesmos.

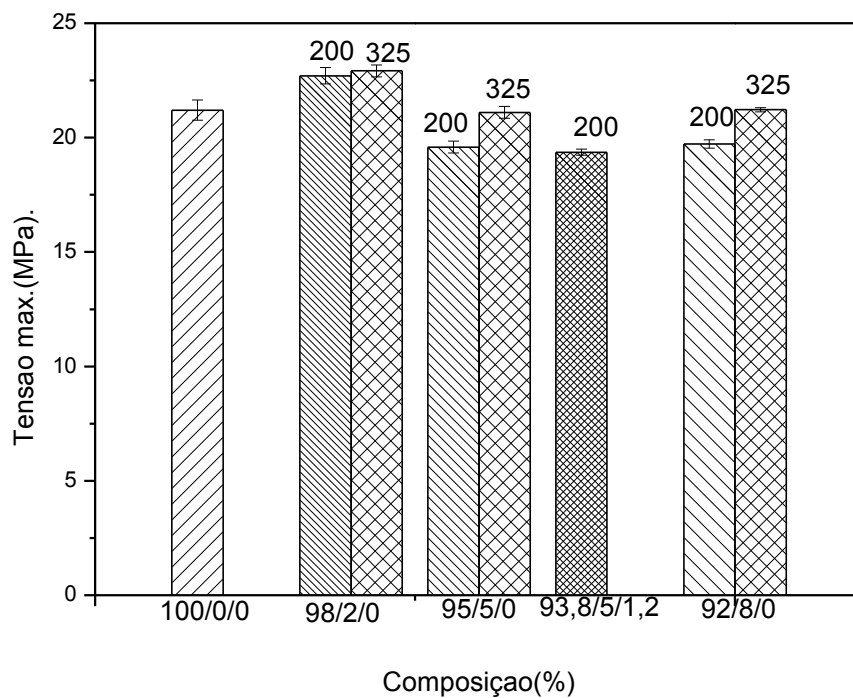


FIGURA 40. Gráfico dos resultados de Tensão máxima sob tração do PEAD puro e dos compósitos de PEAD/pó de concha/titanato, nas duas granulometrias de 200 e 325 mesh.

De acordo com os dados de deformação na tensão máxima também mostrados na Tabela 11 e na Figura 41, o valor da deformação máxima do PEAD puro foi igual a $(12,63 \pm 0,26)$ %. Pode-se observar que a deformação quase não teve influência das cargas, porém um pequeno aumento ocorreu para o compósito com 95/5 em massa de pó de concha, principalmente, na granulometria mais grosseira (200mesh). Esse aumento foi em torno de 3,4% com relação ao PEAD puro e significa que o material tende a ter uma melhor deformação nessa concentração, como também foi observado um pequeno aumento de 1,97% para o compósito 93,8/5/1,2 com as partículas do pó de concha tratadas com o agente de acoplamento titanato. Esse tratamento não foi suficiente para melhorar a adesão entre as fases e conseqüentemente, melhorar as propriedades mecânicas. A análise da superfície de fratura mostrou que a adesão na interface foi pouco alterada, ou seja, a concentração de titanato utilizada para tratar a superfície das

partículas não foi efetiva em melhorar a adesão interfacial e consequentemente, a deformação com a aplicação da solicitação mecânica sob tração. Para Cardello [40] as concentrações de carga aplicadas em compósito são em torno de 70% e o teor de titanato utilizado é de 0,9 a 1,5% em massa em relação à concentração do polímero e nessas concentrações resultados positivos de propriedades mecânicas são alcançados. A Figura 42 apresenta as curvas de Tensão X Deformação do PEAD puro e dos compósitos de PEAD/pó de concha/titanato nas duas granulometrias de 200 e 325 mesh,

