



**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE
MINAS GERAIS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
MESTRADO MULTICÊNTRICO EM QUÍMICA DE MINAS
GERAIS**

**AVALIAÇÃO DO PROCESSAMENTO DE
COMPÓSITOS BASEADOS EM POLIETILENO DE
ALTA DENSIDADE E REJEITO DE MINERAÇÃO
DE FERRO**

Ítalo Rocha Coura

**Belo Horizonte - MG
2018**



**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE
MINAS GERAIS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
MESTRADO MULTICÊNTRICO EM QUÍMICA DE MINAS
GERAIS**

**AVALIAÇÃO DO PROCESSAMENTO DE
COMPÓSITOS BASEADOS EM POLIETILENO DE
ALTA DENSIDADE E REJEITO DE MINERAÇÃO
DE FERRO**

Ítalo Rocha Coura

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais do CEFET-MG, na área de concentração de Ciência e Desenvolvimento de Materiais, na linha de pesquisa em Compósitos, como parte das exigências para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Patrícia Santiago de Oliveira Patrício

Co-orientador: Prof. Dr. Fernando Soares Lameiras

**Belo Horizonte - MG
2018**

LISTA DE ABREVIATURAS

PE - Polietileno

PEAD – Polietileno de Alta Densidade

PEBD – Polietileno de Baixa Densidade

PEUAPM – Polietileno de Ultra-Alto Peso Molecular

PMMA – Polimetilmetacrilato

PVC – Policloreto de Vinila

PP - Polipropileno

IBRAM – Instituto Brasileiro de Mineração

ABIPLAST – Associação Brasileira da Indústria do Plástico

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

TGA – Análise Termogravimétrica (traduzido do inglês)

DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial (traduzido do inglês)

ATR – Refletância Total Atenuada (traduzido do inglês)

FTIR- Infravermelho com Transformada de Fourier (traduzido do inglês)

EDS – Espectroscopia de Energia Dispersiva (traduzido do inglês)

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Estrutura química da unidade repetitiva do Polietileno.....	6
Figura 2 Representação esquemática das estruturas macromoleculares dos polietilenos de alta e baixa densidades.	6
Figura 3 Foto do equipamento Drais, retirada no laboratório de polímeros do CEFET-MG Campus VI.	16
Figura 4 Foto da extrusora de monorosca, retirada no laboratório de polímeros do CEFET-MG Campus VI.	17
Figura 5 Histograma de diâmetro das partículas do rejeito de mineração. .	24
Figura 6 Curvas de perda de massa por degradação térmica do PEAD puro.	29
Figura 7 Curvas de perda de massa por degradação térmica do rejeito de mineração de ferro.	31
Figura 8 Curvas de perda de massa por degradação térmica dos compósitos a) E1; b)E2; c)D20; d)ED.	33
Figura 9 Comparação entre os resultados da TGA e decomposição térmica para os compósitos.	36
Figura 10 Curvas de DSC durante o segundo aquecimento dos materiais compósitos e PEAD puro.	38
Figura 11 Curvas de DSC durante o primeiro aquecimento dos materiais compósitos e PEAD puro.	40
Figura 12 Curvas de DSC durante o resfriamento dos materiais compósitos e PEAD puro.....	41
Figura 13 Espectros na região do infravermelho para as amostras de compósitos polímero/rejeito e de seus precursores.	42
Figura 14 Imagens de MEV da superfície do PEAD puro com diferentes magnitudes.....	45
Figura 15 Espectro de EDS para a análise pontual da superfície do PEAD puro.....	45

Figura 16 Imagens de MEV da superfície dos materiais E1 e E2 com diferentes magnitudes.....	46
Figura 17 Espectro de EDS para análises de regiões específicas da superfície dos materiais E1 e E2.....	47
Figura 18 Imagens de MEV da superfície dos materiais D20 e ED com diferentes magnitudes.....	48
Figura 19 Espectro de EDS para análise pontual da superfície dos materiais D20 e ED.....	49
Figura 20 Imagens de MEV da fratura dos materiais E1 e E2 com diferentes magnitudes.....	50
Figura 21 Imagens de MEV da fratura dos materiais D20 e ED com diferentes magnitudes.....	50
Figura 22 Espectro de EDS para análise pontual da fratura dos materiais E1 e E2.	52
Figura 23 Espectro de EDS para análise pontual da fratura dos materiais D20 e ED.....	53
Figura 24 Curvas de deformação obtidas por ensaio de tração uniaxial para o PEAD puro e os materiais compósitos.	54
Figura 25 Curvas de deformação obtidas por ensaio de tração uniaxial para os materiais compósitos.	55

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Principais propriedades do PEAD. ¹¹	7
Tabela 2 Composição do rejeito de mineração tratado obtido por fluorescência de raio-X.	22
Tabela 3 Distribuição granulométrica do rejeito de mineração.	24
Tabela 4 Massa residual após ensaio de decomposição térmica a 600 °C. .	26
Tabela 5 Comparação entre valores médios e o calculado por correção após a decomposição térmica.	27
Tabela 6 Dados das temperaturas dos eventos térmicos registrados durante a análise termogravimétrica do PEAD puro.....	29
Tabela 7 Dados das temperaturas dos eventos térmicos registrados durante a análise termogravimétrica do rejeito.	31
Tabela 8 Resultados das curvas de degradação térmica mais representativos das amostras de compósitos preparados por diferentes técnicas contendo 20% de rejeito.	32
Tabela 9 Comparação entre valores médios e o calculado por correção após a TGA.....	36
Tabela 10 Propriedades obtidas pela análise de DSC durante o segundo aquecimento.	38
Tabela 11 Propriedades obtidas pela análise de DSC durante o primeiro aquecimento.	40
Tabela 12 Temperaturas de cristalização obtidas pela análise de DSC durante o resfriamento.....	41
Tabela 13 Principais bandas observadas no espectro de FTIR dos materiais iniciais e compósitos produzidos.	43
Tabela 14 Dados da banda de absorção referente ao grupamento Si-O-Si nos espectros de FTIR obtidos para os materiais compósitos.	44
Tabela 15 Valores de Módulo de Young obtidos a partir das curvas de ensaio de tração uniaxial para os materiais.	56

Tabela 16 Valores de limite de resistência à tração obtidos a partir das curvas de ensaio de tração uniaxial para os materiais.	56
--	----

RESUMO

AVALIAÇÃO DO PROCESSAMENTO DE COMPÓSITOS BASEADOS EM POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE E REJEITO DE MINERAÇÃO DE FERRO

COURA, I. R.; PATRÍCIO, P. S. de O.

O acúmulo de rejeitos de mineração de ferro em barragens é um problema ambiental e econômico. Após um incidente ocorrido no estado de Minas Gerais, a busca pela redução das barragens ganhou maior interesse acadêmico, gerando pesquisas como produção de novos materiais. O polietileno de alta densidade (PEAD) é um polímero utilizado na produção de bens comuns como embalagens, vasilhas e brinquedos. Esse polímero apresenta diversas pesquisas voltadas para a produção de compósitos. Conciliando a utilização de rejeitos de mineração e a produção de compósitos de PEAD, produziu-se compósitos para a produção de madeira plástica, avaliando diversas proporções carga matriz. É interessante o estudo da metodologia de processamento de compósitos, pois as mudanças de propriedades obtidas resultam da estrutura do material e da dispersão das cargas. Neste trabalho foram produzidos quatro materiais compósitos, baseados em polietileno de alta densidade e rejeito de mineração de ferro nas mesmas proporções, com o intuito de avaliar as modificações promovidas pelas diferentes metodologias de processamento. Para a mistura dos materiais iniciais utilizou-se equipamentos de mistura contínua e/ou em batelada. Estudou-se as propriedades térmicas e mecânicas dos compósitos e a distribuição das cargas na matriz. A presença das cargas na matriz polimérica promoveu aumento das resistências mecânicas e da estabilidade térmica. Os materiais produzidos utilizando a Drais apresentaram modificações mais significativas das propriedades estudadas, associadas à melhor dispersão das cargas observada pela microscopia eletrônica de varredura. Os materiais produzidos exclusivamente por extrusão demonstraram que o equipamento retém o resíduo de mineração em seu interior, para garantir uma melhor mistura e proporção real das cargas se faz necessário dois ciclos de processamento.

