

Efeito da incorporação de resíduo mineral de calcário nas propriedades físicas e de resistência mecânica em compósitos poliméricos**Effect of the incorporation of mineral lime residue on physical properties and mechanical resistance in polymeric composites**

DOI:10.34117/bjdv6n2-085

Recebimento dos originais: 30/12/2019

Aceitação para publicação: 10/02/2020

Brenda Thayssa Figueira Daniel

Mestranda em Engenharia de Mecânica pela Universidade Federal do Pará

Instituição: Universidade Federal do Pará

Endereço: Cidade Universitária Prof. José da Silveira Neto, Rua Augusto Corrêa nº 01, Setor Profissional-UFPA, PPGEM, Bairro Guamá, CEP 66075-970, Belém – PA.

E-mail: brendadaniell@yahoo.com.br

Bruno Henrique Alves Mendes

Mestre em Engenharia de Química pela Universidade Federal do Pará

Instituição: Universidade Federal do Pará

Endereço: Cidade Universitária Prof. José da Silveira Neto, Rua Augusto Corrêa nº 01, Setor Profissional-UFPA, PPGEQ, Bairro Guamá, CEP 66075-970, Belém – PA.

E-mail: bhmendes15@gmail.com

Lucas Rezende Almeida

Graduando em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal do Pará

Instituição: Universidade Federal do Pará – Campus Ananindeua

Endereço: Tv. We Vinte e Seis, 2 – Bairro: Coqueiro, Ananindeua - PA, 67130-660

E-mail: lucasreezende@gmail.com

Gabriel da Cruz Oliveira

Graduando em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal do Pará

Instituição: Universidade Federal do Pará – Campus Ananindeua

Endereço: Tv. We Vinte e Seis, 2 – Bairro: Coqueiro, Ananindeua - PA, 67130-660

E-mail: gdco.cruz@gmail.com

Willian Rayol da Silva

Graduando em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal do Pará

Instituição: Universidade Federal do Pará – Campus Ananindeua

Endereço: Tv. We Vinte e Seis, 2 – Bairro: Coqueiro, Ananindeua - PA, 67130-660

E-mail: rayolwillian@gmail.com

Deibson Silva da Costa

Doutor em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia pela Universidade Federal do Pará

Instituição: Universidade Federal do Pará – Campus Ananindeua

Endereço: Tv. We Vinte e Seis, 2 – Bairro: Coqueiro, Ananindeua - PA, 67130-660

E-mail: deibsonsc@yahoo.com.br

Reginaldo Sabóia de Paiva

Doutor em Engenharia de Elétrica pela Universidade Federal do Pará

Instituição: Universidade Federal do Pará – Campus Ananindeua

Endereço: Tv. We Vinte e Seis, 2 – Bairro: Coqueiro, Ananindeua - PA, 67130-660

E-mail: regisabo@ufpa.br

RESUMO

Os compósitos englobam uma classe de materiais de extrema importância para o desenvolvimento tecnológico, essencialmente por viabilizar diversas aplicações por conferir melhores propriedades. Esse trabalho consiste na formulação de compósitos utilizando resíduo mineral de calcário como carga de enchimento em uma matriz de poliéster isoftálico, os quais foram testados através de ensaios de resistência mecânica (tração e flexão). Além disso, foram realizadas análises físicas e de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os compósitos foram fabricados utilizando o método hand lay-up para composições em peso de 0 %, 10 %, 20 % e 30 % de carga, beneficiado na peneira de 100 mesh. Os ensaios foram conduzidos conforme as normas: caracterização física (NBR 12766), resistência mecânica à tração (ASTM D 3039) e flexão (ASTM 790). Como resultados, o material apresentou uma gradativa absorção de água e porosidade de acordo com a variação das fases matriz/carga. Quanto ao comportamento mecânico, o material ratificou melhor desempenho nas proporções de 10 e 20 %, conferindo melhor distribuição da fase dispersa. A análise microestrutural apontou que a fração volumétrica de 20 % retém maior número de particulado na superfície, além do calcário estabelecer parâmetros proporcionais para melhor dispersão, o que viabiliza sua aplicação em compósitos.

