



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



**“COMPÓSITOS DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE
(PEAD) REFORÇADOS COM BIOMASSA DA CASCA
DO AÇAÍ”**

Mestrando: Vinícius Vicente Silva Rosa

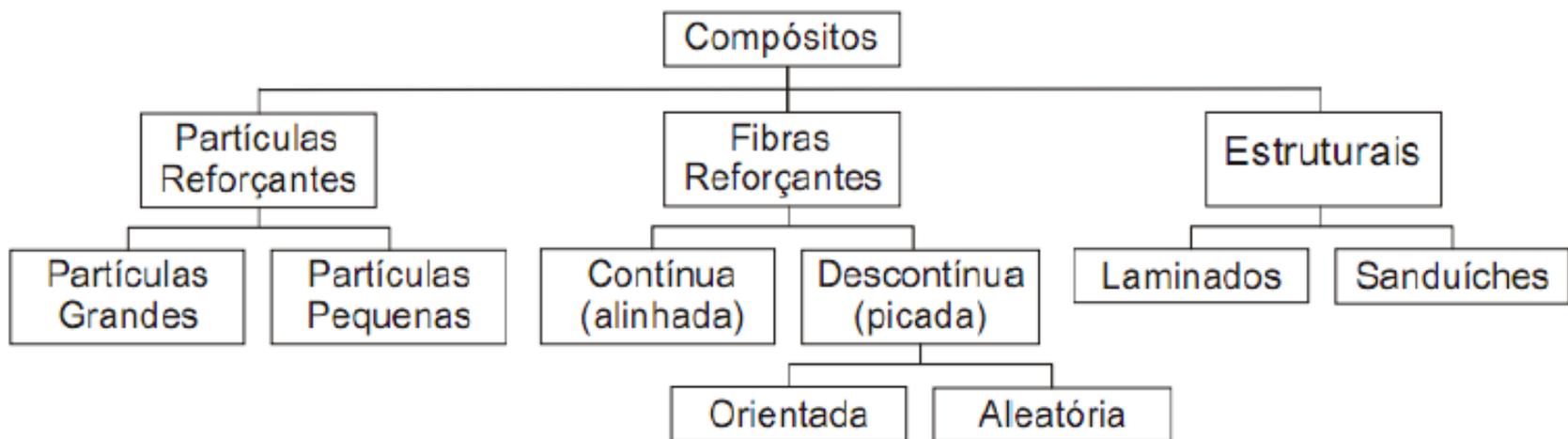
Orientador: Prof. Dr. Sérgio Roberto Montoro

Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Cirlene Fourquet Bandeira

Volta Redonda, 19 de outubro de 2019

COMPÓSITOS

São formados por uma mistura heterogênea, não solúvel, de dois ou mais constituintes, compondo suas fases distintas denominadas de matriz e reforço. A matriz, em maior quantidade, pode ser um metal, um material cerâmico ou polimérico (MOREIRA, 2009).



Fonte: Adaptado por Diacenco, 2010.

MATRIZES TERMOPLÁSTICAS

A importância do seu uso como matriz, é consequência do seu processamento ser mais rápido se comparado aos termoendurecíveis, pois precisa apenas de aquecimento, não exigindo grandes ciclos de cura.

Vantagens:

- Reciclagem e Ecologia;
- Menor taxa de toxicidade;
- Capacidade de ser processado em grandes volumes;
- Possibilidade de Reprocessamento;
- Melhor resistência ao impacto;
- Ciclo de processamento mais curto;
- Maior confiabilidade na reprodução das peças;

POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE (PEAD)

- Alto peso molecular;
- Excelentes propriedades mecânicas, físicas, químicas e hidráulicas;
- Resistência ao tenso fissuramento e às deformações;
- Garante resistência superior a 50 anos;

Produção do PEAD:

- Processo de suspensão;
- Garante uma cadeia linear e alta densidade;
- Permite que seu alinhamento e empacotamento de suas cadeias sejam melhores e que as forças intramoleculares ajam com maior vigor e seu ponto de fusão e cristalinidade sejam maiores;

CARACTERÍSTICAS DO PEAD

- Densidade: 0,94-0,97 g/cm³;
- Durabilidade;
- Impermeabilidade;
- Resistência à corrosão;
- Ductilidade;

Cadeira Linear do PEAD



Fonte: Peacock (2000).

10 RAZÕES PARA USAR MATRIZES DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE (PEAD)

1. Um dos mais vendidos no mundo e o segundo com maior índice de reciclagem;
2. Baixa absorção de umidade;
3. Excelente resistência química;
4. Auto deslizante;
5. Soldável, moldável e estampável;
6. Boa resistência ao impacto;
7. Fácil higienização;
8. Antiaderente;
9. Auto lubrificante;
10. Não apresentar toxicidade quando em contato com alimentos e remédios;

TERMOPLÁSTICOS UTILIZADOS COM MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS

Utilização:

Os termoplásticos selecionados para serem utilizados com materiais lignocelulósicos devem ser **fundidos** ou **amolecidos** abaixo do ponto de **degradação** do componente lignocelulósico

Exemplos:

Polipropileno (PP), Poliestireno (PS), Poli (cloreto de vinila) (PVC) e Polietileno de alta (PEAD) e baixa densidade (PEBD)

REFORÇOS DE BIOMASSAS NATURAIS

Motivo:

Devido a grande **diversidade** de biomassas naturais no Brasil com díspares propriedades **químicas e mecânicas**, que podem ser provenientes ou de resíduos.