Palavras-chave: Compósitos, Polietileno de alta densidade, PEAD, Rejeito de mineração.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	2
2.1	Rejeitos da Mineração de Ferro	2
2.2	Polietileno de Alta Densidade	5
2.3	Compósitos Poliméricos	7
2.3.1	Compósitos poliméricos a base de rejeitos de mineração	10
2.4	Processamento de Materiais Poliméricos.....	12
2.4.1	Processos sem aquecimento.....	13
2.4.2	Processos com aquecimento.....	13
2.4.3	Processos de misturas poliméricas	15
3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	18
3.1	Preparo de Amostras.....	18
3.2	Fluorescência de Raio-X	19
3.3	Análise de Granulometria a Laser	20
3.4	Ensaio de Decomposição Térmica	20
3.5	Termogravimetria.....	20
3.6	Calorimetria Exploratória Diferencial	20
3.7	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho	21
3.8	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	21
3.9	Ensaio Mecânicos.....	22
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	22
4.1	Caracterização do Rejeito de Mineração de Ferro	22
4.1.1	Fluorescência de Raio-X.....	22
4.1.2	Análise de Granulometria a Laser	23
4.2	Caracterização do PEAD e Compósitos.....	25
4.2.1	Ensaio de Decomposição Térmica	25
4.2.2	Termogravimetria	28
4.2.3	Calorimetria Exploratória Diferencial	37
4.2.4	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho	42

4.2.5	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	44
4.2.6	Ensaio Mecânicos	53
5	CONCLUSÃO	58
6	RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	58
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	59

1 INTRODUÇÃO

O acúmulo de rejeitos de mineração é um problema ambiental muito discutido no meio acadêmico, desde a década de 70, devido principalmente, a elevada quantidade gerada anualmente em todo o mundo. Especificamente, em relação ao acúmulo de rejeitos da mineração de ferro em barragens, o assunto ganhou ainda mais destaque após o acidente ocorrido em uma região no estado de Minas Gerais. O rompimento de uma barragem, na cidade de Mariana, provocou um enorme prejuízo ambiental, econômico e social para o Estado.

Existem pesquisas que buscam fins úteis aos resíduos, minimizando danos ambientais e gerando produtos de alto valor agregado.^{1; 2; 3} Destaque pode ser dado para as propostas de reuso e reciclagem. O primeiro refere-se a proposição de um novo uso para o rejeito, na sua forma de origem, sem tratamento ou reprocessamento. Ao contrário, o processo de reciclagem, necessita de processamentos que podem envolver modificação química das partículas, condução de processos a altas temperaturas, dentre outros.⁴

Uma das alternativas de destinações dos resíduos é o preparo de compósitos poliméricos. Muitos derivados de materiais poliméricos são produzidos por misturas de polímeros e outros sólidos diversos, gerando produtos aditivados, compósitos e compostos.^{5; 6} Pesquisas diversas são focadas principalmente no estudo de materiais compósitos poliméricos e diferentes reforços, afim de agregar valor aos resíduos/rejeitos industriais e produzir novos materiais de performance melhorada.^{7; 8; 9} Como exemplo, tem-se compósitos baseados em Polietileno de Alta Densidade (PEAD) proveniente de matéria plástica pós-consumo e rejeitos da mineração de ferro, que foram investigados com o objetivo de produzir madeira plástica.²

O PEAD é um polímero reciclável, produzido e consumido em grandes quantidades no Brasil e no mundo.¹⁰ Como plástico de *comodities*, é utilizado principalmente em embalagens e utensílios do cotidiano.¹¹ Devido à grande quantidade descartada, aliada ao elevado tempo de decomposição no ambiente, tem-se grande interesse no aproveitamento desse polímero pós-consumo, ou a proposição de usos com tempo de serviço mais prolongado.

Avaliações acerca da composição da mistura PEAD/rejeitos da mineração de ferro e variação de suas concentrações já foram conduzidas.² Entretanto, é muito importante avaliar como as possibilidades de diferentes formas de preparo desses compósitos podem influenciar nas propriedades físico-químicas, estruturais e térmicas, dentre outras, dos polímeros. A metodologia empregada no processo de mistura dos materiais é determinante para promover as modificações desejadas das propriedades dos produtos finais.¹²

Neste contexto, o objetivo geral deste trabalho é discutir sobre metodologias de processamento de compósitos baseados em PEAD e rejeitos da mineração de ferro. Os objetivos específicos são: a produção de materiais compósitos com proporção igual a 20% em massa do rejeito por quatro metodologias diferentes; estudar as propriedades físico-químicas, mecânicas, estruturais e morfológicas dos produtos; determinar qual das metodologias de processamento é mais adequada para a produção dos compósitos.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Rejeitos da Mineração de Ferro

Segundo a Política Nacional de Resíduos Sólidos, estabelecida pela Lei Nº 12.305, de 02 de agosto de 2010, os resíduos são "rejeitos sólidos que, depois de esgotadas todas as possibilidades de tratamento e recuperação por processos tecnológicos disponíveis e

economicamente viáveis, não apresentem outra possibilidade que não a disposição final ambientalmente adequada”. Portanto, são materiais, a princípio, sem interesse econômico, incômodos aos que os produzem e que se acumulam até que se apresente soluções economicamente viáveis para uma destinação final ambientalmente adequada (reutilização, reciclagem, recuperação, aproveitamento energético, etc).¹³ Estima-se que são produzidos em torno de 5 a 7 bilhões de toneladas anuais de rejeitos sólidos na indústria de mineração no mundo, em constante crescimento.⁴ Muitas pesquisas são conduzidas com o intuito de oferecer soluções economicamente viáveis, além de ambientalmente corretas para destinação final desses rejeitos.

As fontes exploradas pela mineração de ferro podem apresentar diversas estruturas minerais, como a hematita, a goethita e limonita, todas compostas por óxido de ferro (III).¹⁴ No Brasil, as principais estruturas encontradas são: hematita, que apresenta alto teor de ferro, e itabiritos, formações compostas de hematita e sílica.¹⁵ Devido a isso, a constituição dos rejeitos minerais é basicamente hematita e sílica (minério de ferro e areia).¹⁶

Um exemplo dos riscos e prejuízos que existem no acúmulo dos resíduos em barragens ocorreu no dia 05 de novembro de 2015 na cidade de Mariana em Minas Gerais. O rompimento de uma barragem levou a inundação, destruindo diversos imóveis, soterrando pessoas e poluindo solos e corpos hídricos. Segundo a empresa Samarco¹⁷, responsável pela barragem, 39 municípios foram impactados nos estados de Minas Gerais e Espírito Santo e o abastecimento de água foi comprometido em 9 cidades. O acidente foi apontado como um dos maiores da história da mineração no Brasil.¹⁸ Estima-se que 50 milhões de metros cúbicos de rejeito foram lançados no rio da região.¹⁹

Segundo a empresa mineradora Samarco¹⁶, o rejeito produzido na etapa de beneficiamento do minério de ferro é composto por minério de ferro, areia e água, sendo não tóxico, não corrosivo e não inflamável. Apesar disso, as respostas do meio ambiente a esse resíduo ainda podem ser negativas, como mostram SEGURA *et al.* (2016)²⁰, que afirmaram que o solo, com o rejeito do acidente em Mariana, possui potencial citotóxico, de dano ao DNA de plantas e que a presença da lama nos corpos aquáticos modifica o pH do meio e a mobilidade de íons. BOTTINO *et al.* (2017)²¹, afirmaram, pela observação do crescimento de biomassa indicadora de poluição e modificação do alongamento de determinadas espécies de plantas, que o rompimento da barragem afetou a base da cadeia alimentar no Rio Doce.