Palavra Chave: Compósitos, Calcário, Resíduo, Caracterização.**ABSTRACT**

Composites include a class of materials of extreme importance for the development, mainly because it is possible to enable several applications by conferring better properties. This work consists of the formulation of composites using limestone mineral residue as a filling load in an isophthalic polyester matrix, which were tested through mechanical resistance tests (traction and flexion). In addition, physical and scanning electron microscopy (SEM) analyses were performed. Composites were manufactured using the hand lay-up method for compositions weighing 0 %, 10 %, 20 % and 30 % load, benefited from the 100 mesh sieve. The tests were conducted according to the following standards: physical characterization (NBR 12766), mechanical tensile strength (ASTM D 3039) and flexion (ASTM 790). As results, the material presented a gradual absorption of water and porosity according to the variation of the matrix/load phases. Regarding mechanical behavior, the material ratified better performance in the proportions of 10 and 20 %, conferring better distribution of the dispersed phase. The microstructural analysis indicated that in the volumetric fraction of 20 % retains a higher number of particulate matter on the surface, besides limestone to establish proportional parameters for better dispersion, which enables its application in composites.

Keywords: Composites, Limestone, Residue, Chacacterization.**1 INTRODUÇÃO**

O desenvolvimento tecnológico aponta para a necessidade de novos materiais, de modo a atender características necessárias para uma boa aplicação. Diante disso, os materiais compósitos apresentam propriedades fundamentais que buscam agregar valores como segurança, meio ambiente e economia. Portanto, compósitos poliméricos reforçados com resíduos industriais são considerados

como representantes dos materiais avançados, pois potencializam diversos aspectos como resistência mecânica e térmica.

A interação entre as fases matriz e dispersão é extremamente importante, sendo avaliados pelo fator de homogeneização, que interfere diretamente nas propriedades do material. Do mesmo modo, a natureza física e química da carga reflete nas características do produto final, avaliando a relação e principalmente o tamanho das partículas.

O resíduo mineral de calcário provém geralmente da precipitação do carbonato de cálcio, sendo a abundância e o baixo custo fatores atraentes para diversas aplicações desse material. Aspectos físicos como faixa granulométrica, área específica e volume de poros compreendem a textura do calcário, atribuindo parâmetros característicos para sua adesão em matrizes poliméricas (SOUSA, 2013).

Assim, a resina poliéster confere características que permite a compatibilidade dessa matriz a diversos tipos de particulados. O poliéster se distribui de forma líquida, desempenhando um papel fundamental na manufatura do material, de forma a aumentar a rigidez e dureza do produto final. Nesse sentido, a homogeneização desses constituintes age de maneira que os átomos de silicone polares da resina possam interagir com os grupos da cadeia da fase dispersa (FRAUDOS, 1976).

Nesse contexto, pode-se dizer que os compósitos englobam diversos parâmetros, que descreve variadas aplicações diretamente proporcionais ao avanço da tecnologia de forma geral, descrevendo duas fases: matriz e fase dispersa. No caso das resinas poliméricas, as cadeias de hidrocarbonetos atuam nas proporções fundamentais do compósito.

Nesse sentido, o trabalho tem o objetivo de avaliar as caracterizações físicas e mecânicas do compósito de matriz polimérica com adição de resíduo de calcário, de modo a investigar as propriedades de acordo com a adição da fase dispersa. Além disso, realizou-se uma microscopia eletrônica de varredura para analisar as fases e distribuições dos constituintes.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