Materiais lignocelulósicos:

São macromoléculas orgânicas constituídas por pectinas, ligninas, hemicelulose e celulosas as quais podem estar ligadas ou não entre si.

REFORÇOS DE BIOMASSAS NATURAIS

Vantagens

- Setor Econômico;
- Materiais Ecologicamente Seguros;
- Utilização de materiais que estariam sendo descartados;
- Boa propriedade mecânica devido a baixa densidade;
- Baixo Custo de Investimento;
- Oriundas de fontes renováveis e recicláveis;
- Fácil manipulação e processamento;
- Bons Isolantes térmicos e acústicos;

REFORÇOS DE BIOMASSAS NATURAIS

Desvantagens

- Baixa resistência à tração;
- Possui grande assimilação de umidade;
- Pequena oposição à chama;
- Produtos possuem limitação de cores;

Exemplos:

Biomassas de açaí, abacaxi, da casca de noz macadâmia, do capim sapê, do algodão, cana de açúcar e de banana.

BIOMASSAS DE AÇAÍ

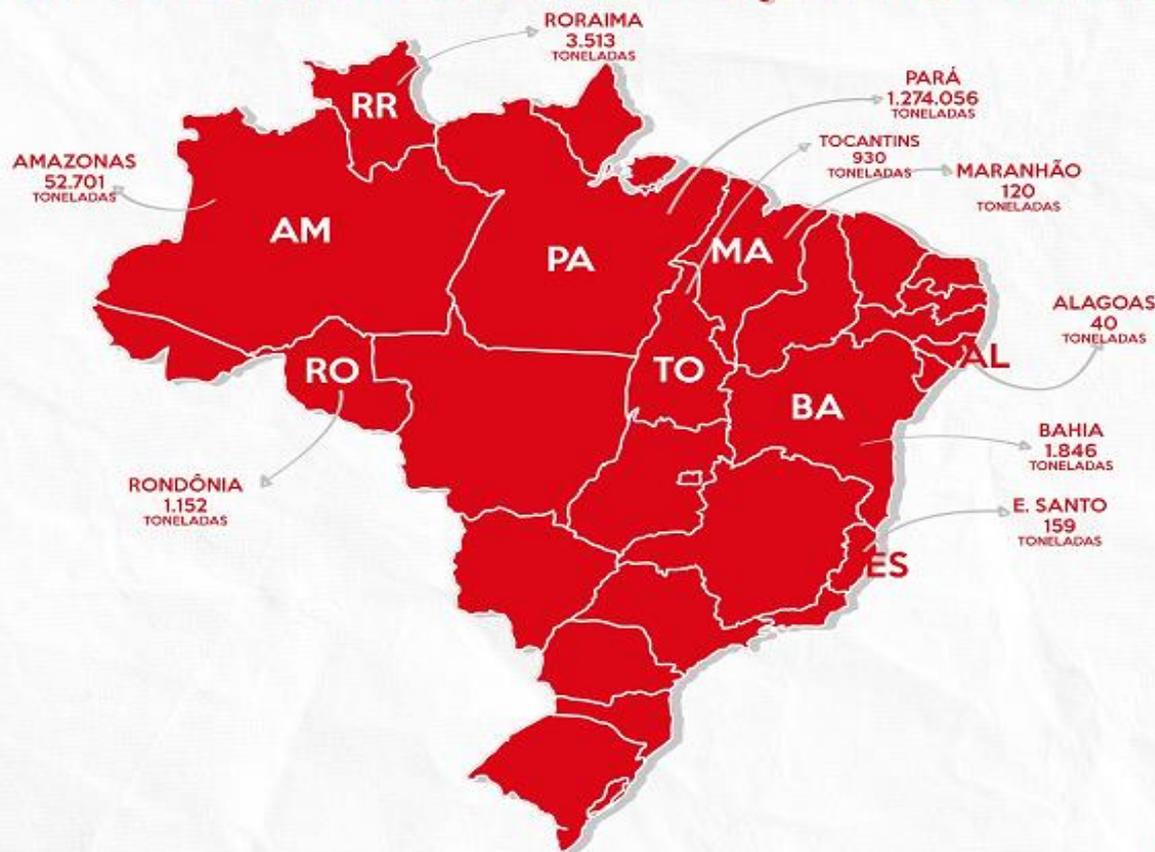
Aplicação do Açaizeiro:

- Construção;
- Fabricação de Celulose;
- Medicamento;
- Confecção de Artesanatos;
- Bijuterias;
- Alimentação;



QUANTIDADE DE AÇAÍ PRODUZIDO EM TERRITÓRIO NACIONAL

ESTADOS PRODUTORES DE AÇAÍ NO BRASIL



Fonte: IBGE

POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE (PEAD)

O HC7260LS-L é um PEAD da Braskem, desenvolvido para a **moldagem por injeção** que apresenta **alta dureza e rigidez** , além de **baixa tendência a empenamento** . Esta resina tem aditivos que combatem a ação da **radiação ultravioleta** .