Como as barragens são potencialmente perigosas ao meio ambiente, à sociedade e economicamente desfavoráveis para seus geradores, pesquisas nessa área ganham destaque no meio acadêmico e empresarial. O Instituto Brasileiro de Mineração (IBRAM)²² destaca algumas alternativas à disposição dos resíduos em barragens como: finalidades agrícolas na correção de pH do solo ou como insumo agrícola alternativo (fertilizante); aplicação do rejeito de minério de ferro em argamassa para construção de blocos de pavimentação ou alvenaria; aplicação de rejeitos granulares com cimento como materiais de construção para fins rodoviários. A Samarco¹⁶, junto a entidades de pesquisa, apresenta algumas formas de reaproveitamento do rejeito proveniente da mineração de ferro na produção de ladrilhos hidráulicos, blocos pré-moldados, artefatos cerâmicos, pigmentos para tintas e madeira plástica, entre outras atividades que visam também a reconstrução dos locais afetados pelo acidente em Mariana. O emprego dos rejeitos em outras atividades elimina ou reduz os custos de estocagem além de eliminar um

problema ambiental. Por isso, essas pesquisas são importantes para a indústria.

2.2 Polietileno de Alta Densidade

O polietileno (PE), cuja estrutura química está representada na Figura 1, a unidade repetitiva polimérica mais simples, tem como principal pré-cursor o gás eteno. O PE é um polímero termoplástico, pode ser reciclado pois apresenta temperatura de fusão cristalina. Classificado como plástico de *comodities*, polímeros aditivados utilizados no cotidiano como embalagens, garrafas, brinquedos e representam cerca de 90% da produção de termoplásticos. Além disso, o PE possui ampla gama de aplicações devida a propriedades como: ser quimicamente inerte; apresentar resistência a diversos solventes e baixa permeabilidade ao vapor de água; possuir temperatura de fusão acima da temperatura de fusão da água e temperatura de transição vítrea muito baixa (não perde suas propriedades mecânicas em ampla faixa de temperatura).^{5; 23}

O polímero supracitado apresenta variações em sua estrutura de acordo com as condições de síntese. Essas variações levam a diferentes propriedades e, por isso, separação em classes. O PE é dividido de acordo com sua faixa de densidade, os mais usuais são o Polietileno de Baixa Densidade (PEBD) e o Polietileno de Alta Densidade (PEAD), além da questão relacionada a massa molar, polietileno de ultra-alto peso molecular (PEUAPM). As diferentes densidades do PE ocorrem pela presença ou ausência de ramificações na estrutura do polímero, como mostrado na Figura 2.⁵

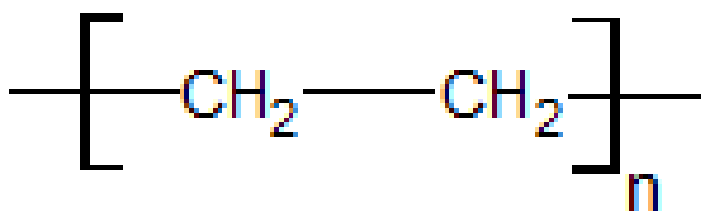
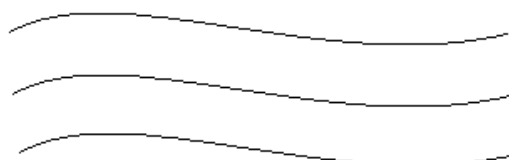
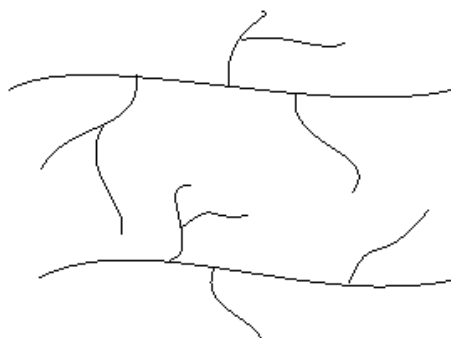


Figura 1 Estrutura química da unidade repetitiva do Polietileno.



PEAD



PEBD

Figura 2 Representação esquemática das estruturas macromoleculares dos polietilenos de alta e baixa densidades.

O PEAD é produzido por poliadição do gás etileno, na presença de óxidos metálicos ou catalisador de Ziegler-Natta.¹¹ Algumas de suas propriedades são apresentadas na Tabela 1. Dentro de suas aplicações podemos citar a produção de contentores, bombonas, fita-lacre de embalagens e materiais hospitalares.¹¹

Tabela 1 Principais propriedades do PEAD.¹¹

Propriedade	Valor
Massa molar	Ordem de 10^5 g/mol
Densidade	0,94 – 0,97 g/mL
Grau de cristalinidade	Até 95%
Temperatura de fusão cristalina	135 °C
Temperatura de transição vítrea	-120 °C

Os polímeros termoplásticos, como o PEAD, são interessantes para aplicações diversas, devido as suas propriedades mecânicas como maior tenacidade e resistência ao impacto, quando comparados aos termorrígidos. Como as propriedades mecânicas dos termoplásticos são influenciadas pelo grau de cristalinidade, morfologia e orientação da rede polimérica, espera-se que as propriedades de compósitos baseados nesses materiais estejam relacionadas com as condições de processamento destes.²⁴

Segundo a Associação Brasileira da Indústria do Plástico (ABIPLAST)¹⁰, em 2016, o PEAD representou a terceira principal resina consumida no país, com 17,5% do consumo total. Esse fato demonstra o quanto esse polímero é importante para a indústria e como sua produção é volumosa.

2.3 Compósitos Poliméricos

Os materiais poliméricos, em sua maioria, são denominados compósitos após serem misturados a outros componentes. Esses componentes têm por objetivo principal modificar as propriedades dos materiais e/ou facilitar seu processamento. Os compósitos poliméricos são misturas heterogêneas, contendo uma fase principal, de maior proporção, o polímero, denominada matriz, e uma ou mais

fases dispersas, as cargas, que devem estar presentes em quantidades significativas. Quando em uma composição polimérica, a fase dispersa apresenta-se em baixos teores, usa-se o termo aditivo. Esses componentes visam modificar ou propiciar características diversas ao material sem afetar a estrutura química do polímero. Alguns autores ainda utilizam um terceiro termo, *composto*, para misturas com mais de 30% (m/m) da fase dispersa.^{5; 6; 11}

As cargas possuem estruturas fibrosas (como nanofibras de carbono) ou granulares (como nanocristais de celulose) e podem ser classificadas como: carga de reforço, quando promove aumento das resistências mecânicas; carga de preenchimento, usadas para reduzir o custo do material final; ou cargas específicas, responsáveis pela mudança de alguma propriedade especial, como propriedades óticas, magnéticas, condutoras, entre outras.⁵

A produção de compósitos visa associar propriedades das cargas a uma matriz polimérica, como condutividade térmica, elétrica, reforço mecânico, dentre outras.²⁵ Por exemplo, ao receber uma força mecânica, a matriz distribui e transfere parte dessa força ao reforço, por isso, os compósitos obtidos são materiais mais resistentes. A interação matriz/reforço determina a eficiência dessa ação. É desejável a compatibilidade entre os componentes, alto grau de dispersão do reforço e interação forte de interface entre carga e matriz.²³

ZOU *et al.* (2004)²⁶ produziram compósitos baseados em PEAD e nanotubos de carbono de múltiplas camadas. Estudando diversas proporções nanotubos/matriz, os autores observaram que existe uma proporção ótima para o reforço mecânico dos compósitos. Acima de 1,0% em massa de nanotubos, não ocorre mais mudanças nas propriedades mecânicas ou essa mudança passa a um comportamento diferente e, na maioria das vezes, indesejável (redução das resistências mecânicas), justificada pela aglomeração

dos nanotubos na matriz. O aumento da força de impacto pelo método Izod apresentou um aumento de até 21,5% para 1% (m/m) da carga, para 2% e 3% (m/m) os compósitos tiveram essa resistência reduzida em relação ao polímero *in natura*.