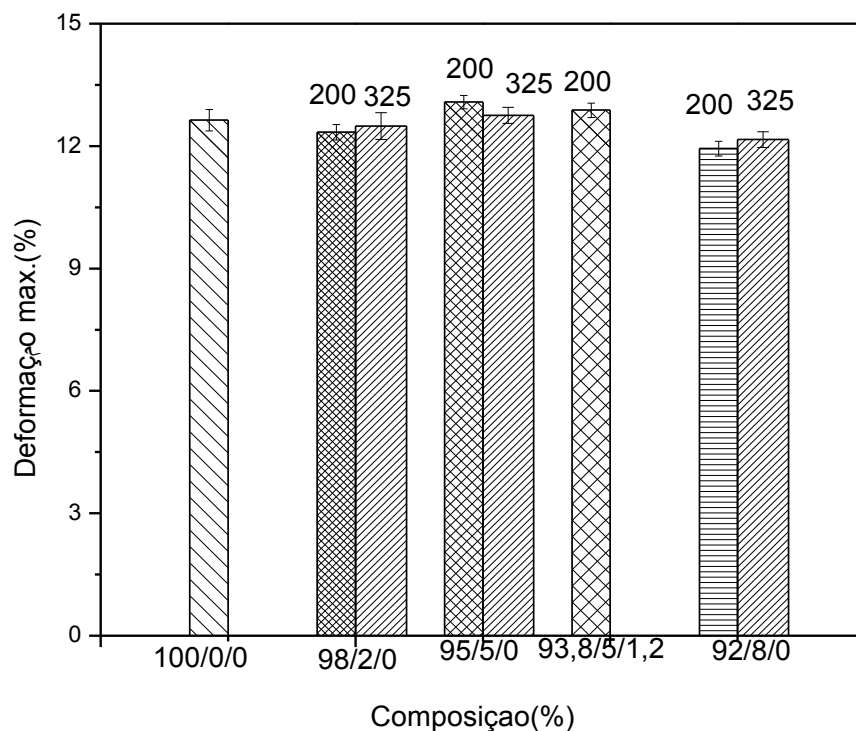


FIGURA 41. Gráfico dos resultados de deformação máxima sob tração do PEAD puro e dos compósitos de PEAD/pó de concha/titanato nas granulometrias de 200 e 325mesh.

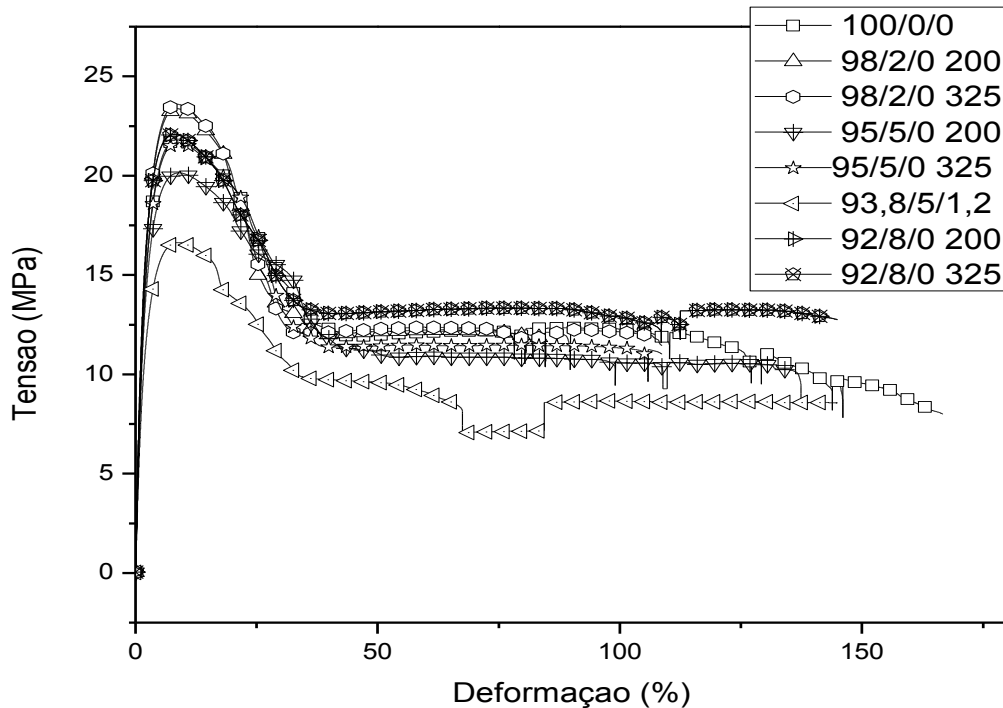


Figura 42. Curva Tensão X Deformação do PEAD puro e dos compósitos de PEAD/pó de concha/ titanato nas granulometrias de 200 e 325mesh.

A adição do pó de concha ao PEAD se deu em concentrações abaixo de 8% em massa e assim não se esperava que ocorresse um considerável aumento nas propriedades mecânicas sob tração do PEAD com a adição do pó da concha. A partir das análises das superfícies de fratura dos compósitos, realizadas na seção anterior 5.5, o pó da concha estava disperso e bem distribuído na matriz de PEAD, com a presença de aglomerados pequenos nas concentrações abaixo de 5% em massa e aglomerados maiores quando a concentração de pó de concha foi igual a 8%. A adesão entre as fases ocorreu devido ao ancoramento mecânico, sendo fraca. As análises da morfologia corroboram com os resultados obtidos do comportamento mecânico sob tração dos compósitos. A dispersão e boa distribuição do pó da concha na matriz de PEAD contribuíram para não ocorrer diminuição nessas propriedades mecânicas do PEAD e a baixa adesão interfacial colaborou para que não ocorressem melhoramentos nessas propriedades. A adesão interfacial do compósito, com partículas do pó de concha tratadas com o titanato, não foi suficiente para promover melhoramentos nessas propriedades mecânicas.

Ainda na Tabela 11 são apresentados os valores de módulo de elasticidade dos compósitos de PEAD com pó de concha, sendo o valor determinado para o PEAD puro igual a $(560,91 \pm 1,70)$ MPa. A Figura 43 mostra o aumento do módulo de elasticidade sob tração para quase todas as composições, exceto o compósito tratado com agente de acoplamento. O aumento nos valores de módulo de elasticidade com relação ao PEAD puro foram de até 13% para o compósito 92/8 de granulometria mais grosseira (200 mesh). Esse aumento no módulo

elástico foi bastante favorável para o uso dessa carga no PEAD. Com relação ao tipo de granulometria, observou-se que os compósitos com maior granulometria tiveram um aumento no módulo elástico maior que os de menor granulometria.