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

Processo: Moldagem por injeção.

PROPRIEDADES DE CONTROLE DA MATRIZ PEAD (BRASKEM)

	Métodos ASTM	Unid.	Valor
Índice de Fuidez (190/2.16)	D 1238	g/10 min	7,2
Densidade	D 792	g/cm ³	0,959

Fonte: Braskem, 2015.

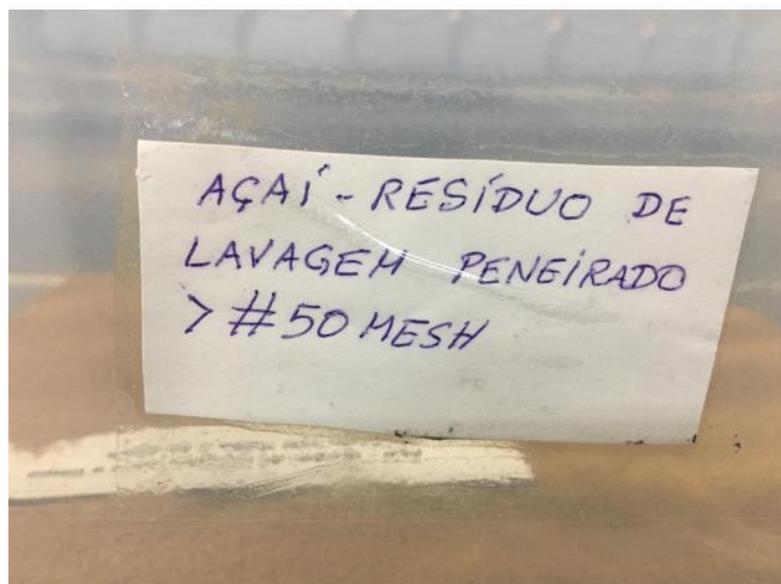
PROPRIEDADES TÍPICAS DA MATRIZ

Propriedades	Métodos ASTM	Unid.	Valor
Tensão de Escoamento	D 638	MPa	30
Tensão de Escoamento ao Alongamento	D 638	%	7.5
Módulo de Flexão - 1% Secante	D 790	MPa	1350
Dureza Shore D	D 2240	-	64
Resistência ao Impacto Entalhado Izod	D 256	J/m	35
Resistência à Quebra sob Tensão Ambiental (b)	D 1693	h/F50	< 4
Temperatura de Amolecimento Vicat a 10 N	D 1525	°C	126
Temperatura de deflexão sob carga a 0,455 MPa	D 648	°C	76

Fonte: Braskem, 2015.

BIOMASSA DA CASCA DO AÇAÍ

As cascas de açaí que foram utilizadas nesse trabalho são oriundas do Estado do Pará e foram gentilmente doadas pela Prof^a Dr^a. Cirlene Fourquet Bandeira. As cascas foram lavadas, trituradas, moídas e peneiradas (peneira de 50 mesh) nos laboratórios do UniFOA.



Fonte: O AUTOR (2019)

PROCESSAMENTO DOS COMPÓSITOS

No trabalho foram processados compósitos de matriz de PEAD reforçados com a biomassa da casca do açaí, nas proporções de 10%, 20% e 30%. Os valores de frações mássicas de reforço foram estipulados a partir de pesquisas em trabalhos da literatura.



Fonte: O AUTOR(2019)

PROCESSAMENTO DOS COMPÓSITOS - INCORPORAÇÃO

Equipamento: Homogeneizador termocinético marca Dryzer, modelo **MH-50H**, da empresa MH Equipamentos

Locado: Laboratório de Processamento de Materiais do UniFOA (prédio 12).

Dados:

- Quantidade em massa de **70 g** por batelada
- Velocidade foi aproximadamente **1 minuto** em **velocidade 1** e em seguida velocidade de fusão completa



Fonte: O AUTOR (2019)



Fonte: O AUTOR (2019)

PROCESSAMENTO DOS COMPÓSITOS – MOINHO

Equipamento: Moinho de facas da marca Plastimax

Locado: Laboratório de Processamento de Materiais do UniFOA (prédio 12).



Fonte: O AUTOR (2019)



Fonte: O AUTOR (2019)

DETERMINAÇÃO DA MASSA ESPECÍFICA VIA PICNOMETRIA DE HÉLIO

Equipamento: Analisador de Densidade Real, marca Quantachrome Instruments, modelo *UltraFoam 1200e*

Locado: Laboratório de Caracterização de Compósitos do DMT/FEG/UNESP.

Dados: Temperatura do ensaio de **20°C** e o resultado da análise foi obtido a partir da **média** de **três** leituras realizadas pelo equipamento na mesma amostra.



