

Aplicação de um planejamento fatorial para a avaliação das propriedades mecânicas, térmicas, morfológicas e de escoamento de compósitos à base de PEAD e CaCO₃

Application of a factorial planning for the evaluation of mechanical, thermal, morphologic and flow properties of PEAD and CaCO₃ composites

Ana Lúcia Nazareth da Silva¹, Luiz Carlos Bertolino²,
Rachel Oliveira Nasser³, Leticia Sousa da Costa³,
Amanda Alves de Melo³, Lucas Pereira Sampaio Marquezine³,
Antonio Henrique Monteiro da Fonseca Thomé da Silva⁴,
Victor Oliveira Alves³, C. R.V Nascimento.⁵

¹ Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA/UFRJ - Cidade Universitária – Av. Horácio Macedo, 2.030, Rio de Janeiro, RJ.

e-mail: ananazareth@ima.ufrj.br

² Centro de Tecnologia Mineral – CETEM/MCT - Cidade Universitária, Av. Pedro Calmon, 900, Rio de Janeiro, RJ

e-mail: lcbertolino@cetem.gov.br

³ Instituto Federal do Rio de Janeiro – IFRJ - Avenida República do Paraguai, 120, Sarapuí- Duque de Caxias, Rio de Janeiro, RJ

e-mails: rachel.nasser@ifrj.edu.br; leticiacosta9@hotmail.com; lagdemelo@gmail.com; lucas.marquezine@gmail.com; victor_amorim@hotmail.com

⁴ Universidade Federal Fluminense (UFF)/Departamento Agrícola e Meio Ambiente - Rua Passo da Pátria, 156- Campus da Praia Vermelha - São Domingos, Niterói, RJ

e-mail: antoniohmfts@id.uff.br

⁵ Programa de Engenharia Metalurgica – PEMM/COPPE/UFRJ - Cidade Universitária, Centro de Tecnologia-Bloco F

CEP: 21941-908, Rio de Janeiro, RJ

e-mail: crabello@metalmat.ufrj.br

RESUMO

Atualmente, compósitos à base de polímero/carga mineral têm sido alvo de grande interesse, tanto em indústrias quanto em pesquisas acadêmicas, devido à melhora significativa nas propriedades dos materiais quando comparadas ao polímero virgem. O carbonato de cálcio (CaCO₃) é um dos materiais mais abundantes do planeta e tem sido geralmente usado na obtenção de compósitos poliméricos. As propriedades de suas partículas (tamanho, forma e módulo) podem provocar um efeito significativo, especialmente no comportamento mecânico. As misturas PEAD/CaCO₃ são amplamente usadas na indústria automotiva. No presente estudo, o efeito da incorporação de CaCO₃ nas propriedades mecânicas e de escoamento destas misturas foi avaliado através de um planejamento fatorial simples de dois níveis, do tipo 2ⁿ, com n = 3 fatores: teor de carga; tamanho de partícula e velocidade de rotação da rosca. As variáveis de resposta analisadas foram: módulo de Young e resistência ao impacto e índice de fluidez (MFI). Os resultados mostraram que, dentro dos níveis estabelecidos, o fator que apresentou mais impacto nas variáveis de resposta foi o teor de carga mineral.

Palavras chaves: PEAD, CaCO₃, mistura de PEAD/CaCO₃, caracterização.

ABSTRACT

In recent years, polymer/mineral filler composites have attracted great interest, both in industries and academic researches, because they often show a remarkable improvement of materials properties when com-

pared to virgin polymers. Calcium carbonate, CaCO_3 , is one of the most abundant materials on the planet and it has been often used to obtain polymer composites. The properties of its particles (size, shape and modulus) can provoke a significant effect, especially on mechanical behavior. HDPE/ CaCO_3 compounds are widely used in the automotive industry. In the present study, the effect of CaCO_3 addition to the mechanical and flow properties of these compounds was evaluated using a simple 2^n factorial design, with $n = 3$ factors: filler content; particle size and screw speed. The dependent variables analyzed were: Young modulus; impact strength and melt flow index (MFI). The results showed that the greatest impacts on the dependent variables were related to changes on mineral filler content.

Keywords: HDPE, CaCO_3 , HDPE/ CaCO_3 blends, Characterization.

1. INTRODUÇÃO

TEIXEIRA *et al.* [1] revelaram que, inicialmente, o principal objetivo de incorporação de cargas minerais em materiais poliméricos era de baratear o custo do produto final. Atualmente, as cargas são geralmente usadas para cumprir papéis funcionais, tais como aumento da rigidez e melhoramento da estabilidade dimensional do polímero

Segundo RABELLO [2], as cargas minerais podem ser definidas como materiais sólidos, não solúveis, que são adicionados aos polímeros em quantidades suficientes para diminuir os custos e/ou alterar suas propriedades físicas. Além de aumentar a viscosidade do material fundido, as cargas geralmente diminuem a resistência ao impacto e muitas vezes podem contribuir para uma maior propagação de trincas, diminuindo a resistência à fadiga do produto final. Entretanto, trabalhos encontrados na literatura [3, 4] mostram que, dependendo do tipo, do teor incorporado e do tamanho de partícula de carga, é possível obter um balanço adequado entre rigidez e tenacidade. Neste cenário, a carga mineral é tratada como um componente de um material conjugado, e não como um simples aditivo para baratear o custo do polímero. Neste caso, o termo composto polimérico é usado para definir uma combinação de dois ou mais materiais, cada qual permanecendo com suas características individuais em uma estrutura bifásica: a fase contínua ou matriz, representada pelo polímero, e a fase dispersa, representada pelas cargas, reforçantes ou não.

Muitos estudos envolvendo a modificação de polímeros semicristalinos com cargas particuladas rígidas mostram que ocorre um decréscimo significativo da tenacidade em relação aos polímeros puros. Porém, outras pesquisas demonstram um aumento na tenacidade com cargas particuladas rígidas em determinados sistemas, tais como compósitos à base de polipropileno (PP)/carga e polietileno (PE)/carga [5, 8].