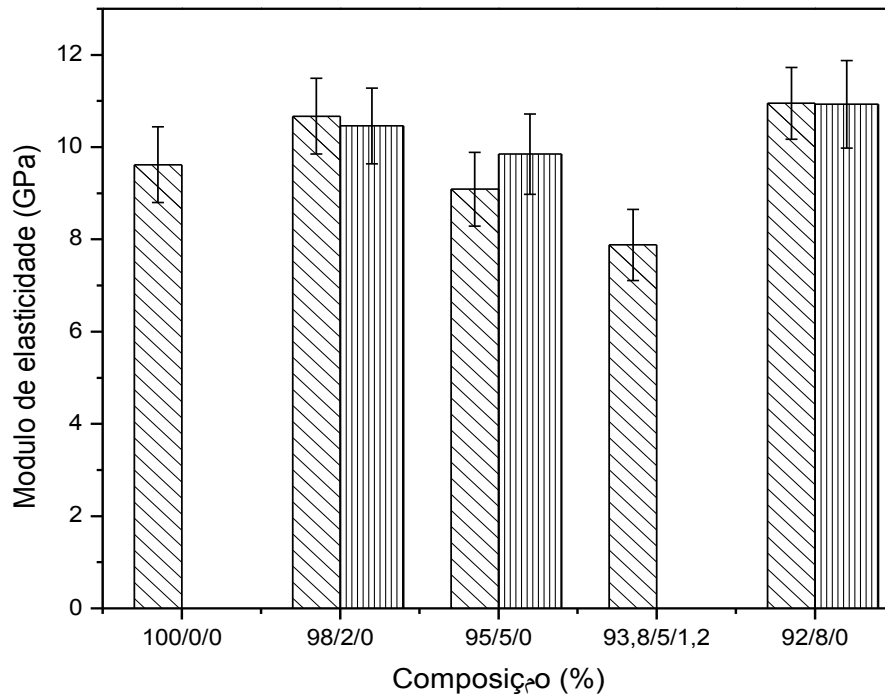


FIGURA 43. Resultado do módulo de elasticidade sob tração do PEAD puro e dos compósitos de PEAD/pó de concha na granulometria 200 e 325mesh.

5.6.2 Resistência ao impacto

O ensaio de resistência ao impacto tem como objetivo determinar a resistência a fratura por choque, através da energia cinética depositada no martelo e liberada quando o martelo se choca com o corpo de prova, que é entalhado, com o objetivo de intensificar a propagação da trinca e diminuir a energia necessária para a ruptura do corpo de prova. O principal intuito desse ensaio é verificar a influência da adição do pó da concha na resistência ao impacto do PEAD.

Os dados de resistência ao impacto estão representados na Tabela 12 e na Figura 44. O valor da resistência ao impacto do PEAD puro foi de $35,24 \pm 2,99$. Na Figura 44 e Tabela 12 pode-se observar uma redução em torno de 17% nas propriedades de resistência ao impacto para os compósitos contendo 5 e 8% de pó de concha (que passou na peneira de 200mesh), com granulometria mais grossa e uma redução de 14,5% para o compósito 93,8/5/1,2, com as partículas do pó da concha tratada com titanato, na mesma granulometria, ou seja, os compósitos com o pó da concha não tratada apresentaram menor resistência ao impacto.

Esses resultados são coerentes, pois ocorreu redução da deformação e da tensão máxima desses compósitos, como também a rigidez dos mesmos foi aumentada. A rigidez do compósito 93,8/5/1,2 foi menor do que a do PEAD e dos demais compósitos. No entanto essa tendência não foi observada para a propriedade de impacto. A presença de pontos de ancoramento mecânico na interface desse compósito (na análise de MEV) devem ter contribuído com os mecanismos de fratura para aumentar a resistência ao impacto em comparação aos compósitos 95/5 e 98/2, mas não foi suficiente para superar a resistência oferecida pelo compósitos 92/8 e pelo PEAD puro.

A resistência ao impacto dos compósitos com pó de concha com granulometria mais fina (325mesh), mostrados na Figura 44 e Tabela 12, não diminuiu com relação ao polímero puro, diferente do que aconteceu com os compósitos com a granulometria do pó mais grosseira, de modo que a resistência ao impacto do PEAD foi diminuída em torno de 18%. Segundo Shao et al.[24] à medida que as partículas se tornam menores, a área superficial específica da carga mineral aumenta e conseqüentemente também aumenta a interface gerada entre a carga e a matriz. Portanto, a diminuição no tamanho das partículas do pó da concha ainda não foi suficiente para causar um aumento na interação entre as fases e resultar em aumento da resistência ao impacto dos compósitos. Para Yang et al [50] a diminuição da resistência ao impacto (RI) dos compósitos depende de vários parâmetros: da concentração de carga, da geometria da carga de enchimento e da adesão interfacial matriz/carga.