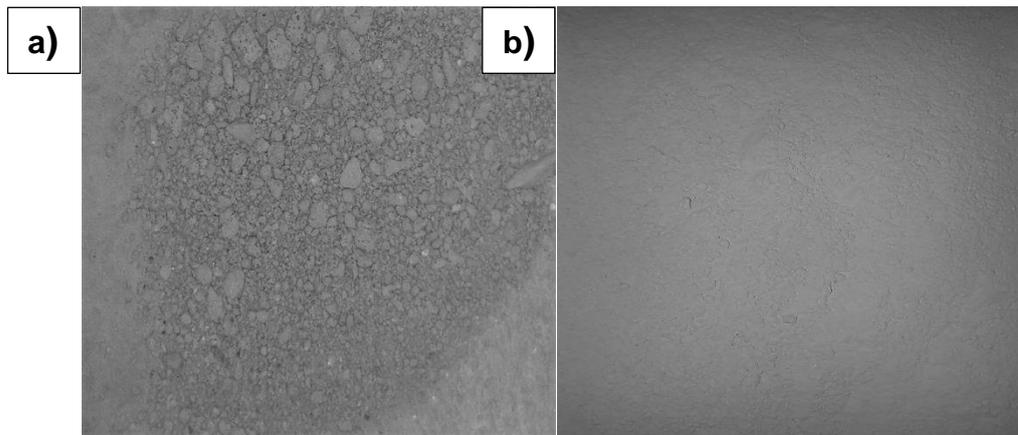
2.1 MATERIAIS UTILIZADOS

O resíduo mineral de calcário utilizado neste trabalho, proveniente da empresa SINOBRAS localizado no estado do Pará, foi fornecido pelo grupo de pesquisa da Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Pará (UFPA). Utilizou-se à resina poliéster insaturada isoftálica e os componentes auxiliares da reação: iniciador MEK-P (Butanox) na proporção 1 % (v/v), e o acelerador de cobalto na proporção 1,5 % (v/v).

2.2 CLASSIFICAÇÃO E TRATAMENTO

O calcário foi submetido a um processo de moagem (Figura 1-a), de modo a obter a cominuição máxima do material. Posteriormente classificado em uma peneira de 100 mesh (Figura 1-b), visando atingir uma faixa granulométrica semelhante entre as partículas. Posteriormente, o material foi aquecido na estufa na temperatura de 105° C para retirada do excesso de umidade durante um tempo de 24 h.

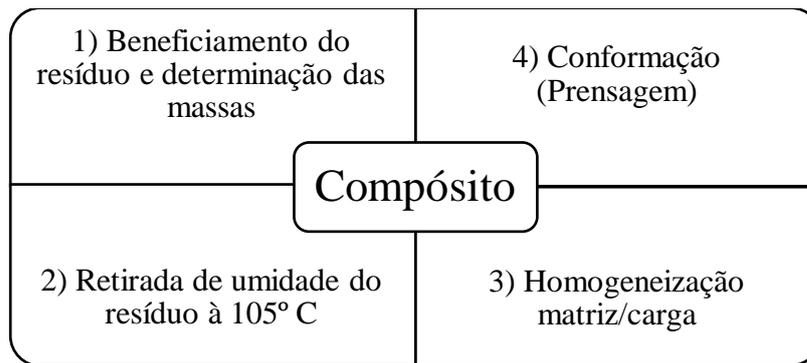
Figura 1: Classificação imposta ao material para sua utilização nos compósitos. a) Calcário calcítico granulado desagregado em moínho; b) Produto classificado em peneira de 100 mesh.



Fonte: Arquivo pessoal

2.3 PROCESSO DE FABRICAÇÃO DOS COMPÓSITOS

O método de fabricação dos compósitos foi o *Hand Lay-up*, confeccionando proporções entre 10 a 30 % de carga. Assim, houve a homogeneização conduzida pela agitação manual das fases, com a inserção do acelerador de cobalto e posteriormente o iniciador da reação. Utilizou-se molde metálico inox com dimensões de 320x170 mm para conformação do material. Assim, submetido a uma compressão de 2,5 Ton por 20 min. Logo em seguida, para manter o formato linear das placas, adicionaram-se cargas sobre elas até o tempo de reação final, aproximadamente 24 h. Ademais, foram conformados de acordo com as normas. A Figura 2 mostra o processo de fabricação dos compósitos.

Figura 2: Fluxograma de fabricação dos compósitos

Fonte: Arquivo pessoal

2.4 ENSAIOS FÍSICOS

A determinação das propriedades físicas foi realizada conforme as normas NBR 12766, determinando os valores de absorção de água e porosidade para corpos de provas com dimensões de 25x25 mm, com um total de 5 (cinco) amostras para cada composição mássica.

