FUNDAÇÃO OSWALDO ARANHA CENTRO UNIVERSITÁRIO DE VOLTA REDONDA PRO-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO PROGRAMA DE MESTRADO PROFISSIONAL EM MATERIAIS

ALESSANDRO OLIVEIRA DE SOUZA

DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS DE PEAD REFORÇADOS COM PÓ DE ACIARIA

VOLTA REDONDA 2018

FUNDAÇÃO OSWALDO ARANHA CENTRO UNIVERSITÁRIO DE VOLTA REDONDA PRO-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO PROGRAMA DE MESTRADO PROFISSIONAL EM MATERIAIS

DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS DE PEAD REFORÇADOS COM PÓ DE ACIARIA

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado Profissional em Materiais do Centro Universitário de Volta Redonda -UniFOA como requisito obrigatório para obtenção do título de Mestre em Materiais, sob a orientação do Prof. Dr. Bruno Chaboli Gambarato, na área de concentração de caracterização processamento de е metálicos. cerâmicos materiais е poliméricos, linha de pesquisa de materiais poliméricos.

Aluno: Alessandro Oliveira de Souza Orientador: Prof. Dr. Bruno Chaboli Gambarato

FICHA CATALOGRÁFICA Bibliotecária: Alice Tacão Wagner - CRB 7/RJ 4316

S719d	Souza, Alessandro Oliveira de. Desenvolvimento de compósitos de PEAD reforçados com pó de aciaria. / Alessandro Oliveira de Souza Volta Redonda: UniFOA, 2018.					
	59 p. : II					
	Orientador(a): Bruno Chaboli Gambarato					
	Dissertação (Mestrado) – UniFOA / Mestrado Profissiona Materiais, 2018	l em				
	 Materiais - dissertação. 2. Materiais compósitos - Pl I. Gambarato, Bruno Chaboli. II. Centro Universitário 	EAD. 3. Aço. de Volta				
	Redonda. III. I Itulo.	CDD - 620.1				

FOLHA DE APROVAÇÃO

Aluno: Alessandro Oliveira de Souza

DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS DE PEAD REFORÇADOS COM PÓ DE ACIARIA

Orientador:

Prof. Dr. Bruno Chaboli Gambarato

Banca Examinadora

L

Prof. Dr. Bruno Chaboli Gambarato

Prof. Dr. Sérgio Roberto Montoro

Ana Karine Suntasto de Corvalho

Profa. Dra. Ana Karine Furtado de Carvalho

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a toda minha família, em especial a minha esposa Mônica Rabelo Nunes do Carmo, pelo apoio durante o período de realização deste Mestrado. Em especial aos meus pais, Tarciso Lourenço de Souza e Eliane Aparecida Oliveira de Souza, pelos seus esforços e dedicação na formação de meu caráter e na construção de meus valores, estimulando e apoiando meus sonhos, e que viabilizaram esta importante conquista.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus por ter me dado sabedoria e saúde para conduzir esse curso da melhor maneira possível.

Agradeço, também, ao meu orientador Prof. Dr. Bruno Chaboli Gambarato pelo apoio, disponibilidade, dedicação e competência, me orientando e estimulando o desenvolvimento deste projeto e, consequente crescimento pessoal.

Ao professor Dr. Roberto de Oliveira Magnago pelo apoio e pelas aulas motivantes e alegres na fase inicial deste trabalho.

À UniFOA pela oportunidade de realizar este mestrado.

Ao técnico Dirceu Hartung Camargo Coutinho, pelo apoio na utilização dos recursos dos laboratórios do CIT do UniFOA.

Ao meu amigo Luciano Monteiro Rodrigues pela orientação e contribuição na realização deste projeto.

Aos colegas e mestres do curso de mestrado profissional em materiais do UniFOA.

"No que diz respeito ao empenho, ao compromisso, ao esforço, à dedicação, não existe meio termo, ou você faz bem feito ou não faz".

Ayrton Senna

RESUMO

Neste trabalho foi desenvolvido um compósito com objetivo do reaproveitamento de resíduos sólidos provenientes do processo de fabricação de aço, cuja finalidade científica e comercial vem da utilização crescente do resíduo pelas siderúrgicas que buscam a sustentabilidade e a eficiência na utilização de seus recursos, evitando que uma parcela seja disposta em aterros controlados. O resíduo utilizado para a obtenção da mistura foi realizado em diferentes proporções, sendo distribuídos de forma homogênea na matriz de polietileno de alta densidade (PEAD). As amostras dos compósitos foram confeccionadas de acordo com as normas ASTM 638, 790 e 2240 para serem caracterizadas por ensaios mecânicos verificando as suas características. Os resultados obtidos revelaram que as propriedades mecânicas dos compósitos são influenciadas pela adição dos resíduos em que o mais afetado é sua rigidez, no qual o módulo de elasticidade em tração foi incrementada, aumentando a média dos valores de aproximadamente 43,3 MPa nos compósitos de pó de aciaria em relação ao PEAD puro. Os corpos de prova com 10% de reforço passou para 176,9 MPa, o de 20% de reforço passou para 195,5 MPa, o de 30% de reforço passou para 199 MPa e o de 40% de reforço passou para 215 MPa. O mesmo ocorreu também no ensaio de flexão, onde o módulo de elasticidade em flexão teve um aumento significativo em todas as proporções dos compósitos em pó de aciaria, destacando para o CP20PO que obteve 41% de incremento no módulo de elasticidade com relação ao PEAD puro. Para a dureza Shore D houve um pequeno aumento no mesmo com relação as amostras CP10PO, CP30PO e CP40PO, porém na amostra CP20PO a dureza teve um incremento de 14,7% na mesma com relação ao PEAD puro passando de 53,4 HD para 61,3 HD, se destacando dos demais compósitos. Na TGA os compósitos obtiveram temperaturas de início de degradação em média de 17°C maior do que o PEAD puro, sendo que na DSC as temperaturas de fusão dos compósitos se mantiveram estáveis em torno de 135°C a 142,8°C, enquanto o PEAD puro foi de 137,9°C. Dessa forma, neste trabalho foram desenvolvidos materiais compósitos obtidos a partir do reaproveitamento de resíduos da siderúrgica, o que contribui para uma redução na utilização de produtos derivados do petróleo e para uma melhor destinação de resíduos sólidos.

Palavras-chave: materiais compósitos, PEAD, aterros controlados, aço

ABSTRACT

The main purpose of this study was to develop a new composite reusing solid waste from the steelmaking process due to increasing use of this solid waste for steel plants that look for sustainability and efficiency reducing disposed waste in controlled landfills. The waste material used to obtain the final mixture was done in different proportions distributed homogeneously in the matrix of high-density polyethylene (HDPE). Composite samples were prepared according to ASTM 638, 790 and 2240 and some mechanical tests was done to verify their characteristics. The mechanical properties of the composites was influenced by the addition of the solid waste increasing stiffness. The tensile modulus of elasticity was increased in average by 43,3 MPa in the composites comparing with pure HDPE. Test specimens with 10% of the solid waste increased to 176.9 MPa, with 20% of solid waste increased to 195.5 MPa, with 30% increased to 199 MPa and with 40% reinforcement solid waste increased to 215 MPa. Same results was found in the bending tests, where the modulus of elasticity increase significantly in all proportions of composites, highlighting for the CP20PO that increase 41% in modulus of elasticity comparing to the pure HDPE. For the Shore D hardness there was a small increase comparing to the samples CP10PO, CP30PO and CP40PO, but in the sample CP20PO the hardness increase 14.7% comparing to the pure HDPE, increasing from 53,4 HD to 61,3 HD. In the TGA the composites reached degradation temperatures 17°C higher than the pure HDPE and in the DSC the melt temperatures of the composites stay stable around 135-142,8°C while the pure HDPE was 137, 9°C. Therefore, with this study was possible to develop composite materials reusing solid waste from steel plants that contributes to reduce petroleum products and solid waste disposal.