TABELA 12. Resultados dos ensaios de RESISTÊNCIA AO IMPACTO dos compósitos de PEAD/pó de concha nas duas granulometrias (200 e 325 mesh).

	200	325
Composição (%) PEAD/concha/titanato	Resistência ao Impacto (J/m)	Resistência ao Impacto (J/m)
98/2/0	32,89±0,25	32,89±1,99
95/5/0	26,93±1,22	32,47±1,07
92/8/0	26,97±1,84	32,99±4,68
95/3,8/1,2	28,06±0,96	-

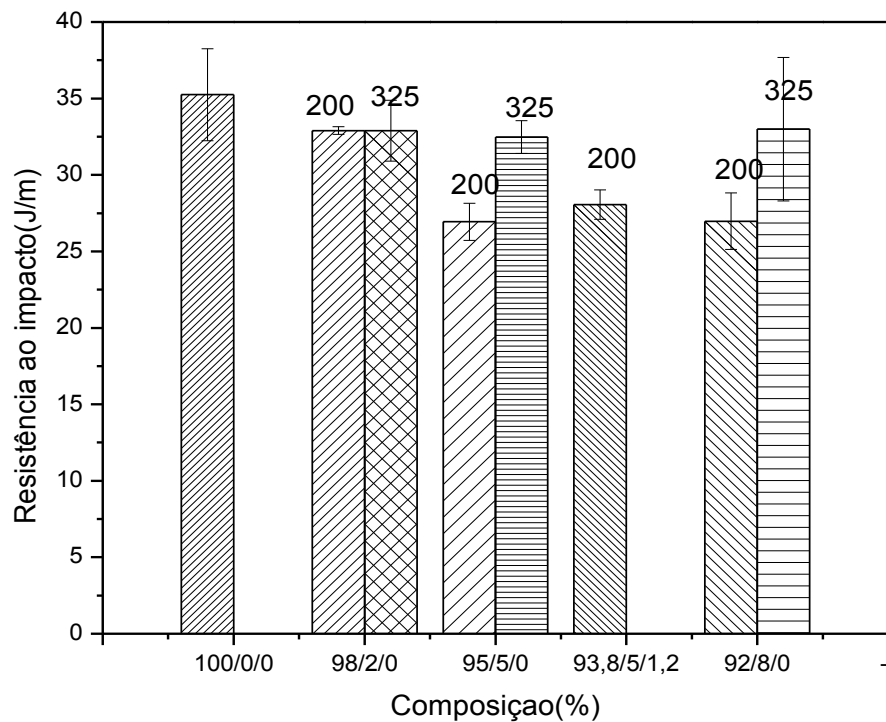


FIGURA 44. Gráfico dos resultados de resistência ao impacto do PEAD puro e dos compósitos de PEAD/pó de concha nas granulometrias de 200 e 325 mesh.

5.6.3 Ensaio de Flexão

O comportamento mecânico sob flexão do PEAD puro e dos compósitos está apresentado na Tabela 13 (tensão máxima, deformação na tensão máxima e o módulo de elasticidade sob flexão) e nas Figuras 45 e 46 através dos gráficos de tensão máxima, deformação na tensão máxima e módulo de elasticidade sob flexão, respectivamente. Observa-se na Figura 45 que os compósitos com granulometria mais grosseiras (200 mesh) apresentaram uma diminuição da tensão, à medida que aumentou o teor de carga, a partir da composição com 5%, já o compósito com composição de (98/2) em massa de pó de concha apresentou um pequeno aumento na tensão máxima com relação ao PEAD puro, cujo valor de tensão máxima foi de $(19,37 \pm 0,31)$ MPa. Já os compósitos com granulometria fina (325 mesh) mostraram um aumento de até 7% para a composição (95/5). Com relação à deformação sob flexão o valor máximo de deformação foi de 5% ou até as rupturas, mais não teve ruptura de nenhum corpo de prova conforme a norma ASTM D790.

TABELA 13. Resultados dos ensaios de flexão: TENSÃO MÁXIMA e MÓDULO DE ELASTICIDADE do PEAD puro e dos compósitos de PEAD/pó de concha nas duas granulometrias (200 e 325 mesh).

Composição (%) PEAD/concha/ titanato	200		325	
	Tensão Max (MPa)	Módulo de Elasticidade (MPa)	Tensão max (MPa)	Módulo de Elasticidade (MPa)
98/2/0	20,80±0,30	977,81±0,009	20,37±0,26	1260,23±0,01
95/5/0	17,37±0,31	801,20±0,006	21,12±0,13	1026,74±0,03
92/8/0	18,01±0,11	698,97±0,006	21,59±0,18	991,79±0,01
93,8/5/1,2	17,18±0,08	841,24±0,007		-

Para o módulo de elasticidade (Tabela 13 e Figura 46) observou-se um aumento nessa propriedade com a incorporação de pó de concha com granulometria mais fina (325 mesh), atingindo aumentos de até 37% em relação ao PEAD puro, ($916 \pm 0,006$) MPa, para o compósito (98/2) com essa granulometria de carga. Porém, o aumento no módulo de elasticidade foi menor, quanto maior o teor de carga no compósito, independente da granulometria da carga. No caso da carga mais grosseira, a incorporação do pó da concha em concentrações acima de 2 % em massa resultou num decréscimo no valor do módulo de elasticidade em relação ao PEAD puro. De acordo com ShaoYunet *et al.* [27], esses resultados se justificam, pois partículas menores apresentam maior a área superficial e melhor molhabilidade pelo polímero que partículas maiores. Logo, o melhoramento no comportamento mecânico sob tração e flexão com a adição de carga é devido ao tamanho de partículas e às interações matriz/carga [28].