Fonte: O AUTOR (2019)

PREPARO DOS CORPOS DE PROVAS PARA ENSAIOS MECÂNICOS

Equipamento: Injetora para termoplásticos de bancada marca RAY RAM, modelo TSMP

Locado: Laboratório de Processamento de Materiais do UniFOA (prédio 12)

Dados: Corpos de provas para Tração e flexão



Fonte: O AUTOR(2019)



Fonte: O AUTOR(2019)

ENSAIOS MECÂNICOS DOS COMPÓSITOS - TRAÇÃO

Realizado: Laboratório de Ensaios Mecânicos do Centro Universitário de Volta Redonda – UniFOA (prédio 12)

Equipamento: Medida de tração e flexão da marca EMIC.

Dados: Célula de carga de **50 kN**, velocidade de ensaio equivalente a **1,4 mm/min**, com célula de carga de **5 kN**.

Objetivo: Para as análises de tração foram verificadas as propriedades de alongamento até tensão máxima, o limite de resistência a tração e o módulo de elasticidade



Fonte: O AUTOR (2019)

ENSAIOS MECÂNICOS DOS COMPÓSITOS - FLEXÃO

Realizado: Laboratório de Ensaios Mecânicos do Centro Universitário de Volta Redonda – UniFOA (prédio 12)

Equipamento: Medida de tração e flexão da marca EMIC.

Dados: No caso do ensaio de flexão foi utilizada a razão L/d (onde L = distância entre apoios) de **16**, velocidade de ensaio equivalente a **1,4 mm/min**, com célula de carga de **5 kN**.

Objetivo:

No caso das análises de flexão foram avaliadas a resistência e o módulo elástico à flexão.



Fonte: O AUTOR (2019)

ANÁLISES TÉRMICAS – ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA(TGA)

Realizado: Laboratório de Análises Térmicas da UFRJ – COOPE-RJ

Equipamento: Marca PerkinElmer , série 7, modelo TGA 7

Dados: Panela de **platina** com rampa de aquecimento **25** a **1000°C**, taxa de aquecimento **10°C/min**, atmosfera de **N₂**, com fluxo gasoso **20 mL/min** e massa de aproximadamente **6 mg**.

Objetivo: Este ensaio visa analisar a variação de massa em função da temperatura de exposição da amostra.

ANÁLISES TÉRMICAS – ANÁLISE DE CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIADA (DSC)

Realizado: UNESP- Guaratinguetá

Equipamento: DSC 8000 da PerkinElmer

Dados: Faixa de temperatura: -40 a 160°C , Taxa de aquecimento: $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, Taxa de resfriamento: $50^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, Fluxo de nitrogênio: (20 mL/min), Painelas: alumínio padrão (painelas para sólidos), Massa: aproximadamente 10 mg.

Objetivo: É utilizada para medir a diferença de energia entre uma amostra e um material de referência em função de um programa de aquecimento ou resfriamento sob atmosfera controlada



Fonte: O AUTOR (2019)

RESULTADOS E DISCUSSÕES

PICNOMETRIA DE HÉLIO (MASSA ESPECÍFICA)

- Sem aumento significativo na massa específica dos compósitos
- Compósitos reforçados com as biomassas da casca do açaí apresentarão praticamente o mesmo peso se as mesmas fossem produzidas com PEAD puro.
- Aplicação de, por exemplo, 30% de biomassa da casca do açaí ($\rho = 1,1293 \text{ g/cm}^3$), acarretará uma redução de 30% no consumo de PEAD puro ($\rho = 0,9426 \text{ g/cm}^3$) e, como resultado, uma contenção no valor das peças desenvolvidas.

RESULTADOS E DISCUSSÕES – PICNOMETRIA DE HÉLIO (MASSA ESPECÍFICA)

AMOSTRAS	Massa Específica do PEAD Puro (g/cm ³)	Massa Específica da Biomassa de Açaí Pura (g/cm ³)	Massa Específica da Mistura PEAD com 10% Biomassa de Açaí (g/cm ³)	Massa Específica da Mistura PEAD com 20% Biomassa de Açaí (g/cm ³)	Massa Específica da Mistura PEAD com 30% Biomassa de Açaí (g/cm ³)
1º	0,9424	1,4697	0,9946	1,0847	1,1339
2º	0,9434	1,4863	0,9989	1,0356	1,1583
3º	0,9418	1,4895	0,9583	1,0873	1,2247
Média	0,9426	1,4318	0,9836	1,1095	1,1293
Desvio Padrão	0,0009	0,0047	0,0268	0,0999	0,0341
CV%	0,1%	0,7%	2,3%	2,6%	4,2%

Fonte: O AUTOR (2019)

RESULTADOS E DISCUSSÕES – TGA

Primeiro decaimento com Tonset de aproximadamente **285°C**. Este decaimento se **caracteriza** por uma **perda** seguida de um **ombro** que fica mais evidente **quanto maior** é o teor de fibra conforme pode ser observado nas curvas. Esta perda de massa está relacionada a **perda de hemicelulose, β -celulose e celulose**.