Segundo JORDAN *et al* [9], tradicionalmente, compósitos são reforçados com micropartículas; entretanto, mais recentemente, técnicas de processamento têm sido desenvolvidas para a incorporação de partículas cada vez menores. Teorias envolvendo “micromecanismos” revelam que as propriedades finais dos compósitos, tal como módulo de Young, estão relacionadas às propriedades dos constituintes; da fração volumétrica dos componentes; da forma e arranjo das partículas da carga e interface matriz/carga.

Cargas particuladas vêm sendo usadas como agentes tenacificadores. A teoria é similar ao mecanismo de tenacificação com elastômeros. As partículas rígidas devem se “desligar” da matriz e criar um volume livre em um nível de tamanho sub-micron, o que permite que o material seja capaz de absorver grandes quantidades de energia [9].

A literatura informa que, em geral, em matrizes dúcteis, cargas particuladas aumentam a fragilidade dos compósitos; enquanto que em matrizes rígidas, ocorre o inverso, ou seja, a fragilidade é reduzida [10]. Entretanto, existem artigos técnicos que mostram o aumento da tenacidade com a incorporação de partículas rígidas no PP [11] e no polietileno de alta densidade (PEAD) [12].

PÉREZ *et al* [13] avaliaram a influência da adição de diferentes tipos de cargas minerais no comportamento de fratura do PP. Neste estudo, nanopartículas de Al_2O_3 , SiO_2 , argila (Cloisite 20A) e micropartículas de CaCO_3 foram estudadas quanto ao seu efeito no comportamento de falha da matriz de PP. Os resultados mostraram que o compósito à base de PP/ CaCO_3 exibiu o melhor comportamento de tração, ou seja, maior ductilidade, mantendo a resistência e a rigidez do PP puro. Os autores também observaram que os compósitos com SiO_2 e argila apresentaram os piores resultados quanto à resistência à tração e ductilidade, e relacionaram tais comportamentos ao efeito das cargas como agentes de nucleação.

De acordo com OSMAN *et al* [14], um pré-requisito para cargas minerais atuarem como agentes tenacificadores é a sua completa dispersão (quebra dos aglomerados em partículas primárias) e a sua distribuição uniforme na matriz polimérica, já que os aglomerados agem como sítios de iniciação de fratura, levando à fratura prematura do material. Sendo assim, os parâmetros de processo, tais como as características da carga

mineral usada e as variáveis de processamento, são fatores importantes para alcançar as propriedades desejadas.

No presente trabalho será avaliado o uso de um planejamento fatorial como ferramenta para o estudo sobre o efeito da incorporação de cargas inorgânicas, no caso o CaCO_3 , sobre matrizes termoplásticas, como o polietileno de alta densidade (PEAD). Fatores como incorporação de CaCO_3 , tamanho de partícula e velocidade de processamento podem exercer influência significativa nas propriedades finais da mistura PEAD/ CaCO_3 , o que faz com que experimentos devam ser realizados para a avaliação do grau de influência destes fatores, além de possíveis efeitos sinérgicos.

Com o objetivo de buscar uma matriz de ensaios otimizada, permitindo a avaliação dos efeitos principais e de interação de cada um dos fatores que potencialmente impactam nas propriedades finais das misturas produzidas, o trabalho em questão adota a análise de Variância (ANOVA) com base em um planejamento fatorial simples, do tipo 2^n , em que n é o número de fatores e $n = 3$. As variáveis de processo adotadas para análise foram:

Teor de CaCO_3 : a adição de CaCO_3 teve por objetivo verificar o efeito da substituição de parte da resina virgem pela carga mineral sobre as propriedades finais da mistura. Foram avaliados dois teores de CaCO_3 : 30 e 10%, m/m.

Tamanho de partícula: o tamanho de partícula de CaCO_3 tem efeito sobre a eficiência no processo de dispersão na matriz polimérica e, conseqüentemente, nas propriedades finais do compósito. Foram adotados dois tamanhos de partícula: 6 e $15\mu\text{m}$.

Velocidade de rotação das roscas: o efeito da velocidade de mistura está relacionado ao tempo de residência do material dentro da extrusora, impactando também no nível de dispersão entre as fases. Neste trabalho foram definidas duas velocidades: 300 e 100 rpm.

As variáveis de resposta adotadas para análise foram: módulo de Young (Y_1), resistência ao impacto (Y_2) e índice de fluidez (MFI) (Y_3).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

O polímero utilizado neste estudo para a realização das misturas foi o polietileno de alta densidade (PEAD) – BS002W, cedido gentilmente pela Braskem Petroquímica, com densidade $d=0,959\text{ g/cm}^3$ e índice de fluidez MFI (2,16 kg, 190°C)=0,33 g/10min.

A calcita, proveniente do Espírito Santo (ES), foi beneficiada através de etapas envolvendo moagem, lavagem e filtração, de modo a produzir, no final dos processos de beneficiamento, duas amostras de CaCO_3 . A Tabela 1 mostra algumas das características dos carbonatos usados neste trabalho.

Tabela 1: Características dos carbonatos de cálcio.

	Ca ₁	Ca ₂
D ₅₀ - μm^*	2	7
D ₉₀ - μm^*	16	36
Área superficial - m^2/g^*	3,45	1,84

*Dados obtidos nos laboratórios do CETEM, em equipamento Mastersizer, modelo 2000, da Malvern Instruments

2.2 Preparação das Misturas

Antes do processamento, os polímeros foram secos em estufa a vácuo, durante 12h, a 50°C . As misturas foram processadas em extrusora dupla rosca TeckTril, $L/D=40$ e diâmetro de rosca ($\phi=20\text{mm}$). O perfil de temperatura usado foi $90/160/180/180/180/190/190/190/190/200^\circ\text{C}$. Um pacote de antioxidante *Fiberstab* L179, na proporção de 0,2%, m/m, foi adicionado com o objetivo de estabilizar o compósito durante o processamento.

Os corpos de prova usados nos testes mecânicos foram preparados em injetora Arburg, modelo 270S, com perfil de temperatura de 150 (alimentação)/ $160/170/180/190^\circ\text{C}$ (bico). A temperatura do molde foi de 60°C .