KEYWORDS: composite materials, HDPE, controlled landfills, steel

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
1.1. Objetivos	15
1.1.1. Objetivo geral	15
1.1.2. Objetivos específicos	15
1.2. Justificativa	16
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1. Compósito poliméricos	17
2.2. Polímeros	17
2.2.1. Polietileno de alta densidade PEAD	19
2.3. Ferro	20
2.4. Pó de aciaria	22
2.5. Estado da arte	24
3. MATERIAIS E MÉTODOS	26
3.1. Materiais	26
3.2. Preparação dos compósitos	27
3.3. Caracterização dos compósitos	31
3.3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	31
3.3.2. Microscopia óptica	32
3.3.3. Ensaio de tração	32
3.3.4. Ensaio de flexão	34
3.3.5. Ensaio de dureza Shore D	36
3.3.6. Análise térmica simultânea	37
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	38
4.1. Análise morfológica	
4.2. Tração	40
4.3. Flexão	43
4.4. Dureza Shore D	45
4.5. Análise Termogravimétrica (TGA)	46
4.6. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	48
5. CONCLUSÕES	53
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	55
7. REFERÊNCIAS	56

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades da resina PEAD HC7260LS-L	26
Tabela 2. Proporções de PEAD reforçados com ferro puro, pó de aciaria e PEAD	
puro	29
Tabela 3. Valores de alongamento, limite de resistência à tração e módulo de	
elasticidade	42
Tabela 4. Valores de limite de resistência à flexão e módulo de elasticidade	44
Tabela 5. Valores da dureza Shore D	46
Tabela 6. Temperatura de início de degradação dos compósitos de ferro puro, pó c	le
aciaria e PEAD puro obtidas na TGA	48
Tabela 7. Temperaturas de fusão do PEAD e compósitos. T1 e T2 representam as	
temperaturas em que ocorre, respectivamente, o início e o final da transição durant	te
o aquecimento (fusão) ou o resfriamento (cristalização), com um erro do	
equipamento de aproximadamente ± 3%.	49

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Aplicações dos polímeros1	8
Figura 2.	Principais produtores mundiais de plástico (2012)1	9
Figura 3.	Célula unitária ortorrômbica de um cristal de polietileno2	0
Figura 4.	Estrutura do polietileno2	0
Figura 5.	Formas alotrópicas do ferro2	1
Figura 6.	Pó de aciaria2	2
Figura 7.	Precipitador Eletrostático2	3
Figura 8.	Quantidade de pó de aciaria gerado em uma siderúrgica2	3
Figura 9.	Processo de coleta e remoção do pó2	4
Figura 10.	(a) Ferro puro, (b) pó de aciaria e (c) pellets de PEAD2	7
Figura 11.	Fluxograma de preparação dos compósitos2	8
Figura 12.	(a) Homogeneizador DRYSLER e (b) Moinhos de facas2	9
Figura 13.	(a) Compósito obtido após homogeneizador e (b) compósito moído3	0
Figura 14.	Injetora RAY RAM3	0
Figura 15.	Alguns corpos de prova para ensaios mecânicos	1
Figura 16.	Microscópio eletrônico de varredura (MEV) TM30003	1
Figura 17.	Microscópio Metalográfico Invertido Opton3	2
Figura 18.	Máquina universal EMIC DL-10000 ensaio de tração3	3
Figura 19.	Dimensionamento do corpo de prova conforme ASTM D638-033	3
Figura 20.	Pontos de tensões3	4
Figura 21.	Máquina universal EMIC DL-10000 ensaio de flexão3	5
Figura 22.	Raio máximo do suporte fixo = 1,6 vezes a espessura da amostra; raio	
máximo do	suporte móvel = 4 vezes a espessura da amostra3	5
Figura 23.	Identador para o ensaio de dureza Shore B e D3	6
Figura 24.	Durômetro Portátil Digital – Shore D3	6
Figura 25.	Analisador Térmico Simultâneo (STA 6000) da Perkin-Elmer3	7
Figura 26.	MEV do Compósito de ferro ampliado em: (a) 25 vezes, (b) 100 vezes, (c)
300 vezes,	(d) 500 vezes, (e) 1000 vezes e (f) 2000 vezes	9
Figura 27.	MEV do Compósito com o Pó de aciaria ampliado em: (g) 25 vezes, (h)	
100 vezes,	(i) 300 vezes, (j) 5000 vezes, (l) 1000 vezes e (m) 2000 vezes	0
Figura 28.	Curvas de tensão x deformação do corpo de prova do compósito de ferro)
e PEAD	4	1

Figura 29. Curvas de tensão x deformação do corpo de prova do compósito de pó
de aciaria e PEAD41
Figura 30. Fratura da amostra CP40PO após o ensaio de flexão45
Figura 31. MEV da Fratura do CP40PO ampliado em: (a) 25 vezes e (b) 100 vezes
Figura 32. TGA comparativo PEAD puro/ferro puro47
Figura 33. TGA comparativo PEAD puro/pó de aciaria47
Figura 34. Curva DSC do PEAD puro49
Figura 35. Curva DSC do compósito de ferro puro nas proporções de 10%, 20%,
30% e 40% respectivamente50
Figura 36. Curva DSC do compósito de pó de aciaria nas proporções de 10%, 20%,
30% e 40% respectivamente51

LISTA DE SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM	Americam Society for Testing and Materials
Cd	Cádmio
Cr	Cromo
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
Fe	Ferro
Fe ₂ O ₃	Hematita
Fe ₃ O ₄	Magnetita
FeS	Sulfeto de ferro (pirita)
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
NBR	Norma Brasileira
Ni	Níquel
PEAD	Polietileno de alta densidade
PEBD	Polietileno de baixa densidade
PP	Polipropileno
PVC	Policloreto de Vinila
TGA	Análise Termogravimétrica
Zn	Zinco

1. INTRODUÇÃO

Os materiais utilizados na engenharia são geralmente classificados em metais, cerâmicas e polímeros. A combinação desses materiais em geral dá origem a compósitos e dentre eles destacam-se os compósitos poliméricos, que combinados com um reforço em pó de algum metal, por exemplo, vêm ocupando uma posição importante na engenharia com uma aplicabilidade diversificada. A cada tipo de material estão associadas às diversas propriedades e características, dependendo da porção volumétrica de metal/polímero que são utilizados no compósito, onde os mesmos são atraentes devido ao seu baixo custo, resistência à corrosão, baixa densidade e de fácil fabricação. [1,2,3,4]

Nas siderúrgicas de aços longos são gerados cerca de 20 kg de pó de aciaria por tonelada de aço produzido e com uma produção anual em aciaria ao arco elétrico que corresponde aproximadamente 31% de todo aço produzido no mundo e calcula-se que sejam concebidos 5 milhões de toneladas por ano de pó de aciaria nos Estados Unidos. [5,6,7]

Este resíduo do processo de fabricação de aço é classificado como perigoso, sendo assim, o mesmo tem que ser disposto em aterros apropriados e regulamentados, mas para isso acontecer há a necessidade de realizar um tratamento no mesmo para torná-lo não perigoso, aumentando assim o custo de disposição em aterros e transporte. [8]

Com o aumento da produção industrial e, consequentemente, maior geração de resíduos, as empresas vêm tendo uma preocupação ambiental e com isso houve uma necessidade de promover novas técnicas voltadas ao gerenciamento deste material para solucionar este problema. [9]

Os metais possuem elevada densidade, módulo de elasticidade, resistência mecânica e excelentes propriedades magnéticas. Os polímeros, por sua vez, apresentam propriedades muito distintas, como baixa densidade (são muito leves), são muito resilientes, a maioria não apresenta propriedades magnéticas e possuem baixo ponto de fusão, podendo assim, ser processados sob baixas temperaturas. [10]

O polietileno de alta densidade (PEAD) é um dos polímeros termoplásticos mais utilizados no mundo. É produzido a partir do etileno, derivado do petróleo e pode ser aplicado nos mais vastos setores da sociedade e da indústria. Diversos

trabalhos têm sido publicados sobre o desenvolvimento de compósitos poliméricos de PEAD reforçados com carga mineral, com fibras vegetais ou sintéticas. [11,12,13,14]

Esses materiais combinam propriedades e apresentam outras possibilidades de aplicações, bem como de aproveitamento de resíduos obtidos das indústrias siderúrgicas. Com o intuito de obter um material com propriedades híbridas, este trabalho visa produzir um compósito de PEAD reforçado com ferro reduzido e compostos de ferro residuais da metalurgia. O ferro apresenta excelentes propriedades mecânicas e também possui propriedades magnéticas. Tais características combinadas à baixa densidade e ao fácil processamento do PEAD podem promover um compósito leve, com maior dureza, de fácil processamento e ainda com propriedades magnéticas.

1.1. Objetivos

1.1.1. Objetivo geral

O objetivo principal deste trabalho é desenvolver e caracterizar um produto compósito polimérico a partir da mistura termocinética de PEAD puro e pó de aciaria.

1.1.2. Objetivos específicos

- Preparar formulações de compósitos de PEAD contendo 10 a 40% de pó de aciaria;
- Preparar formulações de compósitos de PEAD contendo 10 a 40% de ferro reduzido puro para efeito comparativo;
- Obter corpos de prova via injeção a 300°C e realizar ensaios mecânicos de tração, flexão e dureza;
- Caracterizar a morfologia dos compósitos via microscopia.
- Avaliar as modificações estruturais promovidas pela Análise Termogravimétrica;
- Avaliar, por meio da Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC), a influência do ferro puro e do pó de aciaria sobre as propriedades térmicas do material.