Os dados de módulo de elasticidade da Tabela 13 e Figura 46 indicam ainda que a redução de cerca de 12,5% no módulo de elasticidade sob flexão em relação ao PEAD puro observada para o compósito (95/5) com granulometria mais grosseira pode ser minimizada em torno de 35% com a adição do agente de acoplamento titanato. De acordo com Guhanathan et al [51], as propriedades mecânicas dos compósitos são diretamente proporcionais à adesão interfacial matriz/partícula, ou seja, quanto melhor a interface matriz/partícula, melhores são as propriedades mecânicas de tração e flexão. Assim, se a carga for tratada com um agente de acoplamento, propriedades mecânicas de tração e flexão tendem a melhorar. Nesse caso específico, a melhora, provavelmente, ocorreu devido a melhor dispersão do compósito com a adição do agente de acoplamento, conforme evidenciado pela análise morfológica do mesmo.

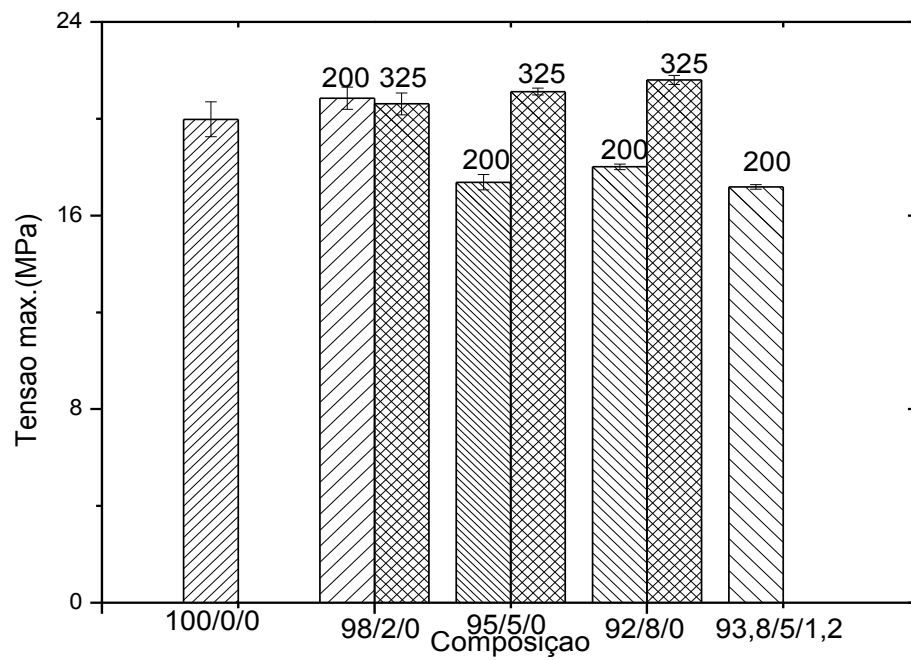


FIGURA 45. Gráfico dos resultados de Tensão máxima sob flexão do PEAD puro e dos compósitos de PEAD/pó de concha nas duas granulometrias (200 e 325 mesh).