Os ensaios de tração foram realizados em Máquina Universal EMIC, modelo DL 3000, com velocidade de separação das garras de 50mm/min, de acordo com a norma ASTM D638, para corpos de prova do Tipo I. A Análise de resistência ao impacto foi realizada em equipamento Resil Impactor, da CEAST, baseado na norma ASTM D256, com martelo de 2KJ. O índice de fluidez foi avaliado em equipamento modelo LMI 4000, da Dynisco, de acordo com a norma ASTM D1238, com carga de 2,16Kg e temperatura de 190°C.

A Tabela 2 apresenta as variáveis de processo e os níveis adotados para o processamento dos materiais.

Tabela 2: Variáveis de processo e níveis estabelecidos no planejamento 2ⁿ

VARIÁVEL DE PROCESSO	NÍVEL SUPERIOR (+1)	NÍVEL INFERIOR (-1)
Teor de CaCO ₃ (% m/m) – X ₁	30	10
Tamanho de partícula – D ₉₀ * (µm) – X ₂	36	16
Velocidade da rosca (rpm) – X ₃	300	100

Os dados de resposta foram analisados estatisticamente utilizando-se um modelo fatorial simples 2³ (total de 8 experimentos), com o auxílio do programa *Statistica*, versão 8.0. Os resultados do planejamento fatorial podem ser descritos pelo modelo matemático apresentado pela Equação 1:

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 + b_{123}X_1X_2X_3 \quad (1)$$

Em que Y é a resposta, b₀ é a média dos efeitos na resposta Y, X_i são os efeitos principais e X_{ijk} são os efeitos da interação entre os fatores X₁, X₂ e X₃.

3. RESULTADOS

A combinação dos diferentes fatores em seus diferentes níveis levou a um total de oito experimentos, como mostra a Tabela 3.

Tabela 3: Planejamento Fatorial 2³ – PEAD/CaCO₃

EXPERIMENTO	X1	X2	X3	Y1 (MPa)	Y2 (J/M)	Y3 (G/10MIN)
1	+1	+1	+1	1627 ± 45	137,19 ± 0,26	0,80 ± 0,01
2	-1	+1	+1	1129 ± 68	111,45 ± 7,18	1,20 ± 0,01
3	+1	-1	+1	1616 ± 77	233,10 ± 22,92	1,20 ± 0,01
4	-1	-1	+1	1102 ± 57	119,84 ± 5,85	1,20 ± 0,01
5	+1	+1	-1	1777 ± 63	120,67 ± 11,19	1,00 ± 0,28
6	-1	+1	-1	1101 ± 37	111,06 ± 6,34	1,60 ± 0,01
7	+1	-1	-1	1546 ± 212	230,73 ± 51,13	1,20 ± 0,01
8	-1	-1	-1	1151 ± 32	117,80 ± 4,26	1,20 ± 0,01

Y₁ = módulo de Young; Y₂ = resistência ao impacto; Y₃ = índice de fluidez

A Tabela 4 mostra as propriedades de tração do PEAD puro, processado nas mesmas condições dos compósitos; porém, usando a maior velocidade de mistura (300 rpm).

As análises de caracterização também foram realizadas nas mesmas condições usadas para a determinação das propriedades dos compósitos.

Tabela 4: Propriedades do PEAD processado, sem a incorporação do CaCO₃

PROPRIEDADES	
Módulo de Young (MPa)	426 ± 17
Resistência ao impacto (J/m)	267,80 ± 23,22
Índice de Fluidez (MFI) (g/10 min)	0,88 ± 0,18

4. DISCUSSÃO

4.1 Análise Estatística dos Resultados:

Análise de Normalidade e Homoscedasticidade

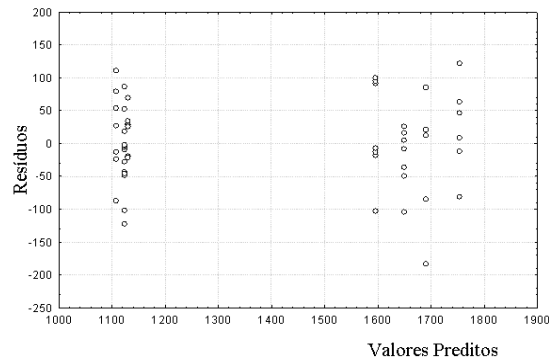


Figura 1: Resíduos X Valores Preditos para a variável MÓDULO DE YOUNG.

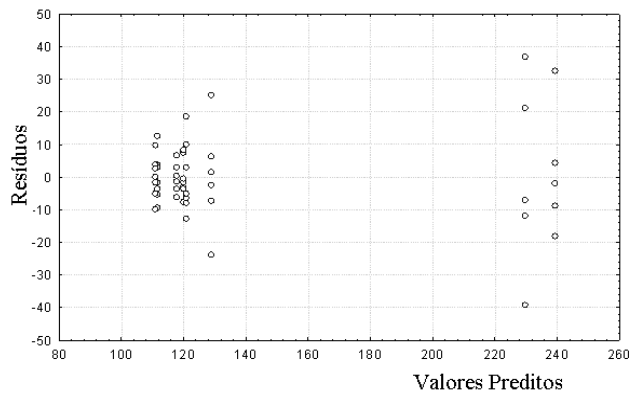


Figura 2: Resíduos X Valores Preditos para a variável RESISTÊNCIA AO IMPACTO.

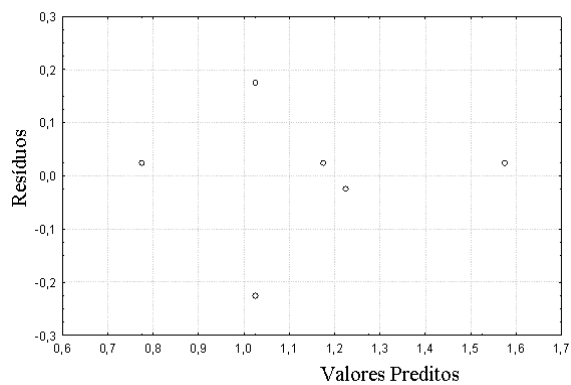


Figura 3: Resíduos X Valores Preditos para a variável MFI.