1.2. Justificativa

A indústria siderúrgica é um setor que consome recursos naturais e energéticos elevadíssimos como a água, materiais e energia elétrica, para se fabricar aço para mundo. Com isso são gerados aproximadamente 700 kg de resíduos sólidos por tonelada de aço produzido e com isso poderia inviabilizar a produção de aço devido fatores ambientais e econômicos.

Na produção de aço um coproduto é gerado contendo alta concentração de ferro chamado pó de aciaria e contendo alto valor agregado no mesmo. Com isso estão sendo verificadas outras técnicas de processamento, além das já existentes como a briquetagem, por exemplo, para que possa reaproveitar o mesmo para que não sejam dispostos em aterros controlados, pois o material é classificado como perigoso (classe I) segundo a Norma ABNT NBR 10.004 que considera que o mesmo tenha cuidados especiais no manuseio de aterros.

Dessa forma, o material final obtido neste trabalho, contém menor quantidade de derivados de petróleo, bem como reaproveita um importante resíduo da siderurgia, sendo assim, o compósito obtido será aplicado na substituição do PEAD puro como: caixotes de refrigerantes, embalagens de limpeza, bombonas e tubulações.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Compósitos poliméricos

Os compósitos poliméricos começaram a ser utilizados com sucesso há cerca de quarenta anos em diversos componentes estruturais de alto desempenho incluindo os setores da aviação e naval, indústrias automobilísticas e petroquímicas, implantes ortopédicos e na construção civil. Têm sido considerados materiais multifásicos de forma a unir criteriosamente as melhores combinações de propriedades entre dois ou mais materiais diferentes. [15,16]

A matriz pode ser polimérica, metálica ou cerâmica e o reforço pode estar na forma de dispersão de partículas, fibras, bastonetes, lâminas ou plaquetas onde a principal função da matriz é distribuir a carga pelo compósito, enquanto o reforço é responsável por suportar aos esforços solicitados. [17,18]

Os compósitos poliméricos necessitam apresentar propriedades mecânicas satisfatórias como resistência, rigidez e maleabilidade, consequentemente suportando cargas e deformações dentro dos seus limites desejáveis de acordo com a aplicação. [19]

2.2. Polímeros

Os polímeros estão contidos em dois grandes grupos de acordo com sua fusão, são os termorrígidos e os termoplásticos. Os termorrígidos são polímeros que não se tornam fluidos após aquecimento, porque os mesmos têm ligações cruzadas entre as cadeias e tendem a se deteriorar quando aquecidos, e os termoplásticos que são polímeros com característica de serem moldados em diversas oportunidades, porque os mesmos se tornam fluídos quando aquecidos e se enrijecesse quando resfriados assumindo uma forma desejada. [20]

Os polímeros que se destacam mundialmente quando são reaproveitados que é o polietileno de alta densidade (PEAD) e baixa densidade (PEBD), o cloreto de polivinil (PVC), o polipropileno (PP) e também as formas combinadas conforme a figura 1. [21]



Figura 1: Aplicações dos polímeros Fonte: PIA PRODUTO, 2011 – IBGE/Abiplast

A indústria de plástico continua crescendo progressivamente nos últimos anos, sua produção mundial já ultrapassou a marca de 1,5 milhões de toneladas em 1950, para 288 milhões de toneladas em 2012, cerca de 9% ao ano de crescimento.

A China é a detentora com o maior produtor de plásticos, com aproximadamente de 69 milhões de toneladas em 2012, maior que toda a Europa.

No Brasil a produção aumentou cerca de 33% entre 2000 e 2009, acompanhada do aumento do consumo, apesar disso cerca de 6 milhões de toneladas representam menos de 2% do total produzido no mundo conforme a figura 2. Os plásticos mais consumidos no Brasil, Europa e Estados Unidos são os polietilenos, polipropileno e o PVC. [33]



Figura 2: Principais produtores mundiais de plásticos (2012) Fonte: PLASTICS EUROPE, (2013)

2.2.1. Polietileno de alta densidade (PEAD)

O PEAD é produzido a partir do etileno em um sistema catalítico denominado Ziegler-Natta. A maneira mais comum de fabricar o PEAD é por extrusão, moldagem por injeção e sopro. O polietileno é uma resina termoplástica que possui uma resistência química excepcional com baixíssimo custo de produção e consequentemente vem sendo utilizada mundialmente em comparação aos demais polímeros. [22]

Por ser relativamente cristalino e flexível, suas propriedades são influenciadas pelo volume relativo das fases amorfa e cristalina, além de apresentar grande facilidade de processamento por injeção e extrusão, trata-se de um material bastante empregado na manufatura de embalagens alimentícias, brinquedos, materiais hospitalares e outros produtos. O uso do polietileno é restrito somente em aplicações que exigem alto módulo de elasticidade ou alto ponto de fusão. [23,24]

O PEAD apresenta uma estrutura cristalina do tipo ortorrômbica conforme mostrado na figura 3, onde consiste em cadeias perpendiculares ao plano da cadeia principal. [20]



Figura 3: Célula unitária ortorrômbica de um cristal de polietileno Fonte: CALLISTER, 2006

Dentre dos polietilenos existentes, o PEAD foi escolhido como matriz desse estudo por suas diversas características atrativas, como baixo custo, é o mais utilizado como matriz por possuir uma estrutura bem compacta e altamente linear conforme mostrado na figura 4 onde é formado por unidades de etileno que se repetem por diversas vezes, com isso lhe confere uma alta abrangência na faixa de sua densidade de 0,917 a 0,965 g/cm³ [25].



Figura 4: Estrutura do polietileno Fonte: MANRICH, 2007

2.3. Ferro

O ferro é um metal farto presente na crosta terrestre e de processamento relativamente simples e por apresentar-se em diversas formas o ferro é muito importante nos setores da engenharia e da indústria, pois possui propriedades mecânicas e físicas capazes de serem submetidas às mais variadas condições operacionais e, se necessário, a tratamentos térmicos para que suas estruturas sejam alteradas visando outras aplicações de acordo com as necessidades. É possível, ainda, obter ligas ferrosas melhorando assim, suas propriedades mecânicas e resistências à corrosão, oxidação, desgaste e etc. [27]

O ferro se apresenta em diversas etapas alotrópicas conforme figura 5. A temperatura de fusão do mesmo é de 1538°C, sendo que abaixo desta temperatura, o ferro se apresenta na forma de cúbico de corpo centrado (CCC) e a forma alotrópica "DELTA", quando a temperatura atinge 1394°C ocorre uma redisposição dos átomos, onde surge o cúbico de face centrada (CFC) e a forma alotrópica "GAMA", ao atingir 912°C o ferro volta à forma de (CCC) e a forma alotrópica "ALFA". Abaixo de 912°C o mesmo não ocorre mais mudança na sua estrutura e nem outra forma alotrópica, mas a cerca de 770°C, o ferro inicia uma transformação e então o mesmo começa a se comportar ferromagneticamente, que corresponde ao ponto "Currie" que corresponde a um rearranjo dos "spins" dos elétrons de cada átomo, e então o ferro passa a ser chamar de "BETA". [27]



Figura 5: Formas alotrópicas do ferro Fonte: CTISM, adaptado de http://www.fem.unicamp.br/~sergio1/posgraduacao/MR640/questrep_arquivos/image003.jpg

O metal possui uma coloração branca prateada em seu estado quimicamente puro, porém apresenta uma coloração acinzentada, em decorrência da presença de sulfeto, silicato, e carbureto de ferro, apresentam propriedades magnéticas acentuadas. O mesmo não está em estado livre ou elementar, porém, é normalmente encontrado na forma de pirita (FeS), hematita (Fe₂O₃) e magnetita (Fe₃O₄), que é transportada para um forno aquecido a uma temperatura de 2000°C, sendo obtido da redução destes compostos. [28]

O ferro apresenta em seu estado de oxidação +2, é facilmente oxidado a ferro +3, com isso é um agente redutor forte, forma complexos quelatos ou por associação de íons, e são normalmente identificados por formar soluções coloridas. [29]

2.4. Pó de aciaria

O pó de aciaria é um coproduto sólido gerado no refino do aço em um conversor LD através de uma lança que injeta oxigênio a uma velocidade supersônica. Este material contém altas concentrações de Fe, Zn, Cd, Cr e Ni. O mesmo tem uma coloração amarronzada em formato de pó, com um grau granulométrico muito baixo conforme figura 6. [7]



Figura 6: Pó de aciaria Fonte: o Autor, 2018

As partículas possuem uma composição consideravelmente variada. A composição não depende exclusivamente da sucata utilizada e nem da qualidade de aço que está sendo fabricado, mas sim dos procedimentos e das condições dos

processos operacionais. Pequenos ajustes nos procedimentos operacionais podem resultar em uma análise diversificada na composição do pó. [7]

A coleta deste pó no processo de fabricação do aço é realizada através de um dispositivo chamado Precipitador Eletrostático (figura 7), que remove as partículas sólidas suspensas em um ambiente gasoso usando forças eletrostáticas. Este dispositivo é de altíssima eficiência de filtragem chegando a percentuais de 99,9% de remoção e contendo partículas menores que 0,3 mícron [30]. A figura 8 mostra a quantidade de pó de aciaria gerada na siderúrgica Ternium BR situada na cidade do Rio de Janeiro com capacidade de produção de aço em cerca de 5 milhões de toneladas por ano.