2.5 ENSAIOS MECÂNICOS

Para a caracterização mecânica, produziram-se corpos de prova com formato retangular para dois ensaios diferentes: tração (ASTM D 3039) e flexão (ASTM 790). O ensaio de tração avaliou a tensão de resistência do compósito de acordo com as frações mássicas, utilizando amostras com dimensões de 25 mm de largura e 250 mm de comprimento, utilizando 5 (cinco) corpos de prova conforme cada proporção. A resistência à flexão foi calculada através da medição da tensão de resistência, somando 10 (dez) corpos de prova para cada composição, com dimensões de 12,5 de largura e 127 de comprimento.

2.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Os compósitos fraturados foram adequados para o equipamento, dessa forma, o material foi preso através de um suporte metálico com auxílio de uma fita para recobrir a superfície de modo a evitar a entrada de impurezas. As amostras de 20 % e 30 % de calcário foram submetidas à análise em microscópio eletrônico de varredura (MEV).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA

O enchimento da carga de calcário (Cal) se mostrou eficaz até a composição de 30 % em volume, acima do qual apresentaram alta viscosidade, comprometendo diretamente no preenchimento do molde. Portanto, foram produzidos compósitos de 10 % (CAL-10), 20 % (CAL-20) e 30% (CAL-

30) de resíduo mineral. As propriedades físicas do material são mostradas na Tabela 1 para absorção de água, porosidade aparente e massa específica aparente em relação à resina plena (RP).

Tabela 1: Propriedades físicas do compósito de calcário

COMPOSIÇÃO (%)	ABSORÇÃO DE ÁGUA (%)	POROSIDADE APARENTE (%)	MASSA ESPECÍFICA APARENTE (g/cm ³)
RP	0,2815 ± 0,05	0,3447 ± 0,06	1,2243 ± 0,0006
CAL-10	0,4334 ± 0,0576	0,6023 ± 0,0802	1,3895 ± 0,0021
CAL-20	0,3355 ± 0,0105	0,5165 ± 0,0160	1,5393 ± 0,0021
CAL-30	0,4848 ± 0,0686	0,8250 ± 0,1158	1,7019 ± 0,0028

Fonte: Arquivo pessoal

Os resultados indicam que houve um aumento relativo da porosidade aparente conforme a variação da quantidade de particulado até o desempenho da resina plena. Fisicamente, a adição de partículas aumenta a absorção de água de modo proporcional à quantidade de falhas, referenciando que esse fenômeno está relacionado à distribuição da fase dispersa com as moléculas da cadeia polimérica.

Do mesmo modo, a porosidade aparente descreveu um acréscimo considerável de acordo com o aumento da quantidade de resíduo na matriz, essa relação pode ser explicada devido à existência de vazios internos referente à dificuldade da percolação dos fluídos e molhabilidade, dissociado com a presença de água no compósito.

De acordo com as análises dos resultados da massa específica aparente, os valores estão em concordância com a regra da mistura, a qual apresenta que cada fase constituinte do material favorece para as propriedades reais do mesmo (CALLISTER, 2016).

Os resultados foram comparados com outras literaturas, obtendo assim, um grau de absorção e porosidade com base nas proporções. A Tabela 2 descreve um comparativo entre resíduos diferentes, porém com a mesma fração, aplicada na matriz poliéster isoftálica.

Tabela 2: Comparativo da absorção de água e porosidade aparente de diferentes materiais

COMPOSIÇÃO (%)	ABSORÇÃO DE ÁGUA (%)	POROSIDADE APARENTE (%)	FONTE
RP	0,2815 ± 0,05	0,3447 ± 0,06	Este trabalho
FERRO-30	0,29 ± 0,04	0,64 ± 0,09	ALMEIDA <i>et al.</i>
ALUMÍNIO-30	0,36 ± 0,04	0,74 ± 0,09	OLIVEIRA <i>et al.</i>
CAL-30	0,48 ± 0,06	0,82 ± 0,11	Este trabalho

Fonte: Arquivo pessoal

Constata-se que os compósitos com resíduo de ferro e alumínio descritos com as mesmas frações volumétricas apresentaram baixa absorção em relação ao calcário, com isso, (FANG 2012) ao estudar o comportamento da carga dentro da matriz poliéster descreveu que a absorção de água nos compósitos ocorre através da presença de poros e da região de interação das fases, indicando a compatibilidade entre os componentes.