Anteriormente à análise da influência de cada fator sobre as variáveis de resposta analisadas, torna-se necessário verificar se os resíduos – decorrentes da diferença entre a distribuição real dos pontos experimentais e os valores preditos pelo modelo matemático proposto pelo planejamento fatorial – apresentam distribuição

normal. Para tal verificação, foram realizados os testes de Shapiro-Wilks e Lilliefors, considerando uma significância de $\alpha = 0,05$ (95%). Tanto os resultados de módulo de Young (Shapiro-Wilks – $p = 0,51$ / Lilliefors – $p = 1,0$), quanto de resistência ao impacto (Lilliefors – $p = 0,05$) indicaram a normalidade dos resíduos. No caso da análise de índice de fluidez (MFI), o número reduzido de amostras não permitiu uma análise mais conclusiva sobre a normalidade dos resíduos.

A avaliação de homoscedasticidade foi feita a partir da avaliação dos gráficos de resíduos *versus* valores preditos pelo modelo estatístico. Em todos os casos, as variâncias se mostraram, em geral, homogêneas, como mostram as Figuras 1 a 3.

4.2 Avaliação dos efeitos e suas interações:

Os efeitos principais e de interação dos fatores de entrada (variáveis de processo) – Teor de Carbonato de Cálcio; Tamanho de Partícula e Velocidade de Processamento – foram analisados nas variáveis de resposta analisadas – Módulo de Young; Resistência ao Impacto e MFI – Tabelas 5-7.

As tabelas a seguir mostram os valores dos efeitos para os fatores analisados e suas interações sobre as variáveis de resposta.

Tabela 5: Avaliação dos efeitos sobre a propriedade MÓDULO DE YOUNG – $R^2 = 0,95$.

FATOR	EFEITO	ERRO PADRÃO	P
Interseção	1396	9	0
Teor de CaCO ₃ (% , m/m)	550	18	0
Tamanho de partícula (µm)	23,27	17,89	0,20
Velocidade (rpm)	-54,941	17,919	0,004
e (2)	34,92	17,89	0,06
e (3)	-44,37	17,92	0,02
e (3)	-4,66	17,89	0,80

Tabela 6: Avaliação dos efeitos sobre a propriedade RESISTÊNCIA AO IMPACTO - $R^2 = 0,94$.

FATOR	EFEITO	ERRO PADRÃO	P
Interseção	147	2	0
(1) Teor de CaCO ₃ (% , m/m)	64,59	3,77	0,00
(2) Tamanho de partícula (µm)	-58,67	3,77	0,00
(3) Velocidade (rpm)	5,02	3,77	0,19
(1) e (2)	-51,11	3,77	0,00
(1) e (3)	3,80	3,77	0,32
(2) e (3)	-0,75	3,77	0,84

Tabela 7: Avaliação dos efeitos sobre a propriedade MFI - $R^2 = 0,89$.

FATOR	EFEITO	ERRO PADRÃO	P
Interseção	1,18	0,03	0,00
(1) Teor de CaCO ₃ (% , m/m)	-0,25	0,05	0,00
(2) Tamanho de partícula (µm)	-0,05	0,05	0,35
(3) Velocidade (rpm)	-0,15	0,05	0,02
(1) e (2)	-0,25	0,05	0,00
(1) e (3)	0,05	0,05	0,35
(2) e (3)	-0,15	0,05	0,02

Os resultados da Tabela 5 mostram que apenas a variável **Tamanho de partícula** não se mostrou relevante no processo ($p > 0,05$). Nesse caso, um aumento do teor de CaCO_3 de 10 para 30 %, m/m conduziu a um aumento do módulo de Young de, em média, 550MPa, ou seja, o aumento do teor de carga na composição levou à produção de materiais com maior rigidez. Além disso, é possível também observar que a utilização de velocidades mais elevadas (300 rpm) promoveu uma pequena redução dos valores de módulo de Young (tendo em vista os desvios obtidos das análises) de, em média, 55 MPa. Outra observação é que apenas o efeito de interação entre o **Teor de CaCO_3** e a **Velocidade** foi considerado significativo ($p < 0,05$) para o processo em questão. Tal comportamento pode ser explicado tendo em vista que a combinação dos fatores alta velocidade e maior teor de carga deve ter favorecido à ocorrência de um certo nível de aglomeração das partículas de CaCO_3 , afetando o comportamento elástico dos compósitos sob tração e, conseqüentemente, produzindo materiais de menor rigidez.

A Tabela 6 mostra que as variáveis **Teor de CaCO_3** e **Tamanho de partícula** foram consideradas significativas ($p < 0,05$). Nesse caso, um aumento do teor de carga de 10 para 30%, m/m, levou a um aumento de, em média, 65J/m, na resistência ao impacto do produto final. Tal comportamento provavelmente está relacionado ao mecanismo de tenacificação que pode ocorrer na matriz plástica quando carga mineral (dependendo do teor e do grau de dispersão da carga sobre a matriz) é incorporada. Os resultados também mostram que o aumento do tamanho de partícula da carga levou a um decréscimo da resistência ao impacto em torno de 60J/m. Isso deve estar relacionado à ocorrência de aglomerados que atuam como concentradores de tensão na matriz plástica, diminuindo a resistência ao impacto do material. É possível também observar que o efeito de interação entre **Teor de CaCO_3** e **Tamanho de partícula** foi considerado significativo ($p < 0,05$), sinalizando que estas variáveis influenciam na propriedade de resistência ao impacto dos materiais de forma conjunta, não podendo ser analisadas separadamente.

A Tabela 7 mostra que, em termos dos valores de índice de fluidez (MFI), apenas a variável **Tamanho de partícula**, na faixa de variação estabelecida, não foi considerada relevante para o nível de significância adotado. Em geral, observou-se uma redução nos valores de MFI com o aumento do teor de CaCO_3 e com o aumento da velocidade de processamento. Em outras palavras, teores mais elevados de carga, como esperado, tendem a produzir materiais com maior viscosidade, ou seja, menor fluidez. O aumento da velocidade de mistura leva à dispersão mais eficiente da carga sobre a matriz, produzindo também materiais com maior viscosidade (menor MFI).

