

DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE REFORÇADOS COM CARBONATO DE CÁLCIO (PEAD/CaCO3)

Orientado:

Brunno José Silva de Jesus

Orientador:

Prof. Drº. Sérgio Roberto Montoro

SUMÁRIO

- > Justificativa / Introdução
- Objetivo
- ➤ Revisão bibliográfica
- > Materiais e métodos
- > Resultados e discussões
- > Análises futuras

JUSTIFICATIVA / INTRODUÇÃO

> Compósitos;









➤ Compósitos à base de polímero/carga mineral;







> As misturas PEAD/CaCO₃ são amplamente usadas na indústria automotiva





INTRODUÇÃO

- > COMPÓSITOS
 - √ Motivos econômicos e o meio ambiente
 - ✓ Alta resistência e o seu quociente rigidez/peso.
 - ✓ Prevê-se um aumento médio anual de aproximadamente 5% na utilização futura destes materiais.
 - ✓Os minerais ocupam hoje uma posição de destaque na formulação de compostos termoplásticos

OBJETIVO

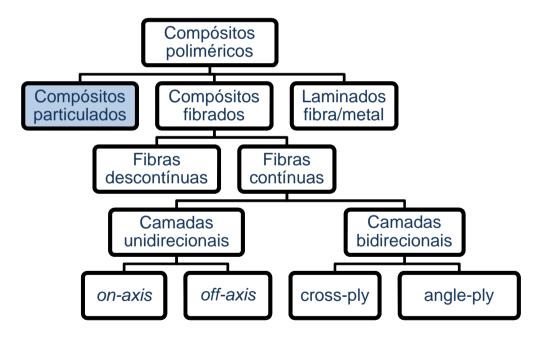
Desenvolver e caracterizar mecanicamente compósitos de polietileno de alta densidade reforçados com carbonato de cálcio, avaliar as propriedades mecânicas, reológicas e térmicas aplicando as metodologias de Taguchi, para produtos da indústria automotiva.



REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

> COMPÓSITOS POLIMÉRICOS DE ALTA DESEMPENHO COM CaCO₃

✓TIPO DE COMPÓSITOS



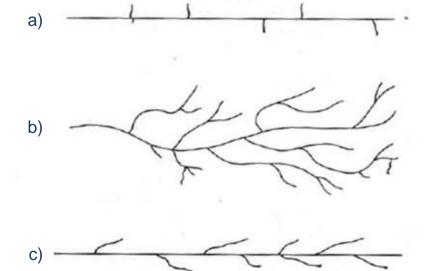
•Os compósitos particulados podem ser esféricos, cúbicos, tetragonais ou de qualquer outra forma regular ou irregular, mas quase sempre equiaxiais (grãos de igual tamanho).

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

> COMPÓSITOS POLIMÉRICOS DE ALTA DESEMPENHO COM CaCO₃

✓TIPO DE TERMOPLÁTICOS

- •Genericamente, a dois tipos de termoplásticos de polietileno usados como matriz:
 - •Baixa densidade (LDPE)
 - Alta densidade (HDPE)



Estrutura das cadeias dos diferentes tipos de polietileno:

- (a) de alta densidade,
- (b) de baixa densidade,
- (c) linear de baixa densidade

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

- > COMPÓSITOS POLIMÉRICOS DE ALTA DESEMPENHO COM CaCO₃
 - **✓TIPO DE CARGA MINERAL**
 - •Os principais minerais empregados no carregamento e no reforço de termoplásticos são:
 - Os silicatos
 - Os carbonatos
 - Os óxidos

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

> METODOLOGIA TAGUCHI

✓O método Taguchi é baseado no planejamento de experiências, usando as matrizes ortogonais de Taguchi, e na análise estatística de dados.

✓ Existem duas abordagens de análise de dados

- Análise média (determinação dos efeitos principais e interações);
- ❖ Análise da variância (ANOVA), a segunda é semelhante, mas trata as respostas em termos de razão sinal/ruído (S/N)

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

> METODOLOGIA TAGUCHI

✓ Método proposto por Genichi Taguchi e baseado na análise da variância (ANOVA), envolvendo o conceito de Sinal/Ruído e escolha do arranjo ortogonal adequado para delineamento do experimento. Trata-se do modelo robusto de Taguchi, que faz com que as empresas aumentem a qualidade de seus produtos e processos, tornando-se competitivas no mercado.