3.2 RESISTÊNCIA A TRAÇÃO

Foram realizados testes para avaliar o comportamento do compósito em relação à resistência mecânica de tração, os resultados variaram entre as frações volumétricas de modo a destacar os compósitos com melhor dispersão nas fases matriz/carga. Os valores são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3: Resultados do ensaio de resistência à tração

COMPOSIÇÃO (%)	TENSÃO DE RESISTÊNCIA (MPa)	FORÇA MÁXIMA (N)	ALONGAMENTO MÁXIMO (mm)	MÓDULO ELÁSTICO (GPa)
RP	17,93 ± 6,29	1285,08 ± 350,10	5,72 ± 0,91	0,60 ± 0,12
CAL-10	20,64 ± 1,74	1547,51 ± 101,10	7,39 ± 0,82	0,61 ± 0,41
CAL-20	24,34 ± 0,86	1776,40 ± 130,12	5,79 ± 0,30	0,86 ± 0,33
CAL-30	23,62 ± 2,19	1855,25 ± 480,36	5,43 ± 0,78	0,89 ± 0,17

Fonte: Arquivo pessoal

Observa-se que o aumento gradual das proporções indica um efeito significativo da adição do particulado para propriedade em análise. Nesse sentido, a Tabela 3 apresenta maior resistência à tração no compósito de 20 % de enchimento em massa e com menor desvio padrão, assim, esse indicativo pode ser explicado pela tendência a uma boa dispersão da fase particulada dentro da matriz poliéster. De acordo com (MENDES 2019) a absorção de água realizada nas propriedades físicas indica alteração para frações maiores que 10 %, coincidente com a porosidade do material, que resultou no desempenho mecânico em termos absolutos.

Por meio da análise de variância (ANOVA) e método de Tukey foram estabelecidas comparações das composições, descrevendo as diferenças significativas entre cada uma delas. Utilizando o *software* Past 3.0 se obteve os resultados conforme a Tabela 4.

Tabela 4: Valores gerados pelo menu ANOVA para tensão de resistência à tração

	SQ	GL	MQ	P (SAME)
Entre grupos	129,926	3	43,3085	0,03702
Dentro dos grupos	192,79	16	12,0493	
Total	322,715	19		

Fonte: Arquivo pessoal

De acordo com os resultados demonstrados na tabela anterior, a probabilidade de significância (Valor-P ou P (same)) é menor que 0,05, logo, a adição do resíduo mineral tem efeito significativo com 95 % de confiança, utilizando a função “Tratamento de dados”, dessa forma, ao menos uma das frações é em média diferente das demais. Portanto, foi realizado o método de Tukey para determinar justamente quais frações são estatisticamente diferentes. Os dados estão dispostos na Tabela 5.

Tabela 5: Comparação das frações utilizando o método Tukey’ s pairwise

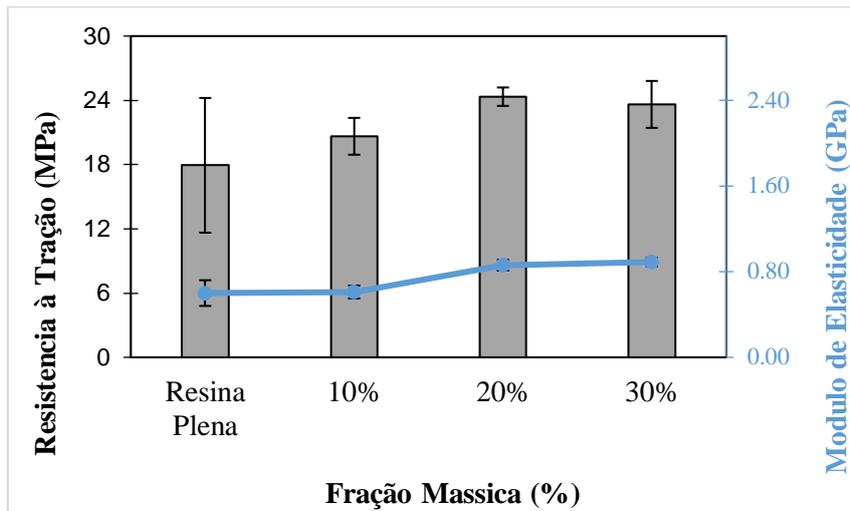
	RP	CAL-10	CAL-20	CAL-30
RP		0,6162	0,04458	0,08308
CAL-10			0,3615	0,5415
CAL-20				0,9872
CAL-30				