As Equações 1 a 3 foram construídas a partir dos coeficientes relativos às equações de regressão para as variáveis nos níveis adotados.

$$\text{MÓDULO DE YOUNG} = 855 + 27,88 X_1 - 4,14 X_2 + 0,22 X_3 + 0,39 X_1X_2 \quad (1)$$

$$\text{RESISTÊNCIA AO IMPACTO} = 32,77 + 8,81 X_1 + 5,01 X_2 - 0,57 X_1X_2 \quad (2)$$

$$\text{MFI} = 0,80 + 0,012 X_1 + 0,083 X_2 \quad (3)$$

4.3 Gráficos 2D

Outra ferramenta importante que pode ser utilizada na avaliação dos efeitos de resposta é a construção de gráficos bidimensionais, relacionando os fatores – Teor de CaCO_3 ; Tamanho de partícula e Velocidade de mistura, com as variáveis dependentes – MÓDULO DE YOUNG; RESISTÊNCIA AO IMPACTO e MFI.

A Figura 4 mostra que o aumento do teor de carga de 10 para 30% m/m tende a aumentar o módulo elástico e que este comportamento é mais acentuado em velocidades mais baixas de processamento. Mais uma vez, tal comportamento pode ser explicado tendo em vista que velocidades mais altas e maior teor de carga tendem a favorecer a aglomeração das partículas de CaCO_3 , afetando suas propriedades elásticas, causando, conseqüentemente, um decréscimo do módulo elástico do produto final. Além disso, através dos gráficos obtidos, pode-se também observar que a faixa de tamanho de partícula analisada, tendo em vista os desvios das medidas, não alterou significativamente os valores de módulo obtidos.

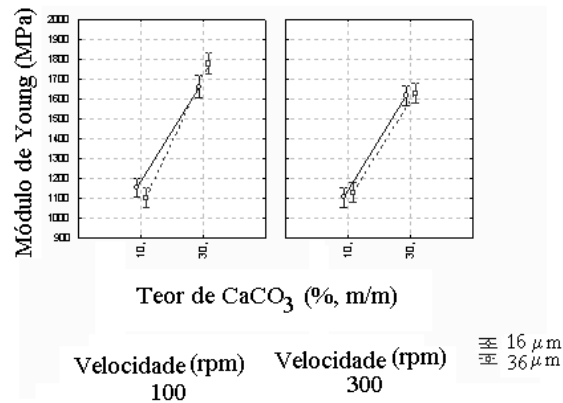


Figura 4: Análise Teor de Carbonato X Velocidade de processamento X Tamanho de partícula para a variável MÓDULO DE YOUNG.

A Figura 2 mostra a avaliação da propriedade de resistência ao impacto frente à variação dos parâmetros – teor de CaCO₃; tamanho de partícula e velocidade de mistura. É possível observar que a variável velocidade de mistura, na faixa de variação analisada, não alterou significativamente a propriedade em questão. Entretanto, com o aumento do teor da carga, houve um aumento da resistência ao impacto do produto final. Esse aumento foi mais pronunciado quando partículas de CaCO₃ de menor tamanho foram incorporadas à matriz de PEAD. Normalmente, a adição de carga mineral em uma matriz plástica leva ao decréscimo da propriedade de resistência ao impacto do material; porém, dependendo do tamanho da partícula e da forma com que a carga fica dispersa na matriz, é possível a ocorrência do chamado mecanismo de tenacificação [9]. Como já mencionado, a literatura revela que neste processo de tenacificação, as partículas rígidas tendem a se “desligarem” da matriz, criando um volume livre em um nível de tamanho sub-micron, levando a uma maior absorção de energia e, conseqüentemente, da propriedade de resistência ao impacto do material. Entretanto, tamanho de partícula maior tende a formar aglomerados, levando à formação de sítios de iniciação de fratura [14]. Por isso, não foi observado um aumento significativo da resistência ao impacto dos compósitos quando CaCO₃ de maior tamanho de partícula foi incorporado.

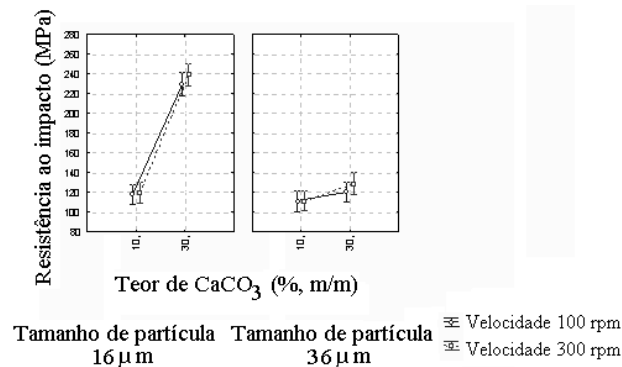


Figura 5: Análise Teor de Carbonato X Velocidade de processamento X Tamanho de partícula para a variável RESISTÊNCIA AO IMPACTO.

A Figura 3 mostra a avaliação da propriedade de índice de fluidez frente à variação dos parâmetros – teor de CaCO₃; tamanho de partícula e velocidade de mistura.

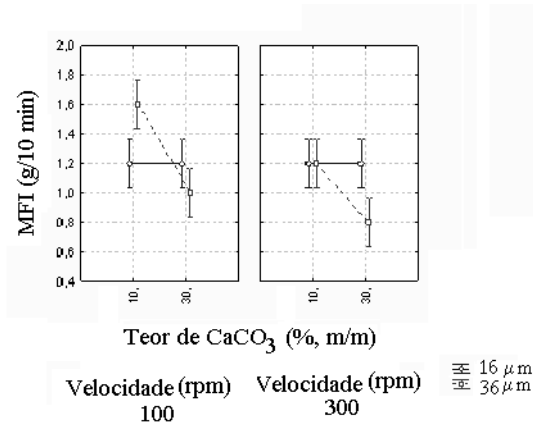


Figura 6: Análise Teor de Carbonato X Velocidade de processamento X Tamanho de partícula para a variável MFI.

É possível observar a influência da velocidade e do teor de CaCO₃ de forma mais significativa quando se avaliam compósitos utilizando-se o maior tamanho de partícula (36μm). São produzidos materiais com menores valores de MFI, em geral, ao se utilizarem maiores velocidades de processamento e maiores teores de CaCO₃. Tal comportamento provavelmente deve-se ao fato de que maiores taxas de cisalhamento (maiores tensões cisalhantes) atuam sobre os aglomerados de partículas (gerados principalmente com cargas de maior tamanho e em maior teor), rompendo esses aglomerados e, conseqüentemente, levando a uma melhor dispersão da carga na matriz de PEAD, ocasionando um decréscimo da fluidez dos compósitos.