Figura 7: Precipitador Eletrostático Fonte: o Autor, 2018



Figura 8: Quantidade de pó de aciaria gerado em uma siderúrgica. Fonte: Ternium BR

O princípio de funcionamento ocorre na região de entrada do precipitador, onde as partículas são carregadas eletricamente por íons gerados nas regiões de descarga elétricas. Tais partículas são carregadas e posteriormente atraídas pelas placas coletoras, onde são alojadas criando diversas camadas na superfície da mesma. Em um determinado momento do processo há necessidade de remover estas partículas, sendo assim é necessário sacudir estas placas utilizando um sistema de batimento mecânico (martelos articulados por meio de braços, em movimentos giratórios), onde esse material então é desprendido das placas caindo em um sistema de correia transportadora e posteriormente armazenado em silo conforme mostrada na figura 9. [30]



Figura 9: Processo de coleta e remoção do pó Fonte: BORM, JAROSLAV, 1982

2.5. Estado da arte

Segundo M. Rusu et al. (2001), o compósito de zinco com PEAD sofre uma pequena diminuição nas propriedades mecânicas em relação ao PEAD puro, sendo que a dureza foi mais elevados com relação ao mesmo. Um ponto abordado é que o compósito tem uma estabilidade térmica superior ao polímero puro e que a difusividade e a condutividade térmica são aumentadas e o calor específico diminuído.

Os resultados de Taşdemir, Münir e Gülsoy, H. Özkan (2008), em seu estudo com polímeros com pó de ferro nas proporções de 5, 10 e 15% de volume, encontrou um aumento na dureza em função do teor de Fe acrescido no compósito. A dureza dos polímeros aumenta acentuadamente com a adição de 5% em volume de Fe, sendo que depois disso, a taxa de variação na dureza dos compósitos não muda muito. Com relação ao rendimento da resistência a tração, os pós de Fe

tiveram um efeito negativo no rendimento a resistência à tração e no percentual de alongamento, e um efeito positivo sobre o módulo de elasticidade dos compósitos poliméricos.

Dentre os trabalhos encontrados na literatura, poucos deles versam sobre a utilização de materiais metálicos no desenvolvimento de compósitos com polímeros. No trabalho publicado por Loureiro, A.T. (2017), a autora desenvolveu formulações de PEAD com resíduos de eletrodos de solda. Os resíduos se mostraram eficientes no aumento do módulo de elasticidade em flexão passando de 600 MPa para 1000 MPa na amostra com 20% de reforço com relação ao PEAD puro, porém o mesmo percentual de reforço com relação à resistência a tração, houve um pequeno decréscimo com relação ao mesmo passando de 19,5 MPa para 17,5 MPa, não sendo observadas alterações nos demais resultados.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia desenvolvida para o cumprimento dos objetivos propostos neste trabalho foi otimizada e realizada para avaliar a viabilidade técnica científica da proposta.

3.1. Materiais

Para a confecção dos compósitos foram utilizados o ferro puro, pó de aciaria proveniente do resíduo do processo metalúrgico de fabricação de aço e o PEAD puro conforme figura 10.

O pó de aciaria foi obtido através da empresa Ternium BR, Rio de Janeiro, onde o mesmo foi peneirado em uma peneira de 40 a 200 mesh respectivamente.

O ferro puro que foi utilizado é de uma pureza de 99,95% com o tamanho médio da partícula em torno de 50 mícron, sendo de morfologia irregular.

O polietileno de alta densidade utilizado foi a resina HC7260LS-L fabricada pela empresa BRASKEM, é um polímero desenvolvido para o segmento de injeção, que possui uma densidade, dureza e rigidez elevados. Sua distribuição estreita de massa molar resulta em baixa tendência à deformação. Esta resina é aditivada contra a ação da radiação ultravioleta e suas propriedades estão listadas na tabela 1. Suas aplicações são: garrafeiras, caixas para uso industrial, utilidades domésticas, tampas e paletes.

Propriedades típicas	Índice de Fluidez (190°C/2,1 6kg)	Densidade	Tensão de Escoamento (a)	Tensão de Ruptura (a)	Módulo de Flexão (a)	Dureza (Shore D) (a)	Resistência ao Impacto Izod (a)
Método ASTM	D 1238	D 792	D 638	D 638	D 790	D 2240	D 256
Unidades	g/10min	g/cm³	MPa	MPa	MPa	-	J/m
Valores	7,2	0,959	29	18	1375	63	35
(a) Corpo de prova moldado por compressão pelo método ASTM D 4703							

Tabela 1 – Propriedades da resina PEAD HC7260LS-L

Fonte: Catálogo poliolefinas BRASKEM agosto/2015



Figura 10: (a) Ferro puro, (b) pó de aciaria e (c) pellets de PEAD Fonte: o Autor, 2018

3.2. Preparação dos compósitos

Para o processamento dos compósitos distintos, foram utilizados o polietileno de alta densidade como matriz, reforçados com o ferro puro e em outro âmbito com pó de aciaria, ambos nas proporções de 10%, 20%, 30% e 40% de massa de reforço conforme tabela 2. O fluxograma da figura 11 mostra as etapas macro do processamento e caracterização dos compósitos.



Figura 11: Fluxograma de preparação dos compósitos Fonte: o Autor, 2018

Amostra	Tipo de reforço	Quantidade de PEAD	Quantidade de reforço
		(% m/m)	(% m/m)
PEAD puro	-	100	-
CP10Fe	Ferro puro	90	10
CP20Fe	Ferro Puro	80	20
CP30Fe	Ferro Puro	70	30
CP40Fe	Ferro Puro	60	40
CP10PO	Pó de aciaria	90	10
CP20PO	Pó de aciaria	80	20
CP30PO	Pó de aciaria	70	30
CP40PO	Pó de aciaria	60	40

Tabela 2 – Proporções de PEAD reforçados com ferro puro, pó de aciaria e PEAD

CPxxFe (compósito PEAD/Ferro puro); CPxxPO (compósito PEAD/Pó de aciaria) Fonte: o Autor, 2018

A matriz e o reforço foram colocados em um misturador homogeinizador de plásticos "Dryser" da MH Equipamentos (modelo MH-50H) a temperatura ambiente e após sucessivas misturas obteve-se o compósito homogeinizado. Após o resfriamento ao ar livre, o material está pronto para ser triturado em um moinho de facas marca Plastimax conforme mostrado na figura 12.



Figuras 12: (a) Homogeneizador DRYSLER e (b) Moinho de facas Fonte: o Autor, 2018

Na figura 13 são apresentados o compósito já homogeneizado e resfriado ao ar livre e posteriormente o mesmo já triturado no moinho. Posteriormente o compósito foi injetado no equipamento RAY RAM – modelo TSMP a 300°C (Figura 14) para obtenção dos corpos de prova para os ensaios mecânicos conforme a normas ASTM D 638-03 e ASTM D 790-03 de acordo com a figura 15. Todos os equipamentos citados estão instalados no Laboratório de Processamento de Materiais do Centro Universitário de Volta Redonda – UNIFOA.



Figuras 13: (a) Compósito obtido após homogeneizador e (b) compósito moído Fonte: o Autor, 2018



Figura 14: Injetora RAY RAM Fonte: o Autor, 2018



Figura 15: Alguns corpos de prova para ensaios mecânicos Fonte: o Autor, 2018

3.3. Caracterização dos compósitos

3.3.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A técnica de microscopia eletrônica de varredura teve por objetivo determinar as características dos metais presentes quanto à morfologia e ao aspecto superficial. As micrografias foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura HITACHI, modelo TM 3000 – software Tabletop Microscope (figura 16), instalado no laboratório de processamento de materiais do Centro Universitário de Volta Redonda – UNIFOA, usando elétrons secundários com feixe de 5kV, a fim de obter informações da distribuição dos metais na matriz polimérica.