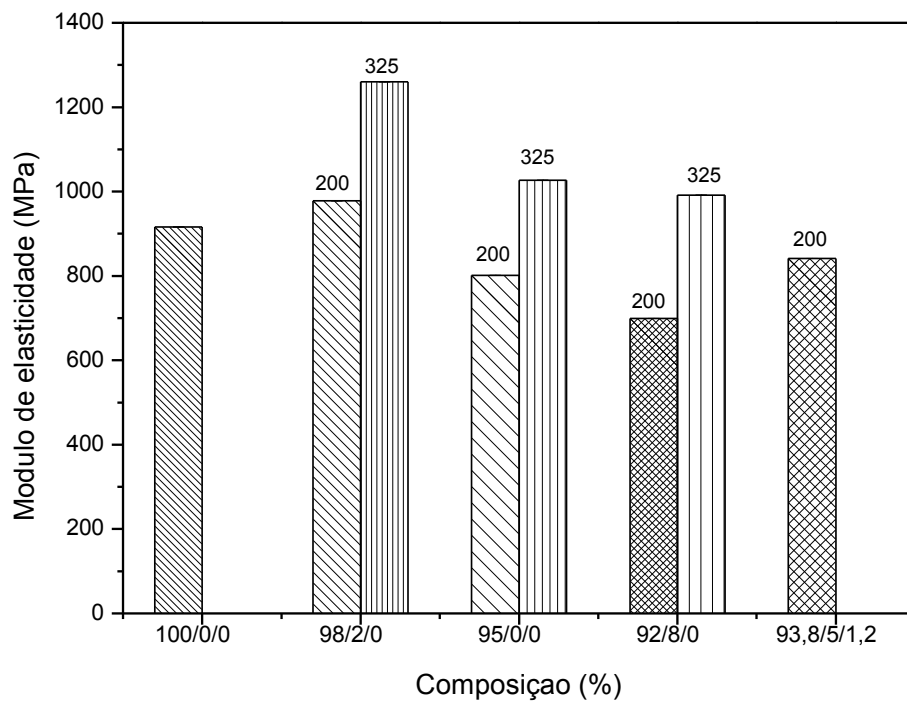


Figura 46. Resultado do módulo de Elasticidade sob flexão do PEAD puro e dos compósitos de PEAD/pó de concha nas duas granulometrias (200 e 325 mesh).

6 CONCLUSÃO

De acordo com os resultados apresentados, o considerável aumento do grau de cristalinidade dos compósitos, principalmente o contendo 5 % em massa do pó de concha sugere um possível efeito do pó da concha como agente de nucleação para o PEAD.

As análises das superfícies de fratura dos compósitos contendo 2 e 5 % em massa mostraram uma boa distribuição das partículas e também alguma adesão por ancoramento mecânico, como também vazios na interface. O compósito contendo 8% em massa do pó da concha mostrou uma fraca interação entre a matriz e a carga, evidenciando uma baixa adesão entre a matriz de PEAD e o pó de concha, assim como presença de aglomerados. nas duas granulometrias estudadas.

Os compósitos apresentaram um aumento na rigidez sob tração, principalmente nas concentrações de 2 e 8% em massa do pó da concha em ambas as granulometrias; já os compósitos com 5 % e com 5% com o pó da concha tratado apresentaram menor rigidez que o PEAD puro. A granulometria do pó influenciou a tensão máxima e a deformação nessa tensão, de modo que só ocorreu melhoramento nessas propriedades dos compósitos com pó mais fino.

Todos os compósitos com granulometria mais grosseira apresentaram resistência ao impacto menor do que a o PEAD, em torno de 18%; os compósitos com granulometria mais fina apresentaram melhores propriedades sob impacto.. A resistência a flexão e o módulo também foram maiores para os compósitos com granulometria mais fina.

A viabilidade para o uso do pó de concha como carga para o PEAD, principalmente em concentrações até 5% em massa do pó da concha, é bastante favorável e positivo para indústria de plástico. Também podendo ser uma oportunidade promissora para o reaproveitamento desse resíduo e um meio potencial de geração de renda para a comunidade de catadores dessas conchas.

7 REFERENCIA

1. Giovanna M. X. de Carvalho, H.S.M., Wander L. Vasconcelos, Rodrigo L. Oréfice, *Obtenção de Compósitos de Resíduos de Ardósia e Polipropileno*. Scielo - Polímeros: Ciência e Tecnologia, 2007. **Vol. 17 n° 2**: p. p. 98-103.
2. Carvalho C. M., R.C.A.A., N. P. Barbosa, T. A. Passos, S. J. G. Lima, L. B. Silva., *Preparação e Caracterização de Compósitos de PEAD com Conchas de Moluscos*. 19° Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais- CBECiMat, novembro de 2010, 2010: p. 2832-2839.
3. Hamester, M.R.R.B., P. S. Becker, D., *Characterization of Calcium Carbonate Obtained from Oyster and Mussel Shells and Incorporation in Polypropylene*. Mater. Res.-Ibero-am. J. Mater., 2012. **15(2)**: p. 204-208.
4. Becker, M.R.R.H.D., *Obtenção de Carbonato de Cálcio a partir de Concha de Mariscos*. 19° Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais- CBECiMat., 2010.
5. Ulisses Targino Bezerra, F.L.P.A., Lucineide Balbino Silva, Normando Perazzo Barbosa, Tiberio A. Passos e Daniella G. L. Cavalcante, *Production of Filler Aggregate from Waste of Bivalves Molluscs Shells*. Journal of Civil Engineering and Architecture, Issn 1934-7359, USA, 2011. **Volume 5**: p. pp 363-367.
6. Boicko, A.L., *Utilização de Conchas da Ostra Crassostrea gigas como Carga para Produtos de Policloreto de Vinila (PVC)* Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC 2011: p. 1-8.
7. D. Chierighinia, R.B., A.A Rochac, K. R. Lapad, *Possibilidade do uso das conchas de Moluscos*. International Workshop advances in Cleaner prouction - São Paulo, 2011. **1**.
8. Sousa L. R. , R.C.d.C.R., Regina Coeli Casseres Carrisso, *Aplicação de resíduos oriundo de corte mármore na matriz do polipropileno*. XXIII Simpósio de Geologia do Nordeste, 2009: p. 78-84.
9. Hillig E. , S.I., M. Z. Andrade, A. J. Zattera., *Caracterização de compósito produzido com PEAD e serragem da industria moveleira*. 2011.
10. Steudner S. H. , H.W., M. D. R. Clemesha, *Aproveitamento de Resíduos da Rizicultura (casca do arroz) em Compósito a base de Polipropileno*. ICTR – Instituto de Ciência e Tecnologia em Resíduos e Desenvolvimento Sustentável NISAM - USP