4.4 Análise PEAD puro versus compósitos PEAD/CaCO₃:

Para uma melhor avaliação sobre o efeito da incorporação da carga CaCO₃ na matriz plástica foi realizado o processamento do PEAD puro, com o mesmo perfil de temperatura usado na preparação dos compósitos; porém, baseado nos resultados do planejamento fatorial, em que foi verificado que a maior velocidade de mistura tende a levar a uma melhor dispersão da carga na matriz polimérica sem impactar significativamente nas propriedades de rigidez e resistência ao impacto, decidiu-se processar o polímero puro na maior velocidade (300 rpm) para efeito comparativo com os compósitos produzidos nesta condição.

Novas análises também foram realizadas para avaliar o efeito da adição da carga mineral no PEAD. As propriedades térmicas foram analisadas por calorimetria diferencial de varredura (DSC) na faixa de temperatura de 30 a 240°C. O comportamento de fusão e cristalização do PEAD e dos compósitos PEAD/CaCO₃ foi avaliado sob uma taxa de aquecimento e resfriamento de 10°C/min. O grau de cristalinidade foi calculado utilizando o calor de fusão do PEAD 100% cristalino de 293J/g.

A morfologia dos materiais foi examinada em microscópio eletrônico de varredura da marca Fei, modelo Quanta 400. As amostras foram fraturadas em nitrogênio líquido, secas, metalizadas e analisadas a uma voltagem de 20 kV.

A Tabela 11 mostra os resultados dos compósitos e do PEAD puro, processados nas mesmas condições.

Baseado nos resultados obtidos no planejamento experimental, pode-se dizer, de uma forma geral, que a incorporação do CaCO₃ à matriz do PEAD levou ao aumento da propriedade relacionada à rigidez (módulo de Young). Tal resultado já é esperado e apresentado em diversos artigos técnicos [15, 19].

A tabela também mostra que a adição da carga leva ao decréscimo da resistência ao impacto, em função do efeito da carga, já mencionado, como concentrador de tensão. Entretanto, na condição de maior velocidade de processamento, apesar da incorporação de maior teor de CaCO₃ ao sistema, não houve variação da resistência ao impacto do produto final. Provavelmente, a maior velocidade promoveu o decréscimo da viscosidade do sistema (maior taxa de cisalhamento), levando a uma transferência de tensões sobre os aglomerados da carga, favorecendo a ocorrência de um processo de dispersão mais eficiente da carga na matriz. Tal comportamento foi evidenciado no sistema em que o tamanho de partícula foi menor e maior o teor de carga, sugerindo que não houve, nestas condições, a atuação da carga como concentrador de tensão, mantendo a resistência ao impacto e, ao mesmo tempo, aumentando a rigidez do produto final. Estes dados estão de acordo com os observados na literatura [13].

Tabela 8: Propriedades mecânicas e de escoamento do PEAD e dos compósitos PEAD/CaCO₃

EXPERI- MENTO	TEOR DE CaCO ₃ (%, m/m)	TAMANHO DE PARTÍ- CULA (µm)	VELOCIDADE DE MISTURA (rpm)	Y ₁ (MPa)	Y ₂ (J/m)	Y ₃ (g/10min)
1	+1	+1	+1	1627 ± 45	137,19 ± 0,26	0,80 ± 0,01
2	-1	+1	+1	1129 ± 68	111,45 ± 7,18	1,20 ± 0,01
3	+1	-1	+1	1616 ± 77	233,10 ± 22,92	1,20 ± 0,01
4	-1	-1	+1	1102 ± 57	119,84 ± 5,85	1,20 ± 0,01
PEAD	-	-	+1	426 ± 17	267,80 ± 23,22	0,88 ± 0,08

Y₁ = módulo de Young; Y₂ = resistência ao impacto; Y₃ = índice de fluidez

Com relação à propriedade relacionada ao escoamento dos compósitos, de um modo geral, a incorporação da carga levou ao aumento do índice de fluidez, ou seja, a adição do CaCO₃, na faixa de variação avaliada no planejamento, levou ao aumento da fluidez do material, isto é, pode ter atuado como um lubrificante ao sistema. Somente no experimento 1 (maior teor de carga; maior tamanho de partícula e maior velocidade) este efeito não foi evidenciado.

Para os compósitos poliméricos, as propriedades relacionadas à resistência mecânica são requeridas como premissas para seu uso em determinadas aplicações [7].

O módulo de Young, como já mencionado, é a propriedade relacionada à rigidez (razão entre tensão e deformação) de um dado material na região elástica de uma curva obtida em um ensaio de tração. Tal propriedade é significativamente melhorada pela incorporação de partículas (micro- e nano-) a uma matriz polimérica, já que estas partículas possuem rigidez muito maior do que a matriz plástica [20].

De acordo com FU *et al.* [21], o módulo elástico de um compósito polímero-partícula é geralmente determinado pelas propriedades elásticas dos seus componentes (carga particulada e matriz); tamanho da partícula e razão de aspecto. Quando a razão de aspecto for igual à unidade, tal como para as partículas esféricas, o módulo do compósito irá depender do módulo dos componentes ou do tamanho das partículas.

Os dados apresentados na Tabela 08 também mostram que a variação do tamanho de partícula, dentro da faixa analisada, não afetou a propriedade relacionada à rigidez, com as devidas comparações entre os sistemas – experimentos 1 e 3 e experimentos 2 e 4.

Tabela 9: Propriedades térmicas do PEAD e dos compósitos PEAD/CaCO₃

Experimento	Teor de CaCO ₃ (%, m/m)	Tamanho de partícula (µm)	Velocidade de mistura (rpm)	T _m (°C)	T _c (°C)	ΔH _m (J/g)	χ _c (%)
1	+1	+1	+1	136	114	136	46,42
2	-1	+1	+1	136	114	180	61,43
3	+1	-1	+1	135	114	136	46,42
4	-1	-1	+1	135	115	178	60,75
PEAD	-	-	+1	135	114	194	66,21

T_m = temperatura de fusão; T_c = temperatura de cristalização; ΔH_m = entalpia de fusão; χ_c = grau de cristalinidade

A Figura 7 mostra as micrografias dos compósitos produzidos e do PEAD puro.