Figura 16: Microscópio eletrônico de varredura (MEV) Fonte: o Autor, 2018

3.3.2. Microscopia óptica

As micrografias foram obtidas através em um Microscópio Metalográfico Invertido Opton, modelo TNM-07T-PL, conectado com um microcomputador com o software ScopePhoto 3.0, (figura 17) instalado no laboratório de microscopia do Centro Universidade de Volta Redonda – UNIFOA.



Figura 17: Microscópio Metalográfico Invertido Opton Fonte: o Autor, 2018

3.3.3. Ensaio de tração

Os ensaios de tração foram realizados no Laboratório de Ensaios Mecânicos do UniFOA, utilizando-se o equipamento da marca EMIC DL-10000 (figura 18), com célula de carga de 5 kN a uma velocidade de 5 mm.min⁻¹.

Para cada compósito avaliado, foram ensaiados cinco corpos de prova com dimensões de acordo com a norma ASTM D 638-03 com 13 mm de largura, 165 mm de comprimento e 3,2 mm de espessura conforme figura 19. Foram avaliadas as propriedades mecânicas de resistência à tração, alongamento e módulo de elasticidade em tração.



Figura 18: Máquina universal EMIC DL-10000 ensaio de tração Fonte: o Autor, 2018



Figura 19: Dimensionamento do corpo de prova conforme ASTM D638-03 Fonte: Adaptado de ASTM D638, 2003

De acordo com o ensaio, o teste propicia encontrar as propriedades relativas aos materiais conforme a figura 20. Os pontos A, E e C são referentes a resistência à tração na ruptura e os pontos B e D apontam a resistência à tração no escoamento.



Figura 20: Pontos de tensões Fonte: ASTM D638, 2003

3.3.4. Ensaio de flexão

No ensaio de flexão foi utilizado o equipamento de ensaios mecânicos EMIC DL-10000 (figuras 21), disponível no Laboratório de Ensaios Mecânicos do Centro Universitário de Volta Redonda - UniFOA. Foram analisados cinco corpos de prova, com dimensões de acordo com a norma ASTM D 790-03 com 13 mm de largura, 130 mm de comprimento e 6 mm de espessura, com célula de carga de 5 kN a uma velocidade de 5 mm.min⁻¹.

O ensaio é realizado aplicando um carregamento em três pontos sobre a barra de seção retangular, onde a mesma está em repouso sobre os pontos fixos, até que o suporte móvel aplique uma determinada força com velocidade constante conforme figura 22 [36]. Foram avaliadas também as propriedades mecânicas de resistência à flexão e módulo de elasticidade em flexão.



Figura 21: Máquina universal EMIC DL-10000 ensaio de flexão Fonte: o Autor, 2018



Figura 22: Raio máximo do suporte fixo = 1,6 vezes a espessura da amostra; raio máximo do suporte móvel = 4 vezes a espessura da amostra Fonte: ASTM D790, 2003

3.3.5. Ensaio de dureza Shore D

Dureza Shore é medida a profundidade de uma retração do material, criado por uma determinada força sobre o pé calcador padronizado. O ensaio utiliza um penetrador Shore endurecido com formato cônico, onde a indentação é montada no meio do pé calcador e se estende 2,5 milímetro da superfície do pé, conforme mostrado na figura 23. Para identificar o comportamento para cada grupo de corpos de prova foi utilizada a média entre as cinco medições sendo apresentadas as informações separadamente para o PEAD e compósitos gerados. Segundo a norma ASTM D2240, os durômetros permitem a medição da dureza inicial, ou a dureza de indentação, após um determinado período de tempo. O Durômetro Portátil Digital – Shore D, conforme figura 24, está disponível no Laboratório de Ensaios Mecânicos do Centro Universitário de Volta Redonda - UniFOA.



Figura 23: Identador para o ensaio de dureza Shore B e D Fonte: ASTM D2240, 2003



Figura 24: Durômetro Portátil Digital – Shore D Fonte: o Autor, 2018

3.3.6. Análise térmica simultânea

Esta análise permitiu obter os resultados da Análise Termogravimétrica (TGA) e da Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). Estes procedimentos possibilita conhecer o comportamento térmico dos materiais quando aquecidos, permitindo obter informações acerca da temperatura de decomposição, da estabilidade térmica e da estrutura cristalina do material. [44]

Os compósitos foram analisados em um Analisador Térmico Simultâneo (STA 6000) da Perkin-Elmer, disponível no laboratório de caracterização de materiais do Centro Universitário de Volta Redonda – UniFOA conforme a figura 25. A TGA foi realizada sob uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, sob fluxo de nitrogênio de 20 ml.min⁻¹, no intervalo de temperatura de 30 a 550°C, utilizando cerca de 15 mg de cada amostra.

O ensaio de DSC foi realizado sob fluxo de nitrogênio de 20 ml.mim⁻¹, com cerca de 15 mg de cada amostra no Analisador Térmico Simultâneo conforme figura 25. O aquecimento foi programado num intervalo de temperatura entre 30°C e 220°C, sob taxa de 10°C.min⁻¹.



Figuras 25: Analisador Térmico Simultâneo (STA 6000) da Perkin-Elmer Fonte: o Autor, 2018

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Análise morfológica

Nas figuras 26 e 27 são evidenciadas as micrografias obtidas dos materiais, verifica-se que as partículas de ferro contidas nos compósitos estão dispersas na matriz polimérica. A análise da região de interface entre o reforço e a matriz (figura 27(f) e 28(m)) mostra uma fraca interação entre as fases, bastante heterogeneidade e com os materiais bem dispersos. Tal comportamento é esperado, uma vez que a matriz polimérica e o reforço metálico apresentam características físico-químicas distintas (covalente e metálico, respectivamente).







Figura 26: MEV do Compósito de ferro ampliado em: (a) 25 vezes, (b) 100 vezes, (c) 300 vezes, (d) 500 vezes, (e) 1000 vezes e (f) 2000 vezes Fonte: o Autor, 2018





Figura 27: MEV do Compósito com o Pó de aciaria ampliado em: (g) 25 vezes, (h) 100 vezes, (i) 300 vezes, (j) 5000 vezes, (l) 1000 vezes e (m) 2000 vezes Fonte: o Autor, 2018

4.2. Tração

As curvas de tensão versus deformação para o PEAD puro, para os compósitos de ferro puro e do pó de aciaria estão representadas nas figuras 28 e 29.

Foram utilizados somente a amostra que mais se aproximou da média, e que ilustra o comportamento mecânico dos compósitos quando comparados com o PEAD puro.

Comparando as curvas, foi possível observar inicialmente uma região de deformação elástica seguida de escoamento para uma região plástica, o que é um comportamento característico de polímeros termoplásticos e seus compósitos. Também pode ser observado que, com o aumento dos teores de ferro puro e de pó de aciaria na composição, ocorreu uma diminuição da tenacidade dos CP40Fe, CP30PO e CP40PO, o que pode ser observado pela menor área sob a curva até a ruptura.



Figura 28: Curvas de tensão x deformação do corpo de prova do compósito de ferro e PEAD Fonte: o Autor, 2018



Figura 29: Curvas de tensão x deformação do corpo de prova do compósito de pó de aciaria e PEAD Fonte: o Autor, 2018

A tabela 3 apresenta os valores de alongamento na tensão máxima, limite de resistência à tração e do módulo de elasticidade, obtidos dos ensaios mecânicos dos compósitos preparados com as diferentes proporções.

	elasticiuaue					
Amostras	Alongamento na	Tensão Máxima	Módulo de			
	Tensão Máxima	(MPa)	Elasticidade			
			(MPa)			
PEAD puro	31,02%	18,91 ± 1,2	153,3 ± 23,9			
CP10Fe	29,93%	18,45 ± 0,1	140,4 ± 16,6			
CP20Fe	28,37%	19,13 ± 0,5	174,5 ± 19,4			
CP30Fe	30,05%	<u> 19.11 ± 0.7</u>	<u> 176.7 ± 5.73</u>			
CP40Fe	29,96%	$16,05 \pm 0,1$	158,1 ± 11,4			
CP10PO	27,24%	19,48 ± 1,2	176,9 ± 23,4			
CP20PO	26,38%	19,99 ± 0,2	<u> 195,5 ± 14,7</u>			
CP30PO	26,65%	19,18 ± 0,3	199,1 ± 0,40			
CP40PO	26,04%	$18,66 \pm 0,7$	215,1 ± 12,2			

Tabela 3 – Valores de alongamento, limite de resistência à tração e módulo de elasticidade

CPxxFe (compósito PEAD/Ferro puro); CPxxPO (compósito PEAD/Pó de aciaria) Fonte: o Autor, 2018

A adição de ferro puro à composição quando comparado com o PEAD puro parece promover um ligeiro aumento na rigidez dos materiais CP20Fe e CP30Fe como destacado na tabela 3, mostrado pelo aumento no módulo de elasticidade passando de 153,3 MPa para 174,5 MPa e 176,7 MPa respectivamente cerca de 15% de aumento, exceto para a amostra de CP10Fe.