- Núcleo de Informações em Saúde Ambiental da USP, 2004. Dissertação de Mestrado
11. RABELLO, M.S., *Aditivos de Polímeros*, ed. A. Editora. Vol. I. 2000, São Paulo.
 12. CALLISTER, W.D.J., *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução*. Quinta Edição ed, ed. L.-L.T.e.C.E. S.A. Vol. I. 2002, Rio de Janeiro - RJ.
 13. Santos, E.A.d., *Avaliação mecânica e microestrutural de Compostos de matriz de poliéster com adição de cargas minerais e resíduos industriais*. Dissertação de Mestrado em Engenharia - Universidade FEderal do Rio GRande do Norte, 2007.
 14. Peacock, A.J., *HANDBOOK OF POLYETHYLENE Structure, Properties and Applications*, ed. E.C. Company. 2000, Baytown, Texas. 1- 537.
 15. Coutinho, F.M.B., *Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações*. Polímeros: Ciência e Tecnologia, 2003. **13**: p. 1-13.
 16. Machini, S.H.C.e.F.C., *Preparador e Regulador de Máquina Injetora*. Senai-SP. Vol. 1. 2006. p.1-30.
 17. <http://www.incomplast.com.br/materiais/polietil.htm>. 01/06/2013].
 18. Lima, A.B.T., *Aplicações de Cargas Minerais em Polímeros*. Dissertação de Mestrado em Engenharia, Escola Politecnica da Universidade de São Paulo, 2007.
 19. MIGUEL, J.J.P., *Estudo Comparativo das Propriedades Térmicas e Mecânicas do Polipropileno Reforçado com Oxido de zinco, Carbonato de cálcio e Talco*. Dissertação de Mestrado em Engenharia, 2010.
 20. Ana Clélia Babetto Ferreira, E.d.C.D.N., *Reaproveitamento e incorporação de resíduo de mármore em poliamida 66*. Revista Eletrônica de Educação e Tecnologia do SENAI-SP, 2009. **Vol 3 n°5**.
 21. Fernanda M. B. Coutinho, A.L.N.d.S., Marisa C. G. Rocha , Antonio Henrique M. F. T. Silva Ana Carolina R. Coelho , Gisele F. Moreira, Livia J. Pacheco, *Análise do Comportamento Mecânico e Reológico de Misturas à Base de Polipropileno e Carbonato de Cálcio*. Anais CBpol, 2005: p. <http://www.ipen.br/biblioteca/cd/cbpol/2005/PDF/384.pdf>.
 22. Nai Xu, J.Z., Wenfang Shi, Jianping Feng and Ming Gong, *Unsaturated hyperbranched polyester as a surface modifier of CaCO₃ and enhanced effect on mechanical properties of HDPE/CaCO₃ composites*. POLYMERS FOR ADVANCED TECHNOLOGIES, 2005. **Vol 16**: p. 378–386.

23. Marc Andre´ Meyers *, P.-Y.C., Albert Yu-Min Lin, Yasuaki Seki, *Biological materials: Structure and mechanical properties*. Elsevier Progress in Materials Science, 2008: p. p 1-206.
24. N. M. Neves, J.F.M., *Structure/mechanical behavior relationships in crossed-lamellar sea shells*. Elsevier - Materials Science and Engineering: C, 2005. **25**: p. 113-118.
25. Yan Liang, J.Z., Lai Wang, Feng-min Li, *The relationship between mechanical properties and crossed-lamellar structure of mollusk shells*. Elsevier - Materials Science and Engineering: A, 2008(483-484): p. 309-312.
26. Samayamutthirian Palaniandy, Nurdina Abd Kadir, Mariatti Jaafar, *Value adding limestone to filler grade through an ultra-fine grinding process in jet mill for use in plastic industries* Elsevier - Minerals Engineerir, 2009. **Vol. 22**(7-8): p. 695-703.
27. Shao-Yun Fu , X.-Q.F., Bernd Lauke , Yiu-Wing Mai, *Effects of particle size, particle/matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties of particulate–polymer composites*. Elsevier Composites: Part B 39 2008: p. p. 933-961.
28. Z. Bartczak, A.S.A., , R.E. Cohen, M. Weinberg, *Toughness mechanism in semi-crystalline polymer blends: II. High-density polyethylene toughened with calcium carbonate filler particles*. Elsevier Science Ltd., 1999: p. 2347-2365.
29. Pinto, M.R.O., *Influência da Adição e da Modificação Química de uma Carga Mineral Nanoparticulada nas Propriedades Mecânicas e no Envelhecimento Térmico de Compósitos Poliuretano/sisal*. Revista de Polímeros, 2005. **Vol. 15**: p. p 313-319 n°4.
30. Manrich, S., *Processamento de Temoplásticos: rosca única, extrusão e matrizes, injeção e moldes.*, ed. Artliber. 2005, São Paulo.
31. Moresco, M., *Efeito do agente de acoplamento em Compósitos de Polipropileno com Cargas Vegetais*. Dissertação de Mestrado em Engenharia - Universidade de Rio Grande do Sul, 2009.
32. Evelise F. Santos, M.M., Simone M. L. Rosa, Sônia M. B. Nachtigal, *Extrusão de Compósitos de PP com Fibras Curtas de Coco: Efeito da Temperatura e Agentes de Acoplamento*. Polímeros: Ciência e Tecnologia, 2010. **Vol. 20**(n° 3): p. 215-220.
33. Lee, Y.W.a.W.-C., *Interfacial Interactions in Calcium Carbonate - Polypropylene Composites*. Polymer Composite, 2004. **25**: p. 451-460.
34. M. Y. A. Fuad, Z.I., Z. A. M. Ishak and A. K. M. Omar, *Applicaton of Rice Huck ash as Fillers in Polypropylene: Effect f Titanate, Zirconate and Silane Coupling Agents*. Pergamon, 1995: p. 885- 890.