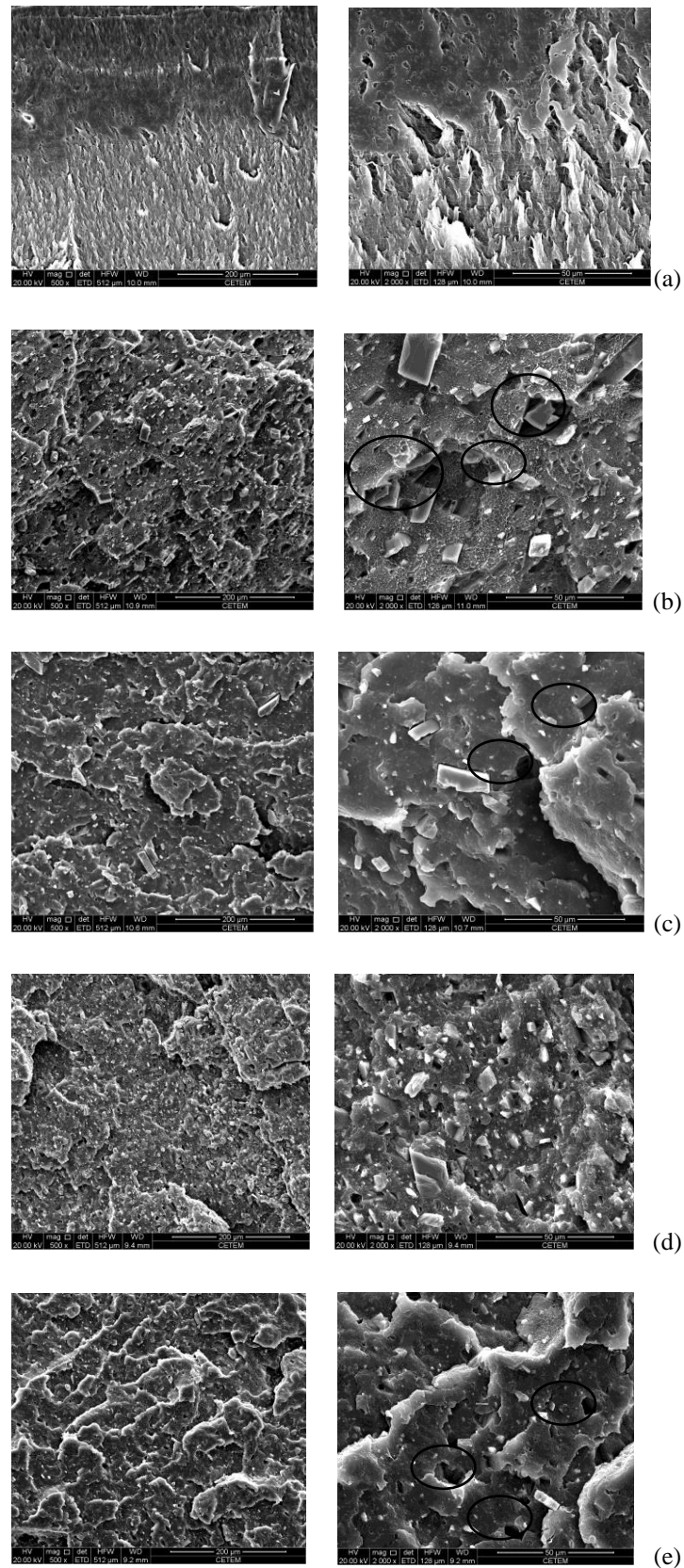


Figura 7: Micrografias das amostras (a) PEAD puro; (b) PEAD/CaCO₃ (EXP 1); (c) PEAD/CaCO₃ (EXP 2); (d) PEAD/CaCO₃ (EXP 3) e (e) PEAD/CaCO₃ (EXP 4)

As micrografias apresentadas na Figura 7 mostram que apenas a amostra PEAD/CaCO₃ (EXP 3), material processado com o maior teor de carga e menor tamanho de partícula, nas mesmas condições usadas na preparação dos demais compósitos e do PEAD puro, apresentou uma matriz com vazios de menor tamanho, originados pela remoção de partículas de carga no momento do procedimento de fratura do corpo de prova, além de mostrar uma dispersão mais eficiente do CaCO₃ na matriz de PEAD. Tal morfologia indica que este compósito apresenta menos aglomerados, que funcionariam como concentradores de tensão e, por isso, a amostra EXP. 3 possui um valor de propriedade de resistência ao impacto similar ao do PEAD puro, apesar de possuir também uma elevada rigidez.

4. CONCLUSÕES

A partir dos resultados apresentados, é possível concluir que:

O planejamento fatorial simples de dois níveis do tipo 2ⁿ mostrou ser satisfatório na avaliação do processo em questão;

Os valores de R² – ajustado (R²=0,95 para o módulo de Young; R²=0,94 para a resistência ao impacto e R²=0,89 para o índice de fluidez) para todas as variáveis analisadas, foram elevados, sinalizando que os modelos adotados foram adequados para descrever a maior parte da variabilidade do conjunto de dados;

A avaliação estatística mostrou que, nas condições estabelecidas, o aumento do teor da carga mineral levou ao aumento do módulo (aumento da rigidez dos compósitos produzidos);

O aumento do teor de CaCO₃ levou também ao aumento da resistência ao impacto. Tal comportamento provavelmente está relacionado à ocorrência de um mecanismo de tenacificação entre a carga e o polímero;

O aumento do tamanho de partícula levou ao decréscimo da propriedade de resistência ao impacto, provavelmente pela formação de aglomerados, que atuaram como concentradores de tensão, facilitando a iniciação e a propagação de trincas;

O aumento da velocidade de processamento em conjunto com o maior teor de carga mineral provocou o decréscimo do módulo, provavelmente em função da ocorrência de aglomeração de partículas de CaCO₃;

A incorporação de um maior teor de CaCO₃ e a maior velocidade de processamento levam à produção de compósitos com menor índice de fluidez (MFI), ou seja, os materiais apresentam menor fluidez, provavelmente em função da maior quantidade de carga dispersa na matriz.