No caso desta amostra, a pequena quantidade de ferro adicionada (10%) parece apenas contribuir para tornar o material mais heterogêneo sem promover aumento na rigidez.

Quanto a amostra de CP40Fe, verifica-se que a rigidez apresenta uma diminuição de aproximadamente de 12%, quando comparada às amostras com CP20Fe e CP30Fe, tal feito provavelmente ocorre por dificuldades na homogeneização do material, além de uma diminuição na energia de ligação na interface do polímero/metal provocadas pela grande quantidade de ferro. Quanto à tensão máxima suportada pelo material em tração, as amostras com CP20Fe e CP30Fe apresentaram os melhores resultados, com um aumento de 1,1% em ambos materiais.

No caso dos compósitos reforçados com o pó de aciaria, todos os resultados apresentaram aumento no módulo de elasticidade em relação ao compósito de ferro

e PEAD puro, com destaque para o CP40PO que proporcionou um aumento de 41% na comparação ao PEAD puro, o que caracteriza uma maior rigidez do compósito e ao mesmo tempo perdendo um pouco de ductilidade com relação ao PEAD puro e o compósito de ferro 16% e 13,3% respectivamente.

Tal fato pode ser explicado pelo caráter altamente inorgânico do ferro puro, que não apresenta interação com a matriz polimérica. No caso do pó, a presença de oxigênio na estrutura confere ao material uma melhor interação com a fase polimérica, muito provavelmente devido às interações eletrostáticas que podem ocorrer entre os átomos de oxigênio do pó e os de hidrogênio da cadeia polimérica, além de ligações de hidrogênio.

Verificamos também que as propriedades mecânicas em tração foram melhores do que os compósitos com ferro, tal comportamento está associado às diferenças na composição dos reforços, onde os componentes do pó de aciaria parecem promover melhores interações entre a matriz e o reforço.

Segundo Taşdemir, Münir e Gülsoy, H. Özkan (2008), em seu estudo com polímeros com pó de ferro nas proporções de 5, 10 e 15% de volume, observou que o mesmo teve um efeito semelhante ao do Fe puro com relação ao rendimento da resistência a tração e um aumento significativo no módulo de elasticidade dos compósitos poliméricos, porém os mesmos verificaram que os compósitos de poliestireno (PS) com pó de ferro, PS PURO apresentaram maiores rendimento a resistência à tração e módulo de elasticidade do que os compósitos de PEAD e polipropileno (PP).

Após os ensaios mecânicos realizaram as micrografias nos mesmos, que revelaram que as partículas de ferro e os espaços vazios deixados pelos mesmos após a fratura, indicam que a interação entre o polímero e as partículas metálicas é fraca, onde os compósitos de PEAD, PP, Fe-PEAD e Fe-PP apresenta com uma fratura de tipo dúctil, e os demais PS e PS-Fe do tipo frágil.

4.3. Flexão

A tabela 4 apresenta os valores dos limites de resistência à flexão dos compósitos. A realização deste ensaio foi importante para avaliar os dados quantitativos de deformação desses materiais quando expostos a cargas de flexão.

Amostras	Tensão Máxima (MPa)	Módulo de Elasticidade (MPa)	
PEAD puro	24,33 ± 1,8	847,6 ± 103,2	
CP10Fe	$23,69 \pm 1,5$	751,2 ± 54,6	
CP20Fe	$24,27 \pm 1,1$	870,6 ± 21,8	
CP30Fe	$22,41 \pm 0,9$	$1052 \pm 79,5$	
CP40Fe	21,55 ± 2,2	901,5 ± 69,3	
CP10PO	$23,08 \pm 2,1$	935,7 ± 25,9	
CP20PO	29.64 ± 5.2	$1236 \pm 205,5$	
CP30PO	25,55 ± 1,5	968,9 ± 175,5	
CP40PO	$24,66 \pm 2,8$	1159 ± 244,4	

Tabela 4 – Valores de limite de resistência à flexão e módulo de elasticidade

CPxxFe (compósito PEAD/Ferro puro); CPxxPO (compósito PEAD/Pó de aciaria) Fonte: o Autor, 2018

Analisando os dados da tabela 4 observou-se que o compósito de ferro sofreu uma redução na tensão máxima quando comparado ao de PEAD puro de aproximadamente 11,4% de redução na amostra CP40Fe. Com relação a amostra CP20PO como destacado na tabela 4, houve um aumento significativo do mesmo de aproximadamente de 21,8% na tensão máxima com relação ao PEAD puro. Assim como ocorreu no ensaio de tração, os módulos de elasticidade em flexão apresentaram um aumento também significativo quando se adiciona um maior volume do reforço de pó de aciaria em comparação com o ferro e PEAD puro.

A amostra CP20PO teve um aumento considerável no módulo de elasticidade em flexão com relação aos demais reforços. O mesmo obteve um aumento de aproximadamente 17,5% com relação ao CP30Fe e 46% se comparado com PEAD puro.

Segundo Loureiro, A.T. (2017) em seus estudos de polímero reforçados com resíduos de sólidos do processo de soldagem a arco elétrico por eletrodos revestidos a partir de uma matriz de PEAD, o módulo de elasticidade a flexão é diretamente influenciado pela quantidade de resíduo de revestimento de eletrodo, sendo acrescido de aproximadamente 600 Mpa para amostras de PEAD somente para 1.000 Mpa para as amostras com 20% de resíduo.

Comparando estes resultados obtidos pelo compósito com pó de aciaria, verifica-se que a melhor compatibilização promovida por este reforço "pó de aciaria" lhe confere melhores propriedades em flexão ao compósito. Este aumento sugere que o material se tornou mais rígido que os demais, qualificando o material final para utilização em diversas aplicações.

Durante o ensaio da amostra CP40PO, em duas amostras do mesmo houve fratura do material, conforme mostrado na figura 30.



Figura 30: Fratura da amostra CP40PO após o ensaio de flexão Fonte: o Autor, 2018



Figura 31: MEV da Fratura do CP40PO ampliado em: (a) 25 vezes e (b) 100 vezes Fonte: o Autor, 2018

A figura 31 evidência claramente uma distribuição de poros heterogênea (região mais clara) e espaços intersticiais (regiões mais escuras). Possivelmente essa amostra CP40PO, não houve uma mistura adequada durante o processo de injeção, provavelmente devido a sua densidade e a granulometria.

4.4. Dureza Shore D

Analisando os resultados observou-se que os compósitos de ferro e de pó de aciaria apresentaram valores de dureza mais altos quando comparados ao PEAD puro, cerca de 8%. No entanto, não houve uma diferença significativa entre amostras de ferro e pó de aciaria, conforme mostrado na tabela 5.

Amostras	Dureza Shore D
PEAD puro	53,45 ± 2,3
CP10Fe	58,38 ± 1,5
CP20Fe	$58,04 \pm 2,8$
CP30Fe	$57,94 \pm 2,4$
CP40Fe	$59,92 \pm 3,3$
CP10PO	53,56 ± 1,0
CP20PO	61,34 ± 2,6
CP30PO	55,94 ± 1,0
CP40PO	54,94 ± 3,8

Tabela 5 – Valores da dureza Shore D

CPxxFe (compósito PEAD/Ferro puro); CPxxPO (compósito PEAD/Pó de aciaria) Fonte: o Autor, 2018

Segundo Loureiro, A.T. (2017) em seus estudos de polímero reforçados com resíduos de sólidos do processo de soldagem a arco elétrico por eletrodos revestidos a partir de uma matriz de PEAD foi observado que, a mesma teve uma dureza Shore D semelhante ao encontrado com o compósito reforçado com pó de aciaria, em torno de 56,3 HD de média. Com isso, pode-se concluir que compósitos obtidos através de reforços metálicos não há grandes ganhos com relação a dureza Shore D, provavelmente por causa a interação entre as fases que é fraca.

4.5. Análise Termogravimétrica (TGA)

A Análise Termogravimétrica (TGA) foi utilizada para inferir sobre as características estruturais, estabilidade térmica e sobre a composição dos materiais. As curvas termogravimétricas obtidas para os compósitos de ferro puro, pó de aciaria e PEAD puro, são mostradas nas figuras 32 e 33.