As perdas são de aproximadamente 6,2%, 13,8% e 19,9% respectivamente para os compósitos com 10%, 20% e 30% de biomassas. Estes resultados abaixo de esperado podem ser decorrentes do processo de homogeneização da amostra.

RESULTADOS E DISCUSSÕES – TGA

Além disto, as amostras apresentaram uma **segunda perda** de massa de aproximadamente de 91,6%, 80,6% e 73,4% respectivamente para os compósitos com 10%, 20% e 30% de biomassas com Tonset próximas de 470°C, indicativa da degradação do PEAD.

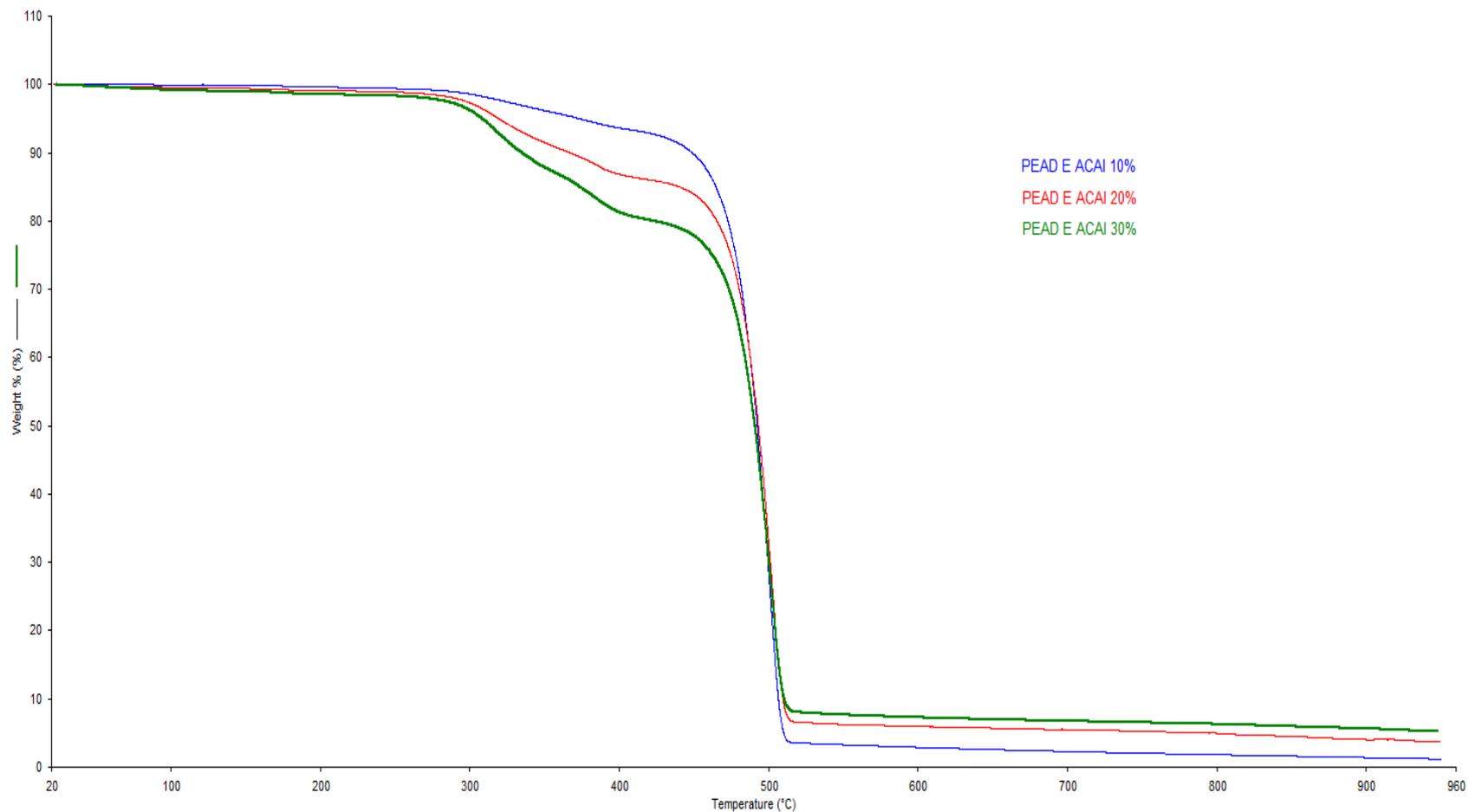
Os resíduos à 900°C são maiores, quanto maior o teor de fibra, indicando elevado teor de carbono fixo na biomassa utilizada.

RESULTADOS E DISCUSSÕES – VALORES OBTIDOS NAS CURVAS DOS COMPÓSITOS DE PEAD COM AÇAÍ.

Amostra	Ti (°C) 1ª. perda	Onset (°C) 1ª. perda	Ti (°C) 2ª. perda	Onset (°C) 2ª. perda	1ª. perda (%)	2ª. perda (%)	Resíduo (%)
10%	258,1	282,8	410,1	470,5	6,2	91,6	1,2
20%	242,6	291,5	419,8	476,8	13,8	80,6	3,7
30%	243,3	289,1	422,2	475,6	19,9	73,4	5,2

Fonte: O AUTOR (2019)

RESULTADOS E DISCUSSÕES – TGA DAS AMOSTRAS COM 10, 20 E 30% DE FIBRA DE AÇAÍ.