> METODOLOGIA TAGUCHI

✓ Arranjo ortogonal

❖ Taguchi desenvolveu um tipo de matriz denominadas arranjos ortogonais

A escolha da matriz ortogonal de Taguchi que melhor se ajusta ao problema depende do número de fatores que se deseja investigar, dos níveis dos fatores e da quantidade de experimentos que se pretende realizar, conforme a disponibilidade de tempo e custo.



REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

> METODOLOGIA TAGUCHI

✓ Fatores de Controle e de Ruído

- ❖ Fatores de controle são aqueles em que há liberdade de especificar e/ou alterar suas características.
- ❖ Fatores de Ruído não há liberdade de se especificar e/ou controlar suas características, podendo, entretanto, influenciar no desempenho do sistema.

MATERIAIS E MÉTODOS

> MATERIAIS

- ✓ Para a confecção do compósito foram utilizadas:
 - 1. Carga CaCO3 (A-13);
 - 2. Compatibilizante o termoplástico Epolene C-16;
 - 3. Matriz o termoplástico polietileno de baixa densidade (HC7260LS-L) da BRASKEM;

> MATERIAIS

✓ Para a confecção do compósito foram utilizadas:

1. Carga CaCO3 (A-13);

✓ Descrição: O HC7260LS-L é um polietileno de alta densidade, desenvolvido para a moldagem por injeção que apresenta alta dureza e rigidez, além de baixa tendência a empenamento. Esta resina tem aditivos contra a ação radiação ultravioletas.

✓ Aplicação: Recipientes industriais, capacetes, assentos sanitários, utilidades domésticas, brinquedos, tampas, paletes, caixas para garrafas de bebidas.

✓ Processo: Moldagem por injeção.



> MATERIAIS

✓ Para a confecção do compósito foram utilizadas:

2. Compatibilizante o termoplástico Epolene C-16;

✓ Descrição: A 13 é uma dispersão de Carbonato de Cálcio Precipitado, de alta alvura, aragonítico e de distribuição granulométrica controlada.

✓ Aplicações: Excelente pigmento para filler, conferindo alvura e opacidade ao papel ponteira e off set.



> MATERIAIS

- ✓ Para a confecção do compósito foram utilizadas:
 - 3. Matriz o termoplástico polietileno de baixa densidade (HC7260LS-L) da BRASKEM;
 - ✓ Descrição: Epolene C-16 é um polietileno de baixa densidade modificado com ramificada anidrido maleico.
 - ✓ Principais Atributos: Melhora a cera de parafina nas propriedades de revestimento, como brilho e resistência graxa e excelente estabilidade térmica o anidrido maleico enxertado PE fornece funcionalidade com médio peso molecular.
 - ✓ Aplicações / Usos: Automotiva, construção, embalagens e etc.

MATERIAIS E MÉTODOS

> MÉTODOS

✓ Neste trabalho foi utilizada uma matriz otimizada de experimentos obtida por meio da aplicação da metodologia de Taguchi

- 1. Definição de Parâmetros;
- 2. Arranjo Ortogonal;

> MÉTODOS

1. Definição de Parâmetros;

 ✓ Após o estudo realizado, foram selecionados dois fatores: teor de CaCO3 (%) e teor de compatibilizante (%).

Fatores	Nível Baixo (-)	Nível Médio (0)	Nível Alto (+)
A: Teor de CaCO ₃ (%)	10	20	30
B:Teor de Compatibilizante (%)	0	5	10



> MÉTODOS

2. Arranjo Ortogonal;

Considerando a quantidade de fatores e de seus níveis, com a intenção de analisar possíveis interações, foi selecionado o arranjo ortogonal de Taguchi L4. Com este arranjo é possível analisar até três fatores com dois níveis.