SOUZA *et al.* (2011)⁷ estudaram as propriedades mecânicas de compósitos baseados em PEAD e fibras têxteis residuais de indústrias modificadas. Esse estudo resultou em materiais com maior resistência à tração e deformação que o PEAD puro, devido à boa dispersão e interação das fibras com a matriz polimérica. O limite de resistência à tração inicial de 15,7 MPa, com 5% (m/m) passou para 22,8 MPa e 24.1 MPa para 10% (m/m). Com isso, foi possível agregar valor a um material a partir de um rejeito industrial, ideia também aplicada ao estudo de KIM *et al.* (2000)⁹ para redução do acúmulo de pneus pós uso.

TABAR *et al.* (2015)²⁷ produziram compósitos baseados em PEAD, farinha de cascas de noz e nanopartículas de SiO₂. Neste estudo, avaliaram uma proporção ótima em 50% (m/m) de farinha e 2% (m/m) de SiO₂, que promoveu modificações nas propriedades mecânicas e físicas. A sílica promoveu uma melhor adesão interfacial entre as fases dispersas e a matriz, amenizando a diminuição das resistências mecânicas dos compósitos de farinha de noz em comparação ao polímero puro, observaram uma redução nas cavidades entre carga e matriz através da MEV. Essa propriedade é extremamente interessante para nosso trabalho, uma vez que as cargas inorgânicas (geralmente com alta polaridade, ou iônicas) apresentam maior incompatibilidade com a matriz de PEAD (orgânica e apolar).

GUNGOR (2007)²⁸ produziu compósitos baseados em PEAD e Fe na forma de grãos (pó) por extrusão e injeção. O compósito com 5% em volume de Fe apresentou redução do limite de resistência à tração (07%), resistência ao impacto (40%) e deformação até a

ruptura (90%) e aumento da dureza (4%) e módulo de elasticidade (31%). Com o aumento da proporção de Fe nos compósitos não se observou mudança nessas propriedades em relação ao compósito com 5% em volume de carga.

2.3.1 Compósitos poliméricos a base de rejeitos de mineração

Do ponto de vista de reaproveitamento de subprodutos ou rejeitos da indústria de mineração, uma das vantagens do preparo de compósitos poliméricos é o uso de quantidades significativas de rejeito. Como já mencionado, o volume de sólidos residuais gerados anualmente por esse segmento industrial é enorme, sendo sua destinação uma grande preocupação da comunidade científica.

Dentre os rejeitos e subprodutos da indústria de mineração descritos na literatura como componentes de compósitos poliméricos cita-se: subprodutos da mineração de bauxita (Al_2O_3 , lama vermelha)^{29; 30}, de ferro³¹, rejeito da mineração de Volfrâmio (mineral a base de Tungstênio³², de minas de calcário (limestone)³³ e minas de filosilicatos (moscovitas)³⁴. Os polímeros envolvidos na formação dos compósitos são, respectivamente, Polimetilmetacrilato (PMMA) e Policloreto de Vinila (PVC)²⁹, Polipropileno (PP)³¹, resinas de poliéster³³, PEAD e resina epóxi^{30; 34}.

Em geral, os compósitos possuem os polímeros em maior quantidade, denominada matriz. Entretanto, em alguns casos, as partículas podem aparecer em maior quantidade e o polímero atua como uma resina que aglomera esses particulados. Como no caso dos estudos realizados com resíduos de limestone.³³

Em relação aos parâmetros investigados que podem influenciar nas propriedades físico-químicas, mecânicas e térmicas dos polímeros foram identificados, principalmente: tamanhos e quantidades das

partículas inorgânicas^{2; 34} e modificações de superfície das partículas²⁹.

As modificações superficiais das partículas são realizadas com o propósito de melhorar a adesão superficial polímero/partícula. Em geral, a interação química entre partículas inorgânicas e polímeros orgânicos, com ligações covalentes carbono-hidrogênio majoritariamente na sua estrutura, não é favorecida, promovendo uma interface pobre com presença até mesmo de cavidades. PARK e JUN (2005)²⁹ investigaram as modificações superficiais, a partir de tratamentos com ácidos e bases, em subprodutos da bauxita, conhecido como lama vermelha. A influência das partículas modificadas superficialmente nas propriedades térmicas e mecânicas de compósitos com PMMA e PVC foi investigada. As melhoras das propriedades mostraram-se dependentes do tipo de modificação realizada.

A relação entre o teor de partículas adicionadas nos compósitos e as modificações de propriedades dos polímeros é relatada na literatura para vários tipos de compósitos poliméricos. Em sua pesquisa, SOUZA (2013)² produziu diversos compósitos poliméricos, empregando resíduos de mineração como cargas de reforço em matrizes poliméricas provenientes de plásticos reciclados, incluindo o PEAD. Uma importante conclusão do autor foi determinar a concentração limite de rejeito na matriz polimérica. O material foi capaz de comportar até 25% em massa de rejeito da mineração com melhoras nas propriedades mecânicas e na sua durabilidade; acima de 80 anos, mesmo em áreas externas. A principal proposta de aplicação dos compósitos obtidos foi o emprego como madeira plástica. ONITIRI e AKINLABI (2017)³¹ utilizaram 20% em volume de rejeito de minério de ferro como quantidade máxima nos compósitos investigados.

O método de processamento de compósitos é outro parâmetro que pode influenciar no grau de adesão entre polímeros e as cargas. Diversos métodos são usados para produzir compósitos poliméricos. Além disso, metodologias de preparo também podem levar à melhor dispersão e distribuição de cargas na matriz. Não foram encontrados estudos comparativos sobre a influência da metodologia de preparo na eficiência da produção de compósitos poliméricos contendo rejeitos ou subprodutos da indústria de mineração na literatura.

2.4 Processamento de Materiais Poliméricos

O processamento de materiais poliméricos consiste na modificação das conformações das estruturas macromoleculares e moldagem dos materiais para a formação de artefatos acabados (como garrafas, vasilhas e mangueiras) ou semi-acabados (como pellets, fibras e chapas).¹¹

Algumas propriedades dos polímeros são determinantes para a escolha do método de processamento para a formação do produto, principalmente as propriedades térmicas (como condutividade, calor específico e expansão térmica) e reológicas (como tensão superficial e viscoelasticidade).¹²

Os principais métodos de processamento podem ser divididos em duas classes, os processos que utilizam ou não aquecimento. Os processos com aquecimento ainda podem ser divididos em processos com ou sem aumento da pressão.¹¹

As diferentes formas de processamento geram materiais com morfologias e propriedades variadas. RODRIGUES et. al. (2018)³⁵ produziram nanocompósitos baseados em poli(3-hidroxidobutirato) e oxihidróxido de nióbio por quatro métodos de processamento diferentes. Os autores relatam as diferentes propriedades térmicas e estruturais entre os materiais e correlacionam essas propriedades com a atividade catalítica de cada material. Neste estudo, a

distribuição das nanopartículas foram correlacionadas com as modificações estruturais causadas pelos processamentos.