Fonte: Arquivo pessoal

Com base no teste de Tukey ’s a proporção 20 % é estatisticamente diferente das outras relações, evidenciando que o valor com maior resistência a tração (CAL-20) está adequado à análise do ANOVA.

Com base no mesmo *software* foi possível realizar um comparativo entre as frações mássicas do resíduo industrial de calcário na matriz poliéster, objetivando evidenciar diferenças significativas entre a resistência à tração. A Figura 3 ilustra a relação das proporções de 10, 20 e 30 % com suas propriedades mecânicas.

Figura 3: Gráfico da fração mássica dos compósitos com suas propriedades mecânicas



Fonte: Arquivo pessoal

3.3 RESISTÊNCIA A FLEXÃO

Os resultados para a resistência a flexão foram expressos comparando as frações de (10 a 30 %) com a resina plena, estabelecendo o comportamento dos compósitos de CAL conforme a carga de enchimento (Tabela 6).

Tabela 6: Resultados do ensaio de flexão

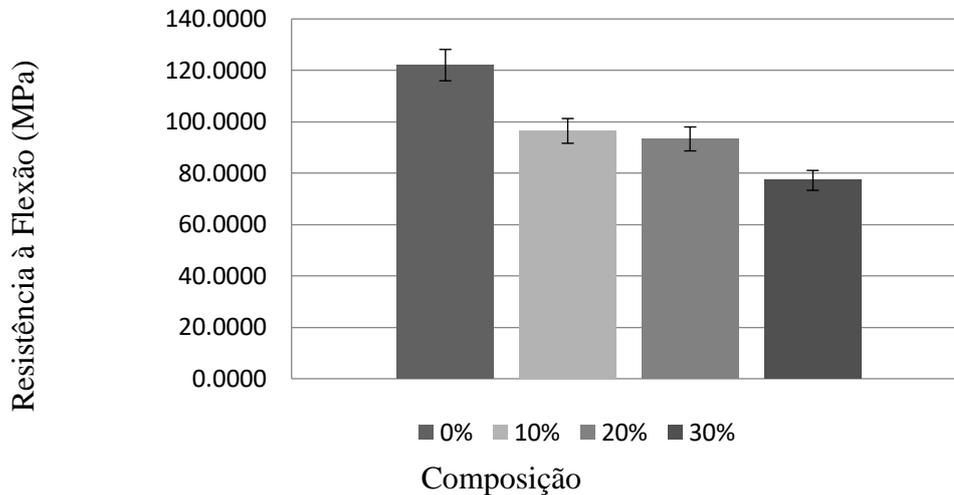
COMPOSIÇÃO (%)	TENSÃO DE RESISTÊNCIA A FLEXÃO (MPa)
RP	122,04 ± 8,04
CAL-10	96,44 ± 6,89
CAL-20	93,32 ± 7,24
CAL-30	77,19 ± 7,29

Fonte: Arquivo pessoal

Como apresentado na tabela, os resultados foram inferiores ao limite da resina plena, destacando o corpo de prova (CAL-10) com maior resistência as frações estatisticamente baixas. Esse aspecto aponta que houve uma melhor incorporação matriz/carga, bem como descrito no ensaio de resistência a tração, além de que o material saturou e, assim, diminuindo sua resistência à flexão. Entretanto, conforme o estudo feito por (COSTA 2016), os resíduos em materiais compósitos atuam como carga de enchimento na matriz, podendo diminuir suas propriedades de resistência à flexão, contudo, tendo aumento em outras propriedades, tais como elétricas, térmicas, físicas e químicas.