RESULTADOS E DISCUSSÕES – Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Os compósitos apresentaram uma diminuição nos valores de entalpia, diminuição essa coerente com as adições de biomassa da casca do Açaí, que não apresentou fusão apreciável.

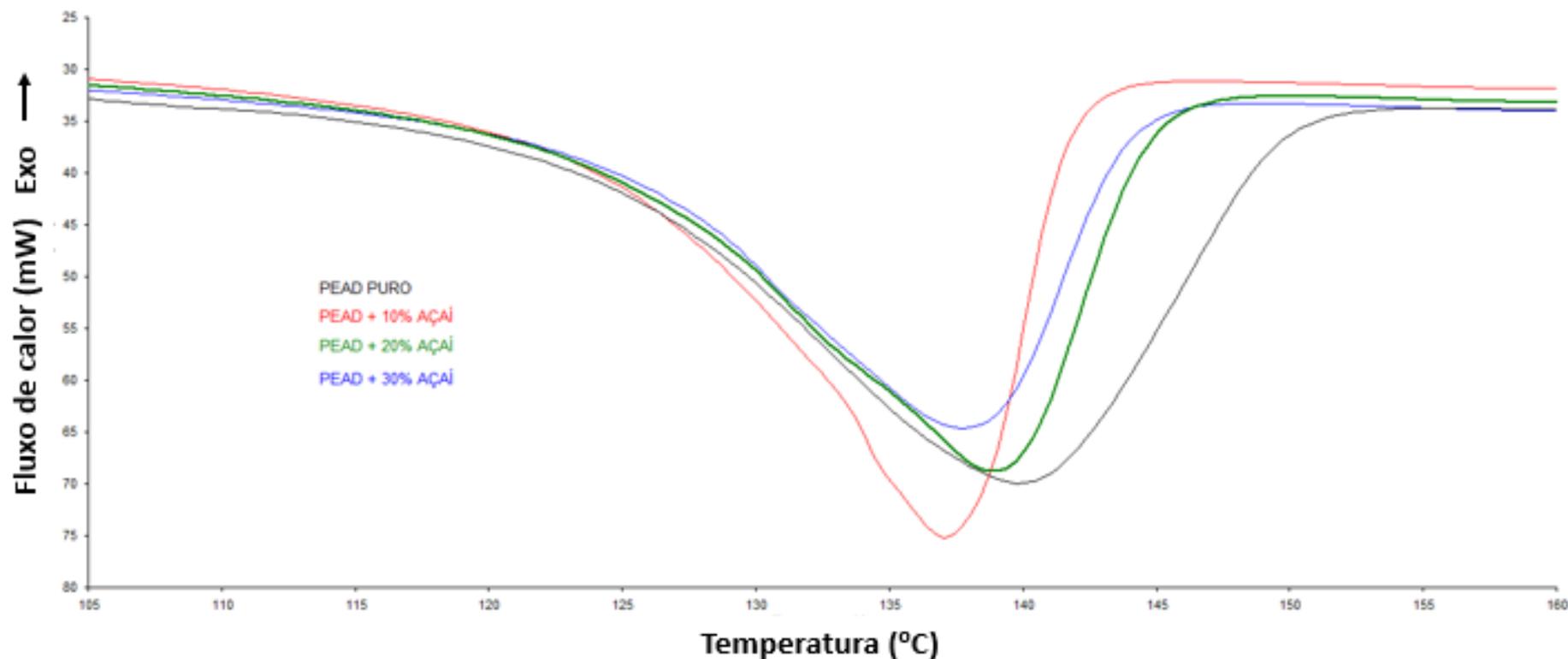
A biomassa de Açaí apresentou uma temperatura de transição vítrea (T_g) próxima de 60°C em decorrência da transição vítrea da lignina. Não foi possível observar a fusão parcial de partículas cristalinas da lignina, uma vez que, um pico a $99,5^{\circ}\text{C}$, que é característico de mudança de estado físico da água, encobriu os efeitos térmicos que se desejava observar.

RESULTADOS E DISCUSSÕES – Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Amostras	T _g (°C)	T _{Onset} (°C)	Pico (°C)	ΔH (J/g)	Cristalinidade
PEAD puro	-----	121,23	138,73	178,5	-
Açaí puro	56,09	57,8	99,5	-----	-
PEAD-10%	-----	121,5	137,1	167,8	-
PEAD-20%	-----	122,3	139,1	150,4	-
PEAD-30%	-----	123,8	138,1	137,1	-