Figura 32: TGA comparativo PEAD puro/ferro puro Fonte: o Autor, 2018



Figura 33: TGA comparativo PEAD puro/pó de aciaria Fonte: o Autor, 2018

A temperatura inicial de degradação aumenta com a adição de ferro puro e pó de aciaria conforme a tabela 6 com relação ao PEAD, e isto ocorre provavelmente porque a presença de ferro nos compósitos altera o calor específico e a condutividade térmica do material. Os resíduos dos reforços são proporcionais às quantidades de ferro puro e pó de aciaria adicionados nos mesmos dentro da precisão do instrumento de \pm 3%.

Amostras	Temperatura inicial	Resíduo a 550⁰C			
PEAD puro	374,8°C	0%			
CP10Fe	389,6°C	8,05%			
CP20Fe	376,3°C	17,24%			
CP30Fe	382,9°C	29,09%			
CP40Fe	392,2°C	37,95%			
CP10PO	411,9ºC	9,17%			
CP20PO	408,1°C	16,34%			
CP30PO	384,4°C	28,51%			
CP40PO	386,7°C	37,09%			

Tabela 6 – Temperatura de início de degradação dos compósitos de ferro puro, pó de aciaria e PEAD puro obtidas na TGA

CPxxFe (compósito PEAD/Ferro puro); CPxxPO (compósito PEAD/Pó de aciaria) Fonte: o Autor, 2018

Os aumentos verificados na temperatura de inicial de degradação indicam que os compósitos são mais estáveis termicamente que o PEAD puro. Além disso, a temperatura de processamento de (300°C) atende à estabilidade térmica de todas as amostras.

4.6. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

O PEAD puro e os compósitos de ferro puro e pó de aciaria foram analisados por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), com o objetivo de verificar as temperaturas de fusões dos materiais, bem como obter informações acerca da estrutura cristalina.

Após as análises realizadas, foi possível observar que não parece haver diferenças significativas nas temperaturas de fusão dos compósitos de ferro puro e pó de aciaria com relação ao PEAD puro. A temperatura dos picos de fusão dos compósitos variou de 135,6°C a 142,8°C, com média de 140,1°C, enquanto o PEAD obteve 137,9°C conforme tabela 7.

Tabela 7 – Temperaturas de fusão do PEAD e compósitos. T ₁ e T ₂ representam as
temperaturas em que ocorre, respectivamente, o início e o final da transição durante
o aquecimento (fusão) ou o resfriamento (cristalização), com um erro do
equipamento de aproximadamente \pm 3%.

Amostras	T ₁	T_2	T _{fusão}	ΔΤ	∆H(J.g ⁻¹)	Crist (%)	Crist Corrigido (%)
PEAD puro	112,7⁰C	152,8⁰C	137,9⁰C	40,1ºC	83,054	28,35	-
CP10Fe	117,8⁰C	159,7⁰C	142,8ºC	41,9ºC	83,304	28,43	31,59
CP20Fe	118,1⁰C	146,9⁰C	135,6⁰C	28,8°C	68,716	23,45	29,31
CP30Fe	115,9⁰C	152,3⁰C	138,3⁰C	36,4ºC	59,788	20,41	29,15
CP40Fe	117,2⁰C	155,4ºC	141,6ºC	38,2°C	56,897	19,42	32,37
CP10PO	115,3⁰C	162,1⁰C	141,6ºC	46,8°C	84,106	28,70	31,89
CP20PO	119,0⁰C	153,9⁰C	140,6ºC	34,9ºC	70,623	24,10	30,13
CP30PO	116,4ºC	153,7⁰C	138,9⁰C	37,3ºC	62,339	21,28	30,40
CP40PO	115,2⁰C	156,9⁰C	141,3⁰C	41,7⁰C	59,557	20,33	33,89

CPxxFe (compósito PEAD/Ferro puro); CPxxPO (compósito PEAD/Pó de aciaria) Fonte: o Autor, 2018

As figuras 34, 35 e 36 demonstram o comportamento das curvas de DSC do PEAD puro, compósitos de ferro puro e compósitos de pó de aciaria, respectivamente.



Figura 34: Curva DSC do PEAD puro Fonte: o Autor, 2018



Figura 35: Curva DSC do compósito de ferro puro nas proporções de (a) 10%, (b) 20%, (c) 30% e (d) 40% Fonte: o Autor, 2018



Figura 36: Curva DSC do compósito de pó de aciaria nas proporções de (a) 10%, (b) 20%, (c) 30% e (d) 40% Fonte: o Autor, 2018

Quanto à largura do pico de fusão (ΔT), as amostras com 20 e 30% de ferro e pó de aciaria apresentaram uma diminuição com relação ao PEAD puro, tal fato sugere que os cristais de PEAD puro presentes nessas amostras são mais homogêneos e que o ferro e o pó de aciaria interferem na nucleação desses cristais.

Em relação à cristalinidade, verifica-se que o PEAD puro apresentou um valor 28,35% de cristais. Esse valor foi calculado a partir da entalpia de fusão padrão estabelecida para o PEAD 100% cristalino ($\Delta H = 293 \text{ J.g}^{-1}$). A cristalinidade dos compósitos foi corrigida, considerando o teor de polímeros em cada amostra. Verifica-se na tabela 7 que o teor de cristais nos compósitos é maior que no PEAD puro, atingindo os valores máximos de 32,37% para a amostra CP40Fe e 33,89% para a amostra CP40PO. Tal fato é um indicativo de que tanto o ferro quanto o pó de aciaria contribuem para um aumento no teor de cristais, agindo como agentes nucleantes. Este comportamento colabora com o aumento nas propriedades mecânicas observado nas análises de tração e flexão.

5. CONCLUSÕES

Com a análise dos resultados obtidos neste trabalho foi possível avaliar o efeito da quantidade de reforço inserido na matriz de PEAD para obtenção dos compósitos poliméricos a partir de uma mistura termocinética de pó de aciaria comparados com o compósito de ferro e PEAD puro.

Com base nos resultados obtidos dos ensaios de tração, foi possível observar que, com o aumento das porcentagens de pó de aciaria na composição dos compósitos, ocorre uma diminuição da tenacidade dos mesmos. A incorporação do metal como reforço, a resistência mecânica se manteve estável, no entanto aumentou se o módulo de elasticidade e consequentemente a rigidez em 41% na amostra CP40PO com relação ao PEAD puro, sendo que, com o polímero reforçado com ferro promoveu também um pequeno aumento na rigidez do material cerca de 15% nas amostras CP20Fe e CP30Fe.

Com os resultados dos ensaios de flexão foi possível concluir que a inserção do reforço de pó de aciaria e ferro promoveu um aumento do módulo de elasticidade, principalmente nas amostras CP20PO e CP30Fe, respectivamente com relação ao PEAD puro. Com isso houve uma redução na tensão máxima do compósito reforçado com ferro puro e uma estabilidade com relação ao compósito de pó de aciaria, com exceção para a amostra CP20PO que acarretou um acréscimo de 21,8% com relação ao PEAD puro.

Nos ensaios de dureza com os valores obtidos, pode analisar que os mesmos não apresentaram resultados diferentes apresentados pelos compósitos de pó de aciaria e de ferro puro, porém com relação ao PEAD puro, na amostra CP20PO houve um pequeno acréscimo de 14,7% na dureza melhorando esta propriedade.

Com as imagens de MEV, foi possível visualizar que a interação matriz/reforço é fraca e bastante heterogenia com os materiais bastante dispersos nos compósitos. Tal comportamento é esperado, uma vez que a matriz polimérica e o reforço são de características físico/químicas distintas.

Na Análise Termogravimétrica (TGA) os compósitos obtiveram temperaturas iniciais de degradação superiores ao do PEAD puro tornando-os mais estáveis termicamente.

No Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) não houve diferenças significativas nas temperaturas de fusões dos compósitos com relação ao PEAD

puro. Além disso, as amostras de compósitos apresentaram maior teor de cristalinidade que o PEAD puro, indicando que os reforços contribuem para a nucleação de cristais de PEAD, fato que corrobora a melhora nas propriedades mecânicas observadas.