2.4.1 Processos sem aquecimento

Os processos sem aquecimento consistem na solubilização do polímero em solvente adequado, produzindo uma solução de alta viscosidade. Molda-se o material fluido e retira-se o solvente num processo de secagem do material.¹¹

Os processos usuais sem aquecimento são:

- Fiação seca: consiste na solubilização do polímero em solventes não aquosos, gerando uma solução de alta viscosidade. Essa solução passa por um pequeno orifício formando filamentos que se solidificam durante a evaporação do solvente;¹¹
- Fiação úmida: diferencia-se da fiação seca na retirada do solvente. A solução viscosa, após passar pelo orifício de saída, atravessa um banho de composição adequada, não solvente em relação ao polímero, com a capacidade de precipitar o polímero na forma de fibra, retirando o solvente;³⁶
- Imersão: processo em que se imerge um molde em uma solução polimérica, remove-se o solvente por evaporação e retira-se o molde. É utilizado para a produção de objetos como luvas e balões.¹¹

2.4.2 Processos com aquecimento

O aquecimento adequado dos polímeros termoplásticos promove uma transição de fase rígida a uma “maleável”, permitindo a moldagem do material em artefatos pré-acabados ou acabados. Os processos que utilizam aquecimento são os mais comuns pela

simplicidade, menor número de etapas ou capacidade de acoplamento das etapas para um processo contínuo, não utilização de solventes e maior capacidade de produção.

Os principais processos que utilizam aquecimento do material são:

- Extrusão: o equipamento de extrusão é constituído, de forma geral, por uma câmara com uma ou duas roscas, um funil de alimentação e um motor. O polímero é aquecido na câmara a partir do calor gerado por resistências elétricas, a rotação da(s) rosca(s) carrega a massa polimérica pelas diferentes zonas de aquecimento da câmara até a saída da extrusora, o material passa por um orifício de forma adequada para a formação de tubos, mangueiras e outros materiais de grande comprimento;³⁶
- Injeção: o processamento por injeção é realizado pelo acoplamento de um molde à saída da extrusora. O molde é preenchido pelo material, já na fase moldável, na qual é resfriado e obtêm-se o produto acabado;³⁶
- Injeção-Sopro: a moldagem por sopro é obtida por um molde oco com uma entrada, dividido em dois. Em uma etapa inicial, o material é moldado como um cilindro oco (por injeção), esse cilindro, ainda em fase moldável, é preso pelo fechamento das duas partes do molde, um jato de ar comprimido força o material a expandir-se e preencher as paredes do molde, onde ele é resfriado e obtêm-se o produto final na forma de garrafas;³⁶
- Calandragem: o equipamento de calandragem é constituído por uma série de cilindros com aquecimento e rotação. O material, aquecido e maleável, passa entre dois cilindros, formando filmes de espessuras determinadas pela distância entre os cilindros. Exemplos de produtos da calandragem são os pisos vinílicos e o couro sintético.³⁶

2.4.3 Processos de misturas poliméricas

Como já mencionado, a preparação de compósitos poliméricos envolve a mistura da matriz (ou fase contínua) com uma ou mais fase(s) dispersa(s). Tanto as propriedades do material final, quanto sua capacidade moldável são influenciadas pela eficiência da mistura. Por tanto, é importante avaliar a forma de processamento adequada para garantir a qualidade do material final.¹²

Os equipamentos utilizados no processamento de mistura baseado em materiais poliméricos podem ser divididos em duas categorias, misturadores em batelada ou misturadores contínuos.¹²

Os misturadores em batelada são utilizados principalmente na dispersão de aglomerados de partículas sólidas em matrizes poliméricas. São exemplos: homogeneizador Drais (Figura 3); misturador basculante e misturador do tipo Banbury. A qualidade da dispersão do material, nesses equipamentos, depende do tempo de mistura, da velocidade de rotação, da temperatura de processamento e da geometria das espátulas.¹²



Figura 3 Foto do equipamento Drais, retirada no laboratório de polímeros do CEFET-MG Campus VI.

É comum o uso de misturadores contínuos em indústrias, pois eles podem ser acoplados a equipamentos de moldagem e formação do produto acabado. As extrusoras são exemplos mais comuns, muito utilizadas no processo de injeção.¹²

As extrusoras podem ser diferenciadas pela presença de pinos, nas roscas ou nas paredes internas do equipamento, que promovem melhoria na capacidade de mistura pelo tempo de retenção e reorientação do material dentro do equipamento. As extrusoras são utilizadas principalmente na mistura de materiais com alta viscosidade, em que a presença dos pinos é suficiente para reorientar, distribuir e dispersar os materiais de mistura.¹²



Figura 4 Foto da extrusora de monorosca, retirada no laboratório de polímeros do CEFET-MG Campus VI.

ZOU et. al. (2004)²⁶ citam três métodos comuns para a incorporação de nanotubos de carbono em matrizes poliméricas. A suspensão de cargas em polímeros dissolvidos (produção via *casting*), a mistura com monômeros durante a polimerização e a mistura mecânica associada a fusão da matriz polimérica. Combinando dois desses métodos, suspensão de cargas em polímero dissolvido seguida de extrusão, os autores alcançaram uma boa dispersão de nanotubos de carbono de multicamadas em PEAD, mesmo utilizando altas velocidades de rotação durante a extrusão, isso possibilita a produção de um compósito com baixo consumo de energia.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Preparo de Amostras

O PEAD utilizado é da marca Braskem SA, identificado pelo código IE59U3-PEAD com índice de fluidez igual a 5 g/10min³⁷. O rejeito foi gentilmente cedido pela Empresa Vale do Rio Doce, relacionada ao desastre em Mariana. A mineradora, Pedras Congonhas, foi responsável pela coleta e tratamento do resíduo, segundo protocolos sigilosos.

Foram produzidos quatro tipos de materiais baseando-se na mesma mistura e teores de componentes. As quantidades utilizadas são misturas de PEAD e rejeito de mineração na proporção de 4/1, em massa. A diferenciação desses materiais é devida a forma de processamento em que foram submetidos.

Dois equipamentos diferentes foram utilizados para o preparo dos compósitos baseados em PEAD e rejeito. O homogeneizador, marca M. H. Equipamentos, modelo MH-100, e a extrusora, marca Thermo Scientific, modelo Rheomex 19/25 QC.

A amostra E1 foi processada a partir de 40 g de rejeito e 160 g de PEAD. Inicialmente, verteu-se pequena parte da massa de polímero no funil de alimentação da extrusora, ainda fechado, seguida dos 40 g de rejeito e a massa restante de polímero. Abriu-se o funil de alimentação da extrusora e os parâmetros estabelecidos foram: temperatura de todas as três zonas de aquecimento iguais, com valor de 180 °C e velocidade de rotação da rosca igual a 20 rpm.

A amostra E2 foi processada de mesma forma que a E1, porém, após a extrusão do material, este foi cortado em um pelletizador e levado novamente à extrusora. Os mesmos parâmetros utilizados na primeira etapa de processamento foram mantidos, ou seja, foi extrudado duas vezes.

A amostra D20 foi preparada usando-se 17,4 g de rejeito e 69,6 g de PEAD, as massas medidas foram colocadas juntas na câmara de mistura do homogeneizador. Ligado o equipamento, após a fusão do polímero, manteve-se a velocidade de homogeneização durante 1,5 min, interrompida a rotação, o material foi retirado do equipamento. Realizou-se a redução do tamanho de partículas utilizando o moinho de facas, marca KIE, modelo MAC250BX.

De mesma forma que a amostra D20, foi produzida a amostra ED, modificando apenas as massas medidas para 49,5 g para ambos materiais precursores (50% (m/m)). A partir do moinho de facas, pesou-se 80 g do material compósito e 120 g de PEAD, as massas medidas foram levadas à extrusora e misturadas nos mesmos parâmetros de E1 e E2 para efeito de correção da proporção carga/matriz.