MATERIAIS E MÉTODOS

> MÉTODOS

2. Arranjo Ortogonal;

Arranjo Ortogonal	NO de Cureniment :	NO do Cotovos	Número máximo de colunas na matriz						
Arranjo Ortogonai	N⁰ de Experimentos	Nº de Fatores	2 níveis	3 níveis	4 níveis	5 níveis			
L4	4	3	3	-	-	-			
L8	8	7	7	-	-	-			
L9	9	4	-	4	-	-			
L12	12	11	11	-	-	-			
L16	16	15	15	-	-	-			
L'16	16	5	-	-	5	-			
L18	18	8	1	7	-	-			
L25	25	6	-	-	-	6			
L27	27	13	-	13	-	-			
L32	32	31	31	-	-	-			
L'32	32	10	1	-	9	-			
L36	36	23	11	12	-	-			
L'36	36	16	3	13	-	-			
L50	50	12	1	-	-	11			
L54	54	26	1	25	-	-			
L64	64	63	63	-	-	-			

MATERIAIS E MÉTODOS

> MÉTODOS

2. Arranjo Ortogonal;

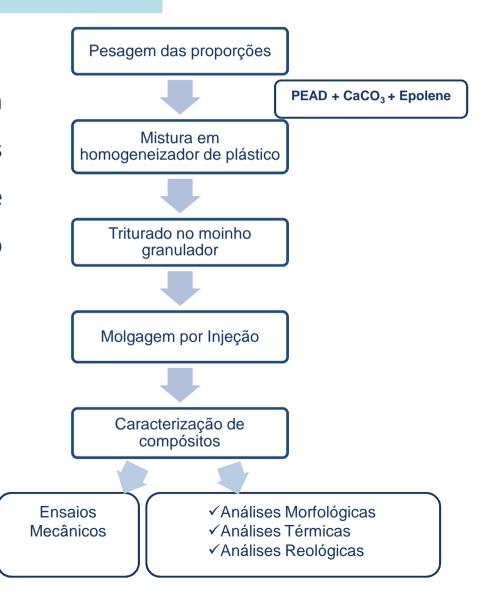
✓ Arranjo ortogonal de Taguchi L4 com a inserção da treplica no nível médio

EXPERIMENTOS	Α	В
1	-	-
2	-	+
3	+	-
4	+	+
5	0	0
6	0	0
7	0	0

Experimentos	Cargas (%)	Compatibilizante (%)	Matriz (%)
1	10	0	90
2	10	10	80
3	30	0	70
4	30	10	60
5	20	5	75
6	20	5	75
7	20	5	75

> OBTENÇÃO DOS COMPÓSITOS

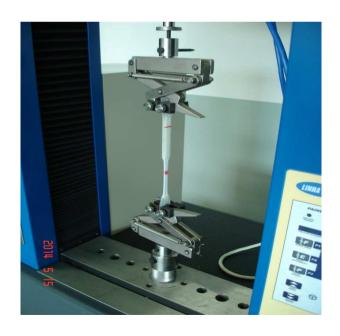
Os compósitos foram obtidos em um homogeneizador para plásticos (Dryser). O processo completo de obtenção dos compósitos foi feito conforme mostrado no fluxograma

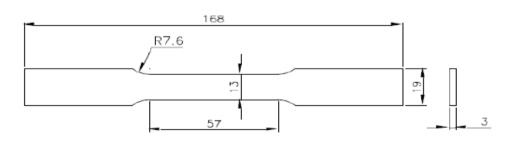




> ENSAIOS MECÂNICOS

- 1. TRAÇÃO
- ✓ Os ensaios de tração foram realizados no Laboratório de Ensaios Mecânicos do Centro Universitário de Volta Redonda UniFOA, em um equipamento da marca EMIC, com célula de carga de 50 kN.





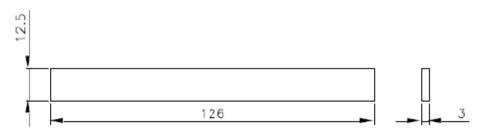
Corpo de prova de acordo com a Norma ASTM D638



> ENSAIOS MECÂNICOS

- 2. FLEXÃO
- ✓ Nos ensaios de flexão foi utilizado também um equipamento da marca EMIC, disponível no Laboratório de Ensaios Mecânicos do Centro Universitário de Volta Redonda - UniFOA.