A Figura 4 mostra as composições em relação à resistência mecânica para o ensaio de flexão. Apresenta-se que em termos estatísticos gradativamente o valor da tensão diminui conforme o aumento da fase dispersa.

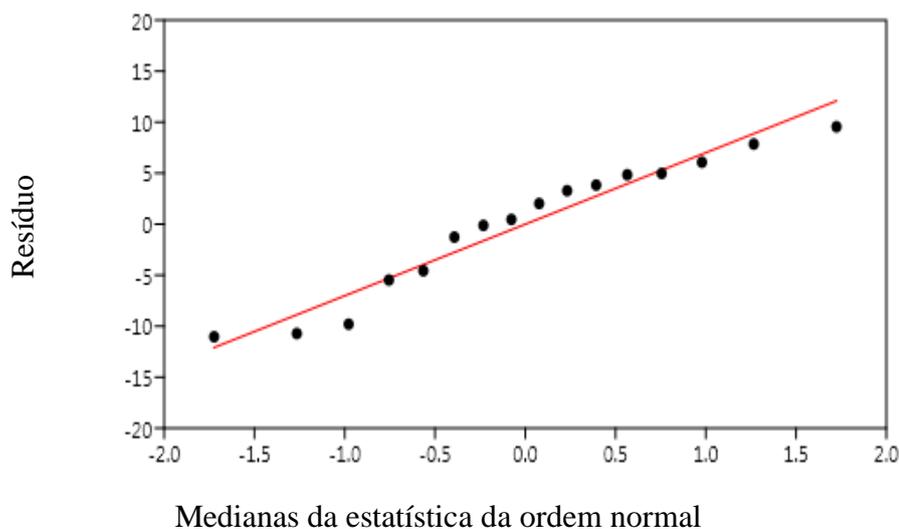
Figura 4: Comparativo de desempenho mecânico dos compósitos com resíduo de calcário



Fonte: Arquivo pessoal

A relação da distribuição dos resíduos com o valor da ordem normal é mostrada na Figura 5. Em termos estatísticos, os pontos dispostos se apresentam próximos à reta, indicando valor maior da relação. Pode-se descrever que o Valor-P descreve que a área nesse caso explica mais que 90 % do valor de referência (resíduo).

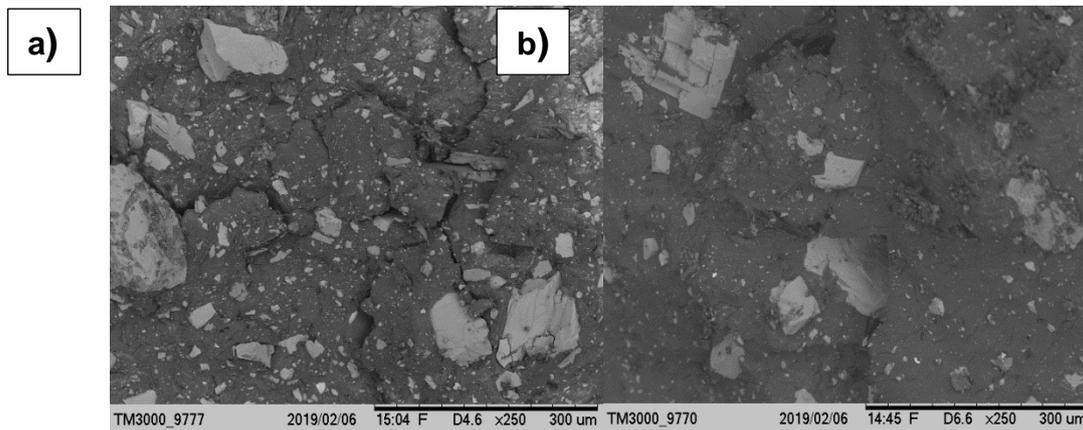
Figura 5: Gráfico de distribuição normal dos resíduos



3.4 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DOS COMPÓSITOS

A análise de Microscopia eletrônica de varredura (MEV) conferiu uma comparação da textura inicial do calcário em diferentes proporções de enchimento na matriz. A Figura 6 mostra as micrografias das frações de 20 % (a) e 30 % (b) da fase dispersa.