Após a obtenção dos compósitos, as quatro amostras foram prensadas em prensa hidráulica com aquecimento, marca SOLAB, modelo SL11. Distribui-se a amostra em molde de aproximadamente 15 x 10 cm e 1 mm de espessura, prensado em 150 °C sob uma carga de aproximadamente 10 MPa durante 1 min, a pressão foi reduzida para saída de gases, repetiu-se o procedimento três vezes, manteve-se então a pressão de 10 MPa (medida em 2 Ton) por 5 min e retirou-se o material, este foi resfriado em temperatura ambiente.

As placas obtidas foram cortadas usando molde, com dimensões apropriadas para a produção de corpos de prova para ensaios de tração uniaxial.

3.2 Fluorescência de Raio-X

A análise de fluorescência de raios-X foi realizada em atmosfera de ar, em pesquisa de óxidos. Equipamento da marca Shimadzu, modelo XRD 7000.

3.3 Análise de Granulometria a Laser

A análise da distribuição granulométrica do rejeito de mineração utilizado foi feita em equipamento da marca Cilas, modelo 1090.

3.4 Ensaio de Decomposição Térmica

Para o ensaio de decomposição térmica utilizou-se mufla da marca GP Científica, modelo 2000-B.

Mediu-se a massa de cadinhos de porcelana separadamente, anotando seus valores. Adicionou-se aos cadinhos, amostras de cada material e nova medição de massa foi realizada.

Levou-se os cadinhos, devidamente identificados, ao equipamento, programado com taxa de aquecimento igual a 10 °C/min até a temperatura final de 600 °C. Manteve-se a temperatura final por aproximadamente 4 horas e desligou-se o equipamento.

Após o resfriamento do equipamento, os cadinhos foram retirados e suas massas foram novamente medidas.

3.5 Termogravimetria

O equipamento utilizado é da marca Shimadzu modelo DTG-60H.

A análise termogravimétrica (TGA) operou de temperatura ambiente até 900 °C, com taxa de 10 °C/min e fluxo de atmosfera de N₂ (inerte). Sendo estudados os compósitos obtidos e o rejeito da mineração de ferro.

3.6 Calorimetria Exploratória Diferencial

O estudo por calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi realizado usando o equipamento DSC-60 da marca Shimadzu. As amostras foram estudadas em célula de alumínio e atmosfera de N₂ com fluxo de 50 mL/min.

Analizou-se as amostras por duas corridas de aquecimento: (i) a partir da temperatura ambiente até 180 °C, manteve-se a temperatura final por 3 min, seguido de resfriamento até -30 °C; (ii) a partir de -30 °C até 180 °C. Utilizou-se, em todas as etapas, variação de temperatura igual a 10 °C/min.

3.7 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

O equipamento utilizado foi um espectrômetro, modelo IRPrestige-21 da marca Shimadzu, acoplado com acessório de refletância total atenuada (ATR).

Foram feitas análises em triplicatas dos compósitos, analisou-se também o rejeito de mineração. Essas análises foram realizadas com FTIR acoplado à ATR na faixa de número de onda de 400 a 4000 cm⁻¹ e 32 varreduras.

3.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Utilizou-se o equipamento de *sputtering* Quick Coater Sanyu Electron SC-701 e o microscópio eletrônico de varredura da marca Shimadzu, modelo SSX-550.

As amostras foram fixadas no porta amostra usando fita de carbono e levadas ao *sputtering*. Após a deposição de uma fina camada de ouro na superfície, as amostras foram levadas ao microscópio. As imagens foram obtidas empregando um feixe de elétrons com voltagem de aceleração igual a 10 kV. Realizou-se a detecção de elétrons secundários, retroespalhados e raios-X emitidos, espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

As amostras foram fixadas de forma a expor a superfície e a fratura pós ensaio de tração uniaxial (duas amostras por material).

3.9 Ensaios Mecânicos

Foi utilizado o equipamento de ensaio universal marca Shimadzu, modelo Autograph AG-X. O ensaio foi realizado com 8 corpos de prova para cada tipo de material. As dimensões dos corpos de prova apresentavam comprimento inicial de 40 mm e área da seção transversal igual a 6 mm² (1 x 6 mm). A velocidade do ensaio foi de 110 mm/min.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterização do Rejeito de Mineração de Ferro

4.1.1 Fluorescência de Raio-X

A análise de fluorescência de raios-X foi realizada para identificar os elementos químicos, nas formas de óxidos, presentes no rejeito de mineração e seus respectivos percentuais. Os resultados são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 Composição do rejeito de mineração tratado obtido por fluorescência de raio-X.

Óxido	Percentual
Fe₂O₃	58,1%
SiO₂	39,6%
CaO	1,3%
Cr₂O₃	0,5%
MnO	0,4%
NiO	0,1%

O rejeito contém prioritariamente óxido de Ferro (III) e sílica em sua composição. O óxido de cálcio está presente em pequenas quantidades e os demais óxidos aparecem com teores menores que 1%.

SEGURA (2016)²⁰ realizou diversas análises da lama recolhida após o incidente de Mariana. Pela Fluorescência de raios-X detectou diversos elemento metálicos em pequenas quantidades (comum do solo) e os componentes: SiO₂, K, Ca, Cr, Mn, Fe, Co, Ni e Cu em maiores proporções. Com destaque para SiO₂ (47%) e Fe (19%). De acordo com PIRES *et al.* (2003)³⁸, que analisaram um tipo de resíduo da Mineradora Samarco, os teores de ferro e sílica encontrados, são de aproximadamente 57 e 14%, respectivamente. Os autores relataram a presença de alumínio, em torno de 1% em massa.

Esses resultados, em sua maioria, são condizentes com os observados neste trabalho. As proporções de resíduo arenoso e ultrafinos (lama) podem ser diferentes, principalmente devido ao tratamento do resíduo.

Como dito anteriormente, o tratamento do resíduo foi realizado segundo protocolos sigilosos, devido a isso, alguns elementos não esperados na constituição do rejeito podem ser identificados.

4.1.2 Análise de Granulometria a Laser

A distribuição dos tamanhos de partículas presentes no rejeito de mineração é apresentada na Tabela 3 e no histograma (Figura 5).

Tabela 3 Distribuição granulométrica do rejeito de mineração.

Diâmetro a 10%	1,66 μm
Diâmetro a 50%	8,16 μm
Diâmetro a 90%	31,24 μm
Diâmetro médio	12,37 μm