A comparação feita entre as propriedades de tração dos compósitos e do PEAD puro, processados com a maior velocidade de mistura, mostra que o material com maior teor de CaCO₃ e menor tamanho de partícula apresenta propriedade de resistência ao impacto similar ao do PEAD puro, além de uma rigidez elevada. Este resultado corrobora as micrografias obtidas na análise de MEV.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem às empresas BRASKEM Petroquímica pelo fornecimento do PEAD.

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] TEIXEIRA, S.C.S., MOREIRA, M.M., LIMA, A.P., *et al.*, “Composites of high density polyethylene and different grades of calcium carbonate: mechanical, rheological, thermal, and morphological properties”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 101, n. 4, pp. 2559-2564, 2006.
- [2] RABELLO, M., *Aditivação de polímeros*, 2 ed., São Paulo, Artliber Editora Ltda, 2007.
- [3] ZANG, M.Q., RONG, M.Z., PAN, S.L., *et al.*, “Tensile properties of polypropylene filled with nanoscale calcium carbonate particles”, *Advanced Composites Letters*, v. 11, n. 6, pp. 293-298, 2002.
- [4] LAM, T.D., HOANG, T.V., QUANG, D.T., *et al.*, “Effect of nanosized and surface-modified precipitated calcium carbonate on properties of CaCO₃/polypropylene nanocomposites”, *Materials Science and Engineering A*, v. 501, n. 1-2, pp. 87-93, 2009.
- [5] BARTCZAK, Z., ARGONA, A.S., COHENA, R.E., *et al.*, “Toughness mechanism in semi-crystalline polymer blends: II. High density polyethylene toughened with calcium carbonate filler particles”, *Polymer*, v. 40, n. 9, pp. 2347-2365, 1999.
- [6] LIANG, J.Z., TANG, C.Y., LI, R.K.Y., *et al.*, “Mechanical properties of polypropylene/CaCO₃ composites”, *Metals and Materials*, v. 4, n. 4, pp. 616-619, 1998.

- [7] LIANG, J.Z., "Reinforcement and quantitative description of inorganic particulate-filled polymer composites", *Composites: PART B*, v. 51, pp. 224-232, 2013.
- [8] FU, Q., WANG, G., SHEN, J., "Polyethylene toughened by CaCO₃ particles brittle-ductile transition of CaCO₃-toughened HDPE", *Journal Applied Polymer Science*, v. 49, n. 4, pp. 673-679, 1993.
- [9] JORDAN, J., JACOB, K.I., TANNENBAUM, R., *et al.*, "Experimental trends in polymer nanocomposites – a review", *Materials Science and Engineering A*, v. 393, n. 1-2, pp. 1-11, 2005.
- [10] LAUKE, B., FU, S.Y., "Aspects of fracture toughness modelling of particle filled polymer composites", *Composites: Part B*, v. 45, n. 1, pp. 1569-1574, 2013.
- [11] LIN, Y., CHEN, H., CHAN, C., *et al.*, "The toughening mechanism of polypropylene/calcium carbonate nanocomposites", *Polymer*, v. 51, n. 14, pp. 3277-3284, 2010.
- [12] BARTCZAK, Z., ARGON, A.S., COHEN, R.E., *et al.*, "Toughness mechanism in semi-crystalline polymer blends: II. High-density polyethylene toughened with calcium carbonate filler particles", *Polymer*, v. 40, n. 9, pp. 2347-2365, 1999.
- [13] PÉREZ, E., ALVAREZ, V., PÉREZ, C. J., *et al.*, "A comparative study of the effect of different rigid fillers on the fracture and failure behavior of polypropylene based composites", *Composites: Part B*, v. 52, pp. 72-83, 2013.
- [14] OSMAN, M.A., ATALLAH, A., SUTER, U.W., "Influence of excessive filler coating on the tensile properties of LDPE-calcium carbonate composites", *Polymer*, v. 45, n. 4, pp. 1177-1183, 2004.
- [15] ZUIDERLUIN, W.C.J., WESTZAAN, C., HUÉTINK, J., *et al.*, "Toughening of polypropylene with calcium carbonate particles", *Polymer*, v. 44, n. 1, pp. 261-275, 2003.
- [16] FU, Q.; WANG, G., "Polyethylene toughened by CaCO₃ particles-percolation model of brittle-ductile transition in HDPE/CaCO₃ blends", *Polymer International*, v. 30, n. 3, pp. 309-312, 1993.
- [17] FU, Q.; WANG, G., "Polyethylene toughened by rigid inorganic particles", *Polymer Engineering and Science*, v. 32, n. 2, pp. 94-97, 1992.
- [18] KINLOCH, A.J., MAXWELL, D.L., YOUNG, R.J., "The fracture of hybrid-particulate composites", *Journal of Materials Science*, v. 20, n. 11, pp. 4169-4184, 1985.
- [19] WANG, K., WU, J., YE, L., *et al.*, "Mechanical properties and toughening mechanisms of polypropylene/barium sulfate composites", *Composite PART A*, v. 34, n. 12, pp. 1199-1205, 2003.
- [20] BARTCZAK, Z., ARGON A.S., COHEN, R.E., *et al.*, "Toughness mechanism in semi-crystalline polymer blends: I. High-density polyethylene toughened with rubbers", *Polymer*, v. 40, n. 9, pp. 2331-2346, 1999.
- [21] FU, S.Y., FENG, X., LAUKE, B., *et al.*, "Effects of particle size, particle/matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties of particulate-polymer composites", *Composites: PART B*, v. 39, n. 6, pp. 933-961, 2008.
- [22] SINGH, R.R., ZHANG, M., CHAN, D., "Toughening of a brittle thermosetting polymer: effects of reinforcement particle size and volume fraction", *Journal of Materials Science*, v. 37, n. 4, pp. 781-788, 2002.
- [23] LAZZERI, A., THIO, Y.S., COHEN, R.E., "Volume strain measurements on CaCO₃/polypropylene particulate composites: the effect of particle size", *Journal Applied Polymer Science*, v. 91, n. 2, pp. 925-935, 2004.