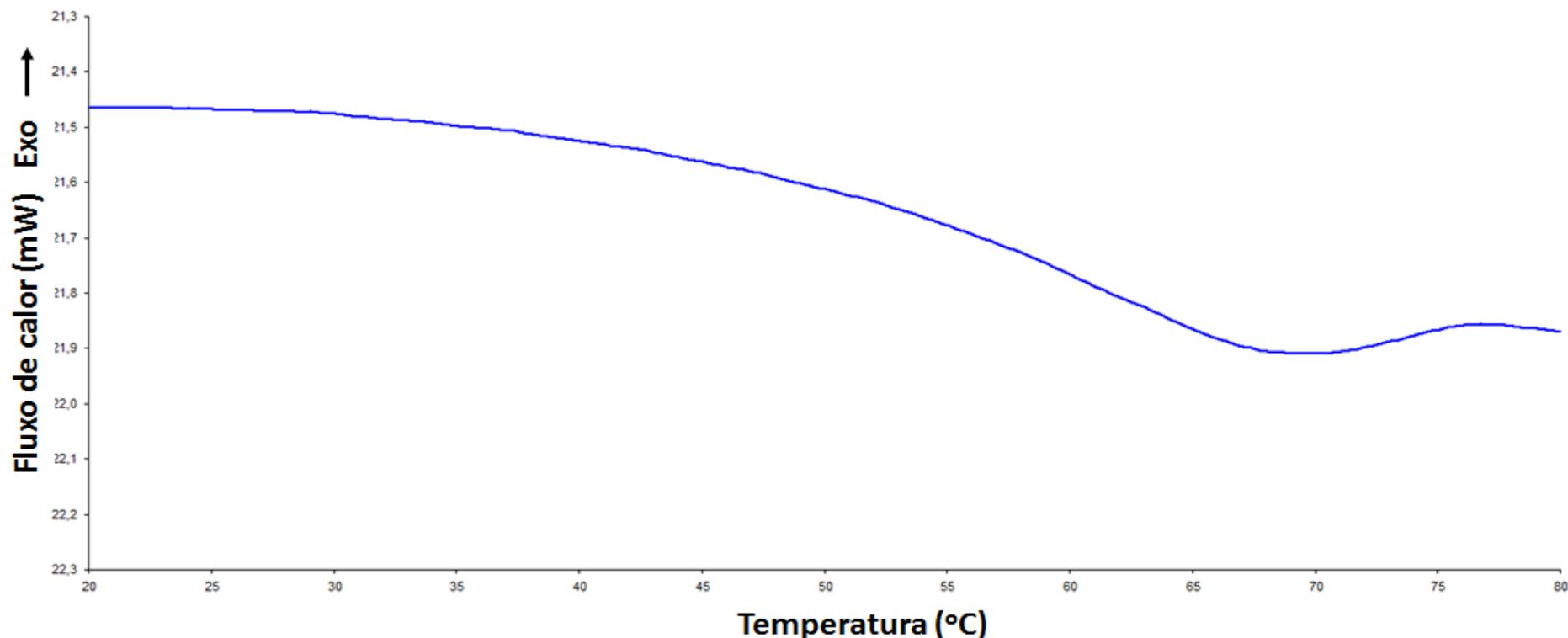
Fonte: O AUTOR (2019)

RESULTADOS E DISCUSSÕES – Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)



Fonte: O Autor (2019)

RESULTADOS E DISCUSSÕES – Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) – Biomassa da Casca do Açaí



Fonte: O Autor (2019)