Corpo de prova de acordo com a Norma ASTM D790

> ENSAIOS MECÂNICOS

3. <u>IMPACTO</u>

- ✓ Os ensaios de impacto foram realizados no Laboratório de Resistência dos Materiais do Centro Universitário de Volta Redonda, utilizando uma máquina PANTEC PS- 30 do tipo Charpy
- ✓ E no laboratório de ensaios mecânicos da UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE UFF, campus VILA, Volta Redonda, utilizando a máquina de ensaios de impacto,da marca Wolfgang OhstRathenow. O ensaio realizado foi do tipo Charpy utilizando um pêndulo de 4J



Aparelho UniFOA



Aparelho UFF



Corpos de prova de acordo com a norma ASTM D 6110

MATERIAIS E MÉTODOS

> ENSAIOS REOLÓGICO

- 1. ÍNDICE DE FLUIDEZ
- ✓ Realizado utilizando-se um aparelho marca DSM, modelo MI-3;
- ✓ No Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo (IPT);
- ✓ A pesagem das amostras foi realizada utilizando-se uma balança analítica marca Shimadzu, modelo AX 200.
- ✓ Norma ASTM D 1238:2013, "Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplasticsby Extrusion Plastometer", método A.
- ✓ Temperatura de 190°C e peso de 2,160 kg, com tempo de corte de 30 s.

> ANÁLISE CALOMETRICA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

Os ensaios foram feitos em um equipamento PerkinElmer Ltda. Modelo DSC 8000 com software Pyres v. 11.10492, disponível no laboratório de Análises Térmicas da UNESP de Guaratinguetá, sob as seguintes condições:

- ✓ Faixa de temperatura: -60 à 300°C
- ✓ Taxa de aquecimento: 20°C/min
- ✓ Taxa de resfriamento: 50°C/min
- ✓ Atmosfera: Nitrogênio
- ✓ Fluxo gasoso: 20 ml/min
- ✓ Massa da amostra: 10mg
- ✓ Recipiente de amostra: alumínio

MATERIAIS E MÉTODOS

> TERMOGRAVIMETRIA (TGA)

Estes ensaios foram realizados no laboratório de Análises Térmicas da UNESP-Feg num equipamento marca SII Nanotechnology INC, série EXSTAR 6000, modelo TG/DTA 62000 sob as seguintes condições:

- ✓ Faixa de aquecimento: 30 à 600°C
- ✓ Taxa de aquecimento: 10°C/min
- ✓ Atmosfera: Nitrogênio
- ✓ Fluxo gasoso: 100 ml/min
- ✓ Recipiente de amostra: platina

RESULTADOS

> TRAÇÃO

Observou-se que com o maior teor de CaCO₃ na matriz de PEAD com a inclusão de compatibilizante houve uma redução da deformação dos compósitos

A resistência à tração dos compósitos aumentou à partir de 20% de carga quando comparada ao PEAD puro. Além disso, a rigidez dos compósitos aumentou ao se inserir maior teor de CaCO3, com destaque para o experimento 3.

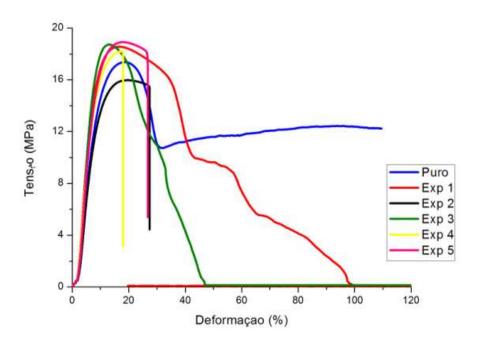
Essa diferença da rigidez nos compósitos pode ser explicada pela boa interação carga/ matriz, sendo que o experimento 3 teve 0% de compatibilizante. Desta forma, para este tipo de solicitação mecânica os compósitos de PEAD reforçado com 30% de CaCO3 foi o que apresentou melhor desempenho. A melhora no comportamento também foi evidenciado por SILVA e colaboradores (2013) e também por SOUZA e colaboradores (2011)

RESULTADOS

> TRAÇÃO

- ✓ Redução da deformação dos compósitos com maior teor CaCO3;
- ✓ Aumento da resistência à tração à partir de 20% de carga;
- ✓ Melhora na Rigidez explicada pela boa interação carga/ matriz
- ✓ Compósitos de PEAD reforçado com 30% de CaCO3 foi o que apresentou melhor desempenho
- ✓ A melhora no comportamento também foi evidenciado por SILVA e colaboradores (2013) e também por SOUZA e colaboradores (2011).