Figura 6: MEV dos compósitos de poliéster com carga de calcário com 20 % a) e 30 % b).



Fonte: Arquivo pessoal

A partir da descrição dos resultados é possível observar que o compósito de 20 % de carga apresenta uma estrutura relativamente porosa, com cadeias distribuídas aleatoriamente. Além disso, as partículas de calcário tendem compatibilidade com as moléculas de polímero, atribuindo que proporções gradativamente menores apresentam melhor dispersão dentro das cadeias.

Nota-se que as partículas estão mais disponibilizadas na superfície da fração de 20 % (Figura 6-a) devido ao estiramento do polímero, criando dessa forma uma superfície mais irregular. Contudo, para a mesma composição, a fase particulada apresenta uma faixa granulométrica maior e mais aglomerada, demonstrando maior pontualidade em relação às composições com partículas menores.

4 CONCLUSÃO

O calcário apresentou compatibilidade a matriz poliéster insaturado isoftálica, dentre o qual possibilitou ter melhor distribuição nas frações mássicas menores. Desse modo, na caracterização física, o compósito estabeleceu valores de acordo com o aumento de particulado, descrevendo que a distribuição do resíduo na matriz é proporcional à porosidade aparente.

Quanto às propriedades mecânicas, notou-se que a resistência está associada ao comportamento da carga dentro das cadeias poliméricas, indicando que a melhor dispersão é descrita pelo quantitativo das frações volumétricas, de modo que as composições de 10 e 20 % mostraram

resultados promissores. Além disso, conforme a análise de microscopia eletrônica de varredura observou-se que esse particulado tem maior retenção na região superficial do compósito.

Contudo, os resultados encontrados durante a realização do estudo não garantem um comportamento similar para todas as frações mássicas, tal aspecto interliga o tratamento e técnica aplicada para obtenção das propriedades dos materiais, podendo variar de acordo com a extração do resíduo ou mesmo o tipo de resina poliéster utilizada.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao laboratório de Engenharia Química (LEQ), à USIMAT/FEQ/UFGA e à Universidade Federal do Pará.

REFERÊNCIAS

SOUSA, F.; BRAGANÇA, S.R.; “Caracterização Tecnológica de um Calcário dolomítico *in natura*, Calcinado e Sulfatado como meio dessulfurante”, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, p.332, 2013.

FRADOS, J.; *Plastics Engineering Handbook*, 4^o edition, Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1976.

CALLISTER W. *Ciência e Engenharia de Materiais - uma introdução*. 9 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2016. Conselho Nacional de Trânsito (CONTRAN). Resolução nº. 675- “Requisitos aplicáveis aos materiais de revestimento interno do habitáculo de veículos e dá outras providencias.” Diário Oficial da União, Seção 1, página 13534, 09 de setembro de 1986.

MENDES, B. H. A.; “Estudo da Influência da Incorporação de Resíduo de Beneficiamento de Caulim nas Propriedades de Compósitos de Matriz Polimérica Reforçada com Fibra de Bambu”, Belém - PA, 80p. (dissertação de mestrado), 2019.

COSTA, D.S.; “Estudo da Influência de Resíduos Gerados pela Indústria de Mineração nas Propriedades de Compósitos de Matriz Poliéster Reforçados com Fibras Naturais”, Belém-PA. (dissertação de doutorado), 2016.

FANG, H.; ZHANG, Y.; LIU, .; CHI, Z.; XU, J. Synergistic effect of La₂O₃ on the flame retardant properties and the degradation mechanism of a novel PP/IFR system. *Polymer Degradation and Stability*, v. 97, p. 707-717, 2012.

OLIVEIRA, G.C. *et al.*; “Resíduos Metálicos de Alumínio em Compósitos de Poliéster: Resistência Mecânica e Flamabilidade”, Anais da 74^o ABM- São Paulo, 2019.

ALMEIDA, L.R. *et al.*; “Análise do Reaproveitamento de Resíduos de Minérios de Ferro em Materiais Compósitos: Resistência à Tração e Flamabilidade”, Anais da 74º ABM- São Paulo, 2019.