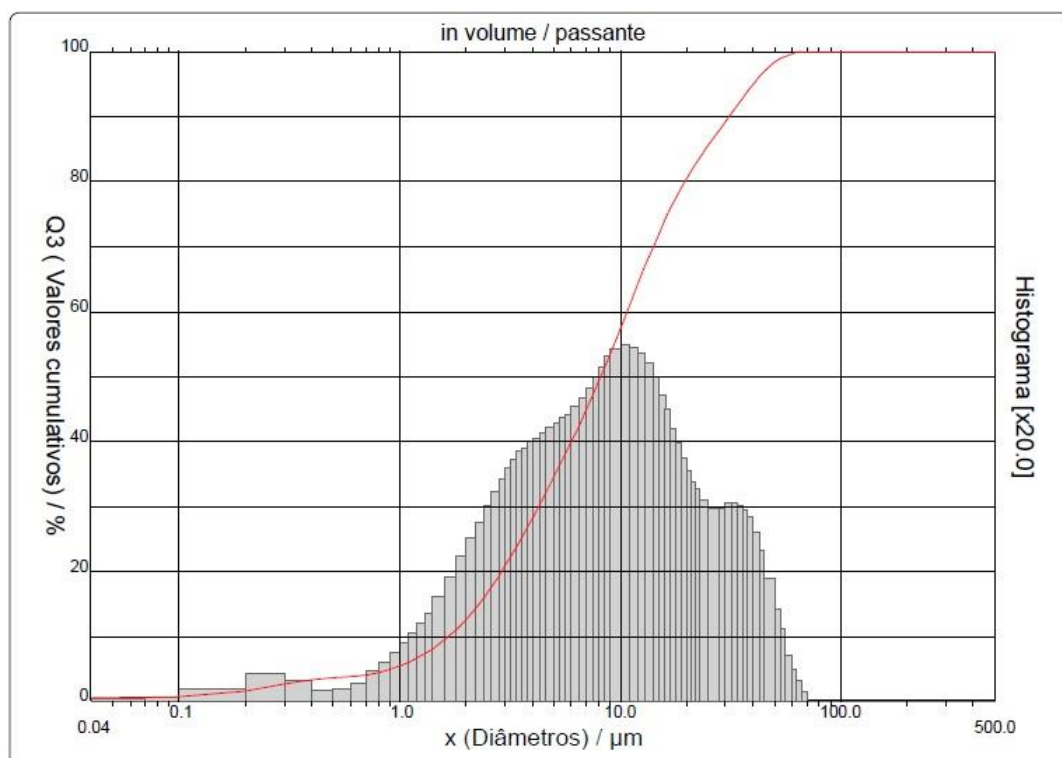


Figura 5 Histograma de diâmetro das partículas do rejeito de mineração.

A distribuição do tamanho de partícula é próxima de uma distribuição normal logarítmica. Por tanto, pode-se considerar que o tamanho das partículas é igual ao diâmetro a 50% uma vez que a média, mediana e moda apresentam valores muito próximos (12; 8 e 10 μm respectivamente).

De acordo com os estudos de ONITIRI e AKINLABI (2017)³¹, a definição do tamanho de partículas é de fundamental importância, pois influencia significativamente nas propriedades mecânicas dos compósitos. Menores tamanhos de partículas resultam em maiores áreas superficiais e maiores energias de superfície. Esses parâmetros

contribuem para a adesão interfacial entre polímero/partícula. Para investigar a influência desses parâmetros na resistência à tração, os autores avaliaram três tamanhos de partículas de rejeito da mineração de ferro no intervalo entre 150 e 300 μm , em matrizes de PP e resina epóxi. Concluíram que as partículas de tamanhos menores, 150 μm , apresentavam maior adequação aos modelos teóricos quando comparados aos ensaios práticos de análise mecânica.

A lama vermelha utilizada por BISWAS e SATAPATHY (2010)³⁰ nos estudos com compósitos a base de resina epóxi apresenta tamanho de partícula entre 70 e 90 μm . Os silicatos investigados nos estudos de compósitos com matriz de PEAD possuem tamanho de partícula a 50% de aproximadamente 50 μm . O tamanho médio das partículas utilizadas no presente estudo foi considerado pequeno quando comparados aos outros trabalhos da literatura.

4.2 Caracterização do PEAD e Compósitos

4.2.1 Ensaio de Decomposição Térmica

A partir da comparação de perda de massa entre os materiais compósitos e os materiais iniciais (PEAD e rejeito), obtida por degradação térmica, avalia-se a proporção real das cargas na matriz polimérica nos diferentes métodos de processamento. As análises foram realizadas em triplicatas e os resultados foram estudados utilizando ferramentas estatísticas, teste T (média) e F (variância), para afirmar, com 95% de confiança, se os valores e suas dispersões se diferem.

A Tabela 4 apresenta os resultados de perda de massa após a decomposição térmica em mufla.

Tabela 4 Massa residual após ensaio de decomposição térmica a 600 °C.

Amostra	Média (%)	Intervalo de Confiança (%)	Desvio Padrão Relativo (%)
PEAD	0,1	0,1	-
Rejeito	92,3	2,3	1,0
E1	12,4	2,1	6,7
E2	16,8	0,7	1,8
D20	17,4	1,2	2,7
ED	17,3	2,5	5,9

Os valores das massas residuais obtidos apresentaram diferenças pouco significativas entre si. Os métodos estatísticos ratificaram que, as variações de medida do percentual residual de massa das quatro amostras foram iguais. Os valores de intervalo de confiança e desvio padrão relativo apresentados são baixos, representando homogeneidade entre as amostras. Os valores médios de massa residual entre as amostras E2, D20 e ED são iguais entre si e diferentes do valor relativo a amostra E1.

A avaliação de perda de massa dos materiais iniciais foi utilizada para auxiliar no entendimento dos resultados obtidos para o comportamento térmico dos compósitos. A 600 °C toda a massa de PEAD foi perdida por decomposição térmica. Por outro lado, na mesma temperatura, o rejeito apresentou perda de massa aproximadamente igual a 8%. Considerando um material composto por 20% em massa deste rejeito e 80% de PEAD, espera-se que a massa residual, seja relativa apenas ao rejeito, por tanto, inferior a 20%. Realizando-se a correção na massa residual do compósito, referente a perda de massa do resíduo, o valor esperado seria igual a 18,4%.

Após a análise da massa residual da amostra, mostrada na Tabela 5, comparou-se os valores teórico com os obtidos após a decomposição térmica. No processamento usando somente o homogeneizador, amostra D20, foi observado uma diferença de aproximadamente 0,5%, analisando-se os valores de massa residual obtidos e o valor previsto nos cálculos para os compósitos. Considerou-se que a perda de rejeito durante o processamento foi pequena. Após a diluição em extrusora, amostra ED, os materiais compósitos apresentaram a mesma proporção carga/matriz.

A amostra E1, passada somente uma vez pela extrusora, apresentou massa residual menor quando comparada as demais. Após a segunda extrusão, amostra E2, verificou-se um aumento na massa residual. Uma vez que a obtenção da amostra E2 ocorreu imediatamente após o processamento da amostra E1, concluiu-se que o rejeito fica retido na rosca e foi parcialmente recuperado no segundo processamento. É importante destacar que isso só foi possível, porque não foi realizada a limpeza do equipamento.

Tabela 5 Comparação entre valores médios e o calculado por correção após a decomposição térmica.

Amostras	E1	E2	D20	ED	80/20 Teórico
Massa residual (%)	12,4	16,8	17,4	17,3	18,5
Diferença em relação ao teórico	6,1	1,7	1,1	1,2	0,0
Percentual de carga inorgânica (%)	13,4	18,2	18,8	18,7	20,0

Os resultados indicaram que o método de mistura por extrusão, realizado com apenas um ciclo de processamento, levou a uma mistura com menor teor de partículas inorgânicas, nas condições

usadas. Com isso, foi necessário um segundo processamento para recuperação do resíduo retido no equipamento. Para um processamento do material em escala de produção, a etapa de recuperação do resíduo tornar-se-ia um dificultador.

De maneira geral, pode-se concluir, que três dos métodos de mistura apresentaram baixa perda do rejeito e em apenas um deles registrou-se uma diferença mais significativa, que foi a extrusão em uma etapa.

4.2.2 Termogravimetria

Todas as análises termogravimétricas apresentadas foram feitas em triplicatas. Os resultados são apresentados em gráficos na forma de curvas de degradação térmica e em Tabelas com os dados de temperatura de perda de massa inicial ($T_{on\ set}$) e final ($T_{off\ set}$), taxa máxima de degradação ($T_{m\acute{a}x}$). A Figura 6 mostra as curvas termogravimétricas obtidas para o PEAD puro, os dados obtidos a partir dessa curva estão mostrados na Tabela 6.