Em suma, foram obtidos neste trabalho materiais compósitos, formulados com menores teores de derivados do petróleo, reforçados com materiais metálicos que é subproduto gerado da siderurgia em grande quantidade, apresentando vantagens com relação à sua abundância e custo. Além disso, podem ser usados para as mesmas aplicações que o PEAD puro, destacando o compósito CP20PO que obteve os melhores resultados com relação as propriedades mecânicas e estabilidade térmica.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar a utilização de outros tipos de plásticos como matriz (Polipropileno PP, Policloreto de Vinila – PVC e Poliestireno de Alto Impacto -HIPS).
- Utilizar como reforços outras composições de pó de aciaria ou de alto forno.
- Realização de DRX avaliação da cristalinidade.
- Ensaio de impacto.
- Determinação da massa específica.
- Uso de alguns compatibilizantes.

7. REFERÊNCIAS

[1] A.A. BERLIN, S.A. VOLFSON, S.S. ENIKOLOPIAN, S.S. NEGMATOV, **Principles of Polymer Composites**, Akademic Verlag, Berlin, 1986.

[2] V.A. PAHARENKO, V.G. ZVERLIN, E.M. KIRIENKO, **Filled Thermoplastics**, Tehnika, Kiev, 1986.

[3] JUNG-IT, K., KANG, P. H., AND NHO, Y. C., J. Appl. Poly. Sci. 92, 394 (2004).

[4] RUSU, M., SOFIAN, N., AND RUSU, D., Polymer Testing 20, 409 (2001)

[5] PELINO, M.; KARAMANOV, A.; PISCIELLA, P.; CRISUCCI, S.; ZONETTI, D. Vitrification of electric arc furnace dusts, Waste Manage., 22, p. 945 – 949, 2002.

[6] SOFILIĆ, T.; RASTOVČAN-MIOČ, A.; CERJAN-STEFANOVIĆ, S.; NOVOSEL-RADOVIĆ, V.; JENKO, M. Characterization of steel mill electric-arc furnace dust, J. Hazard. Mater., B109, p. 59–70, 2004.

[7] XIA, D.K.; PICKLES, C.A. MINER. **Microwave caustic leaching of electric arc furnace dust.** Miner. Eng. P. 79 – 94, 1999.

[8] YOUCAI, Z.; STANFORTH, R. Integrated hydrometallurgical process for production of zinc from electric arc furnace dust in alkaline medium, J. Hazard. Mater., B80, p. 223 – 240, 2000.

[9] MONTEDO, O.R.K.; REITZ, G.M.; BERTAN, F.M.; PICCOLI, R.; HOTZA, D.; OLIVEIRA, A.P.N. **Utilização de pó de aciaria em massa de cerâmica vermelha**, Cerâmica Industrial, v.8, p. 14 – 17, 2003.

[10] ASKELAND, D. R.; PHULÉ, P. P. **Ciência e Engenharia dos Materiais**. São Paulo: Cengage Learning, 2011, 616 p.

[11] MARGEM, J. I. Estudo das características estruturais e propriedades de compósitos poliméricos reforçados com fibras de malva. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Materiais Avançados. Campos dos Goytacazes, 2013.

[12] PAULA, P. G. Formulação e caracterização de compósitos com fibras vegetais e matriz termoplástica. Dissertação (Mestrado) - Engenharia e Ciência dos Materiais Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro – UENF. Campos dos Goytacazes – RJ. 2011.

[13] SANTOS, M. V. Nanocompósitos baseados em celulose bacteriana para aplicações ópticas. Dissertação de mestrado. Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" - Campus de Araraquara - Instituto de Química - programa de pós-graduação em Química, 2012.

[14] TROEDEC, M.L.; SEDAN, D.; PEYRATOUT, C.; BONNET, J. P.; SIMITH, A.; GUINEBRETIRRE, R.; GLOAGUEN, V.; KRAUSZ, P. Influence of various chemical treatments on the composition and structure of hemp fibers. Composites: Part A, v.39, p. 514-522, 2008.

[15] NETO, F. L.; PARDINI, L. C. **Compósitos estruturais ciência e tecnologia**. 1 ed.[S.I.]: Edgard Blücher, 2006.

[16] WIEBECK, H; HARADA, J. **Plásticos de Engenharia: Tecnologia e Aplicações**. São Paulo: Artliber, 2012, 350 p.

[17] PADILHA, Angelo Fernando. **Materiais de Engenharia: microestrutura**. 1 ed. São Paulo: HEMUS, 2007.

[18] BENINI, K. C. C. C. Desenvolvimento e caracterização de compósitos poliméricos reforçados com fibras lignocelulósicas: HIPS/fibra da casca do coco verde e bagaço de cana de açúcar. Dissertação Mestrado – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2011

[19] MANO, E. B. **Polímeros como materiais de engenharia**, Editora Edgar Luche Ltda, 1991.p. 124- 128.

[20] CALLISTER JR, W. D. Fundamentos da Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Abordagem Integrada. 2ed. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2006.

[21] WINANDY, J. E.; STARK, N. M.; CLEMONS, C. M. **Considerations in recycling of wood-plastic composites**. In: GLOBAL WOOD AND NATURAL FIBRE COMPOSITES SYMPOSIUM, 2004, Kassel. Proceedings... Kassel, 2004.

[22] COUTINHO, F. M. B.; MELLO, I. L.; DE SANTA MARIA, L. C. **Polietileno: Principais tipos, propriedades e aplicações. Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, n. 1, p. 1-13, 2003.

[23] CRAWFORD, R. J., Croy, J. **Plastics Engineering**. 3rded.Oxford: Butterworth Heinemann, 1998

[24] FÁVARO, S. L. – Preparação e caracterização química, morfológica e de propriedades mecânicas de compósitos polietileno pós-Consumo com fibras de sisal e com cascas de arroz" - Dissertação Mestrado Universidade Estadual De Maringá. 2007.

[25] ARAÚJO, J. R. **Compósitos de polietileno de alta densidade reforçados com fibra de curauá obtidos por extrusão e injeção**. Dissertação mestrado – Universidade Estadual de Campinas – Instituto de Química. 2009

[26] PIVA, A. M., WIEBECK, H. **Reciclagem do Plástico**. São Paulo: Artliber editora, 2004.

[27] CHIAVERINI, V. **Aços e Ferros Fundidos: características gerais, tratamentos térmicos,** principais tipos – 7.ed.ampl e ver – São Paulo, Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2008.

[28] RUSSEL, J. B. Química geral. São Paulo: Makron Books, 2004.

[29] **Elementos Químicos** <<u>http://www.infoescola.com/elementos-quimicos/ferro/></u> Acessado em 06 de jun. 2017.

[30] BORM, JAROSLAV. Electrostatic Precipitators, Vol 14, Capítulo 6 – Formação e Remoção de Camada de Pó e capítulo 7 – Comportamento da camada de pó acumulada, Checoslováquia, pg. 168-217, 1982.

[31] CBC Indústrias Pesadas S.A. – **Catálogos de Equipamentos de Controle Ambienta**l, 1990, 1999.

[32] MANRICH, S. E COLS.- Identificação de Plásticos – Uma ferramenta para reciclagem. Edufscar, 2007.

[33] PLASTICS EUROPE – Association of Plastics Manufacturers in Europe, 2013

[34] ABIPLAST – Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais, 2011

[35] **CTISM**, adaptado de <<u>http://www.fem.unicamp.br/~sergio1/pos-graduacao/MR640/questrep_arquivos/image003.jpg/></u> Acessado em 12 de mar. 2018

[36] BAPTISTA, Carlos. **Ensaios Mecânicos – Ensaios de Flexão. EEL** – Escola de Engenharia de Lorena – Universidade de São Paulo, 2012.

[37] LOUREIRO, A.T., **Desenvolvimento e caracterização de compósitos de PEAD reforçados com resíduos de eletrodos revestidos**. Dissertação (Mestrado Profissional em Materiais) – Fundação Oswaldo Aranha – Campus Três Poços, Centro Universitário de Volta Redonda, Volta Redonda/RJ, 2017.

[38] TAŞDEMIR, MÜNIR AND GÜLSOY, H. ÖZKAN 'Mechanical Properties of **Polymers Filled with Iron Powder'**, International Journal of Polymeric Materials, 57:3, 258 – 265, 2008

[39] ASTM. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 638: Standard test method for tensile properties of plastics**. United States, 2008.

[40] ASTM. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 790: Standard test methods for flexural properties of unreinforced and reinforced plastics and electrical insulating materials.** United States, 2010.

[41] ASTM. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 2240: Standard test method for rubber property – durometer hardness.** United States, 2010 [42] **BRASKEM**, <https://www.braskem.com.br/relatorios-anuais> Acessado em: 30 de mai. 2017.

[43] B. D. Cullity, **Elements of X-ray Diffraction**, Addison Wesley, Massachussets (1978).

[44] CANEVAROLO JR., S. V. **Técnica de Caracterização de Polímeros**. São Paulo: Artliber Editora, 2007.

•