Amostras	Cargas (%)	Compatib ilizante (%)	Matriz (%)	Escoamento (MPa)	Limite de resistência à tração (MPa)	Módulo de Elasticidade (MPa)
PEAD Puro	0	0	100	10,32	17,77	140,1
EXP 1	10	0	90	10,17	17,65	163,9
EXP 2	10	10	80	8,19	15,8	141,7
EXP 3	30	0	70	12,01	19,2	217,1
EXP 4	30	10	60	9,77	17,99	172,4
EXP 5	20	5	75	11,1	18,79	157,7
EXP 6	20	5	75	9,98	18,26	169,5
EXP 7	20	5	75	9,4	17,45	153,2



RESULTADOS

> FLEXÃO

Analisando-se as propriedades mecânicas em flexão do PEAD puro em relação aos compósitos, houve um aumento na resistência. O experimento 6 apresentou um aumento extremamente significativo, causando um aumento na rigidez.

O tipo de solicitação mecânica influencia diretamente nas propriedades dos compósitos, pois no ensaio de tração notou-se que a proporção de CaCO₃ acima de 20% na matriz houve um aumento na rigidez, já no ensaio de flexão todas as proporções de CaCO₃ apresentaram um acréscimo na rigidez dos compósitos. YAO e colaboradores (2013) observou comportamento contrário quando aumentava a proporção de casca pura (marisco), que contém aproximadamente 95% CaCO₃, reduzia a resistência a flexão, ao avaliar as propriedades mecânicas e térmicas dos compósitos de polipropileno reforçados com cascas de mariscos ou-se que com o maior teor de CaCO₃ na matriz de PEAD com a inclusão de compatibilizante houve uma redução da deformação dos compósitos

RESULTADOS

> FLEXÃO

- ✓ Aumento da resistência em relação PEAD puro
- ✓ O experimento 6 apresentou um aumento extremamente significativo.
- ✓ A proporção de compatibilizante não influenciou diretamente no módulo de elasticidade.
- ✓ YAO e colaboradores (2013) observaram comportamento contrário em PP

Amostras Cargas (%)		Compatibilizante (%)	Matriz (%)	Resistência à flexão (MPa)	Módulo de Elasticidade (MPa)
PEAD Puro	0	0	100	22,3 ± 1,87	815,5
EXP 1	10	0	90	23,57 ± 1,28	773,7
EXP 2	10	10	80	24,58 ± 9,80	928,1
EXP 3	30	0	70	26,77± 3,80	1340
EXP 4	30	10	60	26,56 ± 4,18	907,9
EXP 5	20	5	75	24,35 ± 2,11	792,4
EXP 6	20	5	75	26,82 ± 7,24	1043
EXP 7	20	5	75	23,41 ± 2,64	718,9

RESULTADOS

> IMPACTO

- ✓ A proporção de CaCO3 influencia na resistência ao impacto dos compósitos quando comparados ao PEAD puro, apresentando decréscimo aparelho UniFOA;
- ✓ SILVA e colaboradores (2013) observou o mesmo comportamento ao avaliar compósitos de polietileno de alta densidade com CaCO3;
- ✓ No aparelho da UFF, observou-se que o CaCO3 influenciou na resistência ao impacto dos compósitos quando comparados ao PEAD puro, também apresentando decréscimo exceto os experimentos 4 e 5.

				Apare	lho UniFOA	Aparelho UFF			
Amostras	Cargas (%)	Compatibilizante (%)	Matriz (%)	Energia absorvida (J)	Resistência ao Impacto (kgf.m /cm-2)	Energia absorvida (J)	Resistência ao Impacto (kgf.m /cm-2)		
PEAD Puro	0	0	100	11	1,49	1,59	0,22		
EXP 1	10	0	90	6,8	0,95	0,89	0,13		
EXP 2	10	10	80	6,2	0,89	1,43	0,20		
EXP 3	30	0	70	4,4	0,61	1,50	0,21		
EXP 4	30	10	60	4,6	0,65	1,70	0,24		
EXP 5	20	5	75	6	0,85	1,94	0,27		
EXP 6	20	5	75	6,2	0,88	1,14	0,16		
EXP 7	20	5	75	7	0,98	1,06	0,15		