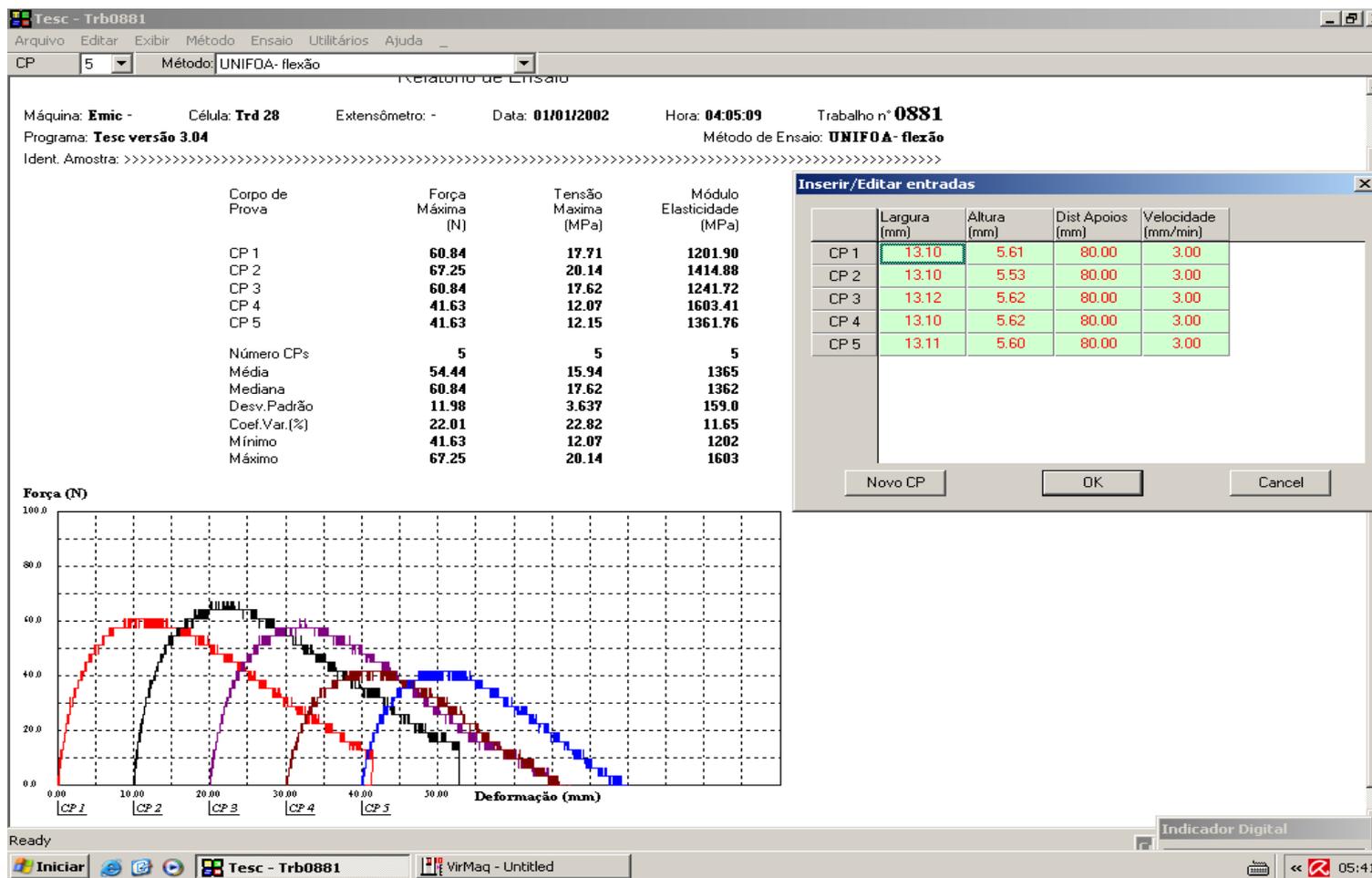
RESULTADOS E DISCUSSÕES – ENSAIO DE FLEXÃO

Compósitos	Tensão Máxima (MPa)	Módulo de Elasticidade (MPa)
PEAD – 10%	22,97 ± 2,98	1231 ± 187,4
PEAD – 20%	18,66 ± 2,37	1120 ± 174,9
PEAD – 30%	15,94 ± 3,64	1365 ± 159,0

* Módulo de Elasticidade (Módulo de Flexão Secante) do PEAD puro = 1375 MPa

Fonte: O Autor (2019)

RESULTADOS E DISCUSSÕES – ENSAIO DE FLEXÃO 30%



Fonte: O AUTOR (2019)

RESULTADOS E DISCUSSÕES – ENSAIO DE TRAÇÃO

Compósitos	Tensão de Escoamento (MPa)	Tensão Máxima (MPa)	Alongamento (%)
PEAD – 10%	8,07 ± 0,35	13,48 ± 0,49	76,27 ± 7,61
PEAD – 20%	7,51 ± 0,17	12,27 ± 0,13	56,73 ± 9,11
PEAD – 30%	7,01 ± 0,24	10,67 ± 0,18	25,54 ± 2,95

*Tensão de escoamento do PEAD puro = 30 MPa

Fonte: O Autor (2019)

RESUMO DOS RESULTADOS

- Aplicação em diversas áreas
- Caracterização dos compósitos as principais conclusões foram:
 - **Picnometria de hélio:** Não acarretou um aumento significativo, logo, peças feitas desse compósito terão praticamente o mesmo peso.
 - **Tração e Flexão:** Diminuição significativa na resistência mecânica (tensão máxima), quando comparados ao PEAD, devido ao fato de que o reforço pode ter promovido uma redução da ductilidade dos compósitos.
 - **TGA:** Constatado que a resistência térmica dos compósitos reduziu com as adições de biomassa.
 - **DSC:** Apresentaram uma diminuição nos valores de entalpia, diminuição essa coerente com as adições de biomassa da casca do Açaí, que não apresentou fusão apreciável.

CONCLUSÕES

Com a análise dos resultados obtidos neste trabalho, foi possível avaliar o efeito da adição de biomassa de casca do açaí no PEAD sobre algumas propriedades dos compósitos de PEAD reforçados com essas fibras e sua possível aplicação em diversas áreas.

Portanto, com a adição da biomassa da casca do açaí no PEAD obteve-se um material com até 30% menos polímero e com propriedades mecânicas e térmicas viáveis para determinadas aplicações do PEAD, podendo produzir produtos mais ecológicos.

Sugestões para trabalhos futuros

- Realização dos ensaios mecânicos de impacto e dureza;
- Caracterização térmica via DMA;
- Microscopia Eletrônica de Varredura na fratura dos cdp's de tração: verificação da homogeneidade do reforço na matriz;
- Verificação da cristalinidade via DRX – influência da adição da biomassa de açaí;
- Determinação do índice de fluidez dos compósitos – verificação da influência da adição da biomassa de casca do Açaí no parâmetro de injeção de peças plásticas.

Obrigado!