35. Rui Yang, Y.L., Kunhua Wang, Jian Yu, *Characterization of surface interaction of inorganic fillers with silane coupling agents*. Elsevier - Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2003. **70**: p. 413-425.
36. Zoltán Demjén, B.P., Eniko Foldes and József Nagy, *Interaction of Silane Coupling Agents With CaCO₃*. Journal of Colloid And Interface Science, 1997. **190**: p. 427-436.
37. Folkes, M.J., *Short Fibre Reinforced Thermoplastics*. Polymer Engineering Research Studies Series, ed. Research Studies Press. Vol. Volume 1. 1982, Universidade da Califórnia.
38. Gonzalez, J., et al., *Effects of coupling agents on mechanical and morphological behavior of the PP/HDPE blend with two different CaCO₃*. Eur. Polym. J., 2002. **38**(12): p. 2465-2475.
39. Kamal, M.S., C. S. Upadhyaya, P. Verma, V. Pandey, K. N. Kumar, V. Agrawal, D. D., *Calcium carbonate (CaCO₃) nanoparticle filled polypropylene: Effect of particle surface treatment on mechanical, thermal, and morphological performance of composites*. J. Appl. Polym. Sci., 2011. **124**(4): p. 2649-2656.
40. Cardello, G.I. *Agente de Acoplamento - Titanato*. 2012 [cited 2012 31 de outubro].
41. Hajian, M., Koochmarch Gholam Ali, Mostaghassi, Afsaneh, *Investigation of the Effects of Titanate as Coupling Agent and Some Inorganic Nanoparticles as Fillers on Mechanical Properties and Morphology of Soft PVC*. International Journal of Polymer Science, 2011. **2011**: p. 1-10.
42. CANEVAROLO, S.V.J., *Técnicas de Caracterização de Polímeros*, ed. A.E. Ltda. 2007, São Carlos- SP.
43. Kingery W. D., H.K.B., D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*. 1976, New York.
44. ASTM, *D1238-10 Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer*. 2010.
45. *International Organization ISO 1122: Plastics-Determination of the melt mass-flow rate (MFI) and the melt volume-flow rate(MRV) of thermoplastics, 1997*.
46. ASTM, *D638-10 Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics*. 2010.
47. ASTM, *D790-10 Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials*. 2010.
48. ASTM, *D256-10 Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics*. 2010.

49. NIU ShengLi, H.K.L.C., *Kinetic calculations for the thermal decomposition of calcium propionate under non-isothermal conditions* Chinese Science Bulletin, 2011. **Vol. 56**(n° 12): p. p. 1278-1284.
50. YANG, J.Z.L.A.Q.Q., *Mechanical Properties of Carbon Black-Filled High-Density Polyethylene Antistatic Composites*. Journal of REINFORCED PLASTICS AND COMPOSITES, 2009. **28**(3): p. 295-306.
51. S. GUHANATHAN, M.S.D., V. MURUGESAN, *Effect of Coupling Agents on the Mechanical Properties of Fly Ash/Polyester Particulate Composites*. Journal of Applied Polymer Science, , 2001. **82**: p. 1755-1760.

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para sugestões de trabalhos futuros:

Investigar a cinética de cristalização para comprovar o comportamento do pó de concha como agente de nucleação para o PEAD.

Aumentar o teor de pó de concha nos compósitos de PEAD/concha e fazer o tratamento com agente de acoplamento titanato e o silano.

Fazer o tratamento do pó de concha com diversas concentrações de titanato verificando sua influência nas propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas dos compósitos de PEAD/pó de concha.

Utilizar outras matrizes poliméricas para fazer compósito particulado com o pó da concha.

Medir o ângulo de contato entre as fases para estudar a adesão interfacial dos compósitos de PEAD/pó de concha.

Determinar o tamanho das partículas do pó da concha para prever o comportamento mecânico dos compósitos poliméricos utilizando essa carga particulada.