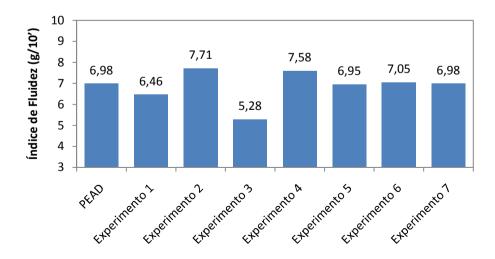


RESULTADOS

➤ ÍNDICE DE FLUIDEZ

✓O resultado das amostras 1 e 3 indicam que apenas a adição de carga reduz o índice de fluidez. A inclusão de compatibilizante interfere no resultado, ajudando a equilibrar os resultados mantendo próximo dos resultados do PEAD puro.

✓ LUIS HENRIQUES, 2015 observou comportamento contrário para compósitos de PP com talco



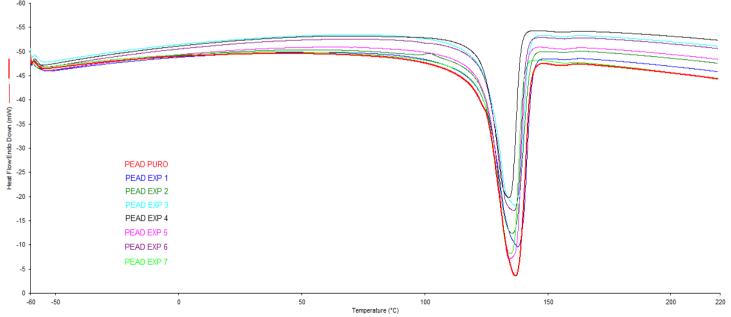


RESULTADOS

> ANÁLISE CALOMETRICA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

Verificou-se apenas um pico de fusão, caracterizando um comportamento de material considerado como puro.

Observou-se que não houve variação significativa nem na temperatura de ONSET, nem na temperatura de ENDSET com o acréscimo de compatibilizante e/ou carga. Todavia, houve variação de entalpia que, por sua vez, sofreu diminuição com o acréscimo da carga se comparado com o PEAD puro. Entretanto, os valores apresentaram variação devido a homogeneidade do compósito.



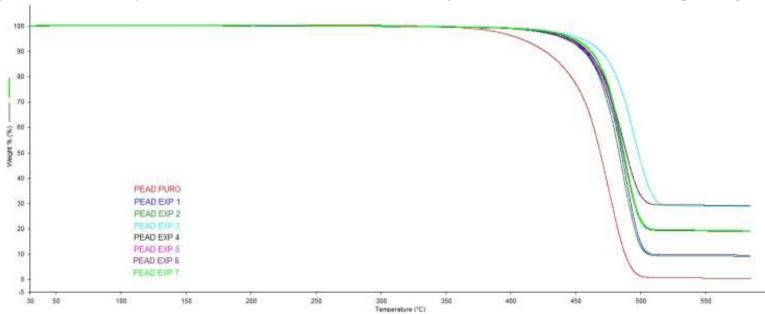


RESULTADOS

> TERMOGRAVIMETRIA (TGA)

Verificou-se apenas um patamar de queda evidenciando que o material apresentou boa compatibilização, confirmando os resultados que foram encontrados nas análises de DSC.

Pode-se verificar que todas as amostras tiveram aumento na temperatura de início de degradação quando comparadas com o PEAD puro. Esse aumento pode ser justificado pela limitação da movimentação das cadeias poliméricas do PEAD devido a inserção de carga mineral aumentando, dessa forma, a energia necessária para movimentação das cadeias e conseqüentemente, promovendo o aumento na temperatura de início de degradação.





CONCLUSÕES

					Tração		Flexão			Imp	acto	acto	
				Aparelho UniFOA		Aparelho UniFOA		Aparelho UniFOA		Aparelho UFF			
Amostras	Cargas (%)	Compatibilizante (%)	Matriz (%)	Escoamento (MPa)	Limite de resistência à tração (MPa)	Módulo de Elasticidade (MPa)	Resistência à flexão (MPa)	Módulo de Elasticidade (MPa)			absorvid	Resistência ao Impacto (kgf.m /cm-2)	
PEAD Puro	0	0	100	10,32	17,77	140,1	22,3 ± 1,87	815,5	11	1,49	1,59	0,22	
EXP 1	10	0	90	10,17	17,65	163,9	$23,57 \pm 1,28$	773,7	6,8	0,95	0,89	0,13	
EXP 2	10	10	80	8,19	15,8	141,7	$24,58 \pm 9,80$	928,1	6,2	0,89	1,43	0,20	
EXP 3	30	0	70	12,01	19,2	217,1	26,77± 3,80	1340	4,4	0,61	1,50	0,21	
EXP 4	30	10	60	9,77	17,99	172,4	$26,56 \pm 4,18$	907,9	4,6	0,65	1,70	0,24	
EXP 5	20	5	75	11,1	18,79	157,7	$24,35 \pm 2,11$	792,4	6	0,85	1,94	0,27	
EXP 6	20	5	75	9,98	18,26	169,5	$26,82 \pm 7,24$	1043	6,2	0,88	1,14	0,16	
EXP 7	20	5	75	9,4	17,45	153,2	$23,41 \pm 2,64$	718,9	7	0,98	1,06	0,15	

				Ensaio de Fluidez		D.	SC				TGA	
				temperatura de 190°C e peso de 2,160kg, com tempo de corte de 30s.	Δηατείης ΓΙΝΕΝΡ			Aparelho UNESP			SP	
Amostras	Cargas (%)	Compatibilizante (%)	Matriz (%)	Índice de Fluidez (g/10')	ONSET °C	ENDSET °C	PEAK °C	ΔH J/g	Ti ℃	T onset %	ΔΥ %	Residuo (550 °C) %
PEAD Puro	0	0	100	6,98 ± 0,05	123,67	143,1	136,92	189,6	304,14	100,91	99,52	0,562
EXP 1	10	0	90	6,46 ± 0,03	123,63	143,61	137,75	176,21	329,7	99,8	90,45	9,72
EXP 2	10	10	80	7,71 ±0,02	123,62	142,67	136,6	146,6	318,31	99,88	90,96	9,22
EXP 3	30	0	70	5,28 ± 0,02	124,86	142,16	136,68	138,44	334,28	99,97	71,24	28,99
EXP 4	30	10	60	7,58 ± 0,10	124,15	139	134,18	114,4	310,25	99,4	70,88	29,32
EXP 5	20	5	75	6,95 ± 0,02	124,86	140,89	134,46	156,55	326,89	99,81	80,72	19,48
EXP 6	20	5	75	7,05 ± 0,01	124,69	140,87	136,18	138,17	302,05	99,73	81,06	19,13
EXP 7	20	5	75	6,98 ± 0,04	124,93	139,99	135,01	149,39	347,27	99,99	80,94	19,31



CONCLUSÕES

Com a adição de CaCO₃ na matriz de PEAD obteve-se um material com até 30% menos polímero e com propriedades mecânicas viáveis para determinadas aplicações do PEAD, em que o custo e o módulo elástico são mais importantes que a ductilidade;

Comparando os testes de impacto em aparelhos distintos, observou-se que o CaCO3 influenciou na resistência ao impacto causando decréscimo nos resultados dos compósitos quando comparados ao PEAD puro;

Para o índice de fluidez, a adição de compatibilizante é fundamental para o equilíbrio dos resultados, onde com 5% de compatibilizante e 20% de carga conseguimos resultados próximos do PEAD puro.

Tanto nas análises de DSC quanto nas análises de TGA, a variação de massa com a temperatura ocorreu de acordo com o esperado, ou seja, o material apresentou perda de massa proporcionais ao teor de polímero mais compatibilizante, ficando o resíduo de carbonato de cálcio de aproximadamente 10%, 20% e 30% para as experiências 1,2 e 3 respectivamente conforme previsto no momento do processamento;

Com base nos resultados até o momento conclui-se que cargas de CaCO₃ podem ser aplicados em matrizes poliméricas para o desenvolvimento de um novo material, com foco na redução de custos, criando assim um material sustentável.



ANÁLISES FUTURAS

- > ANÁLISES DE DUREZA
- > ANÁLISES MORFOLÓGICAS