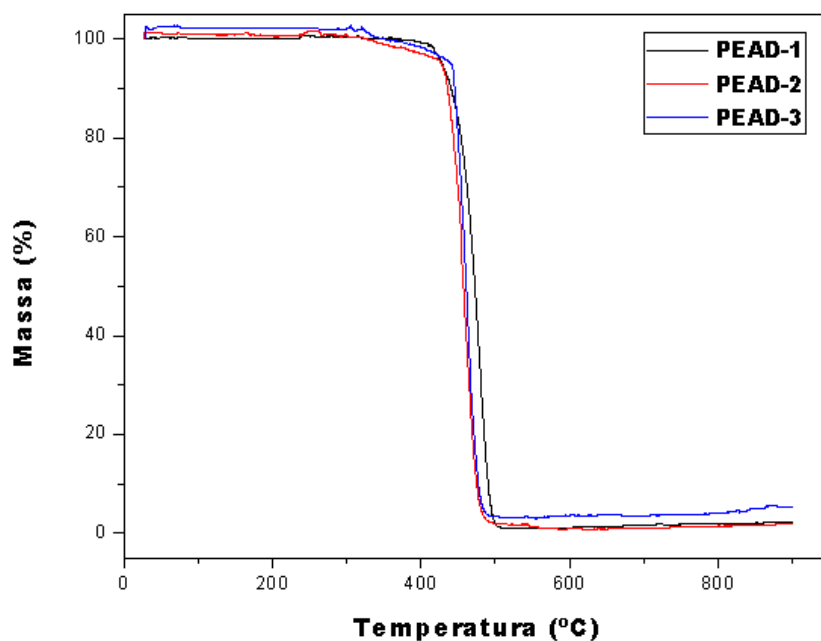


Figura 6 Curvas de perda de massa por degradação térmica do PEAD puro.

Tabela 6 Dados das temperaturas dos eventos térmicos registrados durante a análise termogravimétrica do PEAD puro.

	PEAD-1	PEAD-2	PEAD-3	Média	Desvio Padrão
T_{on set} (°C)	453,4	436,0	443,4	444,3	8,8
T_{máx} (°C)	472,3	456,7	460,1	463,0	8,2
T_{off set} (°C)	493,0	477,1	476,3	482,1	9,4
Perda de massa (600 °C) (%)	98,91	98,89	96,42	98,07	1,40

O PEAD puro apresentou evento térmico referente à degradação térmica, com perda de massa em uma única etapa, que ocorre a partir de 444 até 482 °C. A perda foi igual a 98% em relação a sua massa total, após a temperatura de 600 °C. As análises foram realizadas em triplicata a fim de verificar a homogeneidade dos

compósitos baseados em PEAD, o mesmo procedimento foi realizado com o polímero puro. Entretanto, verificou-se que as temperaturas de degradação térmica apresentaram diferenças para o polímero puro, em torno de 17 °C para as temperaturas *onset* e taxa máxima de perda de massa. Essas variações podem estar associadas à presença de aditivos no PEAD, uma vez que foram identificados aproximadamente 1% de massa residual. O polímero utilizado, adquirido da Braskem, possui uma pequena quantidade de aditivos, não informado pela empresa, porém a composição é controlada e padronizada sempre que adquirido o mesmo *grade*.

BOUAFIF et al. (2009)³⁹ produziram compósitos baseados em PEAD e partículas de madeira. Os autores relataram que o polímero puro apresentou degradação térmica em uma única etapa, iniciando na temperatura de 420 °C. De acordo com o descrito, a degradação ocorre devido à estrutura homogênea do PEAD que se decompõe em monômeros de etileno. Contudo, não há relatos de replicata da análise térmica, não sendo abordada discussões sobre a homogeneidade do polímero puro diante desse tipo de análise.

O rejeito também foi avaliado por análise térmica e os resultados são mostrados na Figura 7 e Tabela 7.

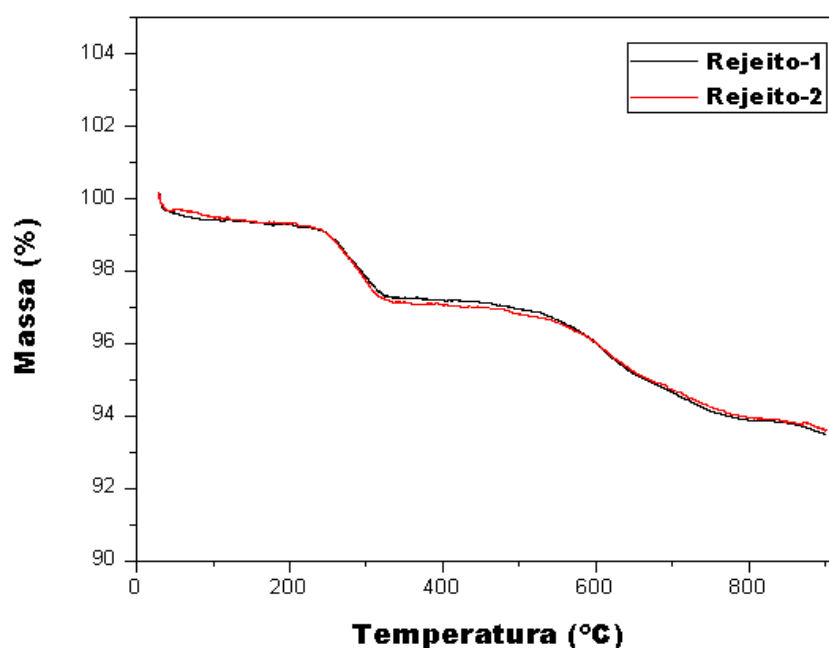


Figura 7 Curvas de perda de massa por degradação térmica do rejeito de mineração de ferro.

Tabela 7 Dados das temperaturas dos eventos térmicos registrados durante a análise termogravimétrica do rejeito.

	R1	R2	R3	Média	Desvio Padrão
T_{on set} (°C)	279,4	251,7	287,4	272,9	18,7
T_{máx} (°C)	287,1	291,0	303,0	293,7	8,3
T_{off set} (°C)	321,9	326,2	312,5	320,2	7,0
Perda de massa (600 °C) (%)	4,10	4,02	3,25	3,79	0,47

As curvas de degradação térmica obtidas para o material inorgânico são similares, com uma pequena perda de massa, de aproximadamente 1,2%, na faixa de 273 a 320 °C. A perda total de massa após 600 °C, foi em torno de 4,0%.

A perda de massa observada na primeira etapa de degradação não foi relacionada às modificações da estrutura dos óxidos metálicos constituintes do minério de ferro. Conforme já é conhecido, esses óxidos são estáveis a essa temperatura e não sofrem degradação térmica. Esta perda pode ser relacionada à saída de água de hidratação que fica retida na estrutura do óxido, fisiossorção, sendo liberada em temperaturas maiores.⁴⁰ Além disso, deve-se considerar a ocorrência de eventos envolvendo os silicatos, possivelmente de desidratação.¹

Os dados obtidos para os materiais de partida auxiliaram na compreensão dos resultados obtidos dos materiais compósitos, mostrados na Figura 8 e Tabela 8. As três curvas termogravimétricas para cada um dos compósitos foram mostradas aqui com o intuito de avaliar a heterogeneidade destes e garantir uma análise criteriosa das propriedades térmicas. A Tabela 8 apresenta os valores de propriedades térmicas referente às curvas mais representativas de cada compósito, para fins de comparação com os materiais de partida.

Tabela 8 Resultados das curvas de degradação térmica mais representativos das amostras de compósitos preparados por diferentes técnicas contendo 20% de rejeito.

Amostra	T_{onset} 1(°C)	$T_{máx}$ 1(°C)	T_{offset} 1(°C)	% de perda de massa	T_{onset} 2(°C)	$T_{máx}$ 2(°C)	T_{offset} 2(°C)	% de perda de massa
Rejeito	279,4	287,1	321,9	2,0	-	-	-	-
PEAD	-	-	-	-	436,0	456,7	477,1	99,0
E1	315,4	321,3	349,2	2,7	447,2	468,6	491,2	81,9
E2	299,2	312,0	334,9	5,4	425,3	458,1	474,3	75,6
D20					446,8	467,8	491,2	77,9
ED	312,7	317,3	335,4	2,1	456,6	473,7	500,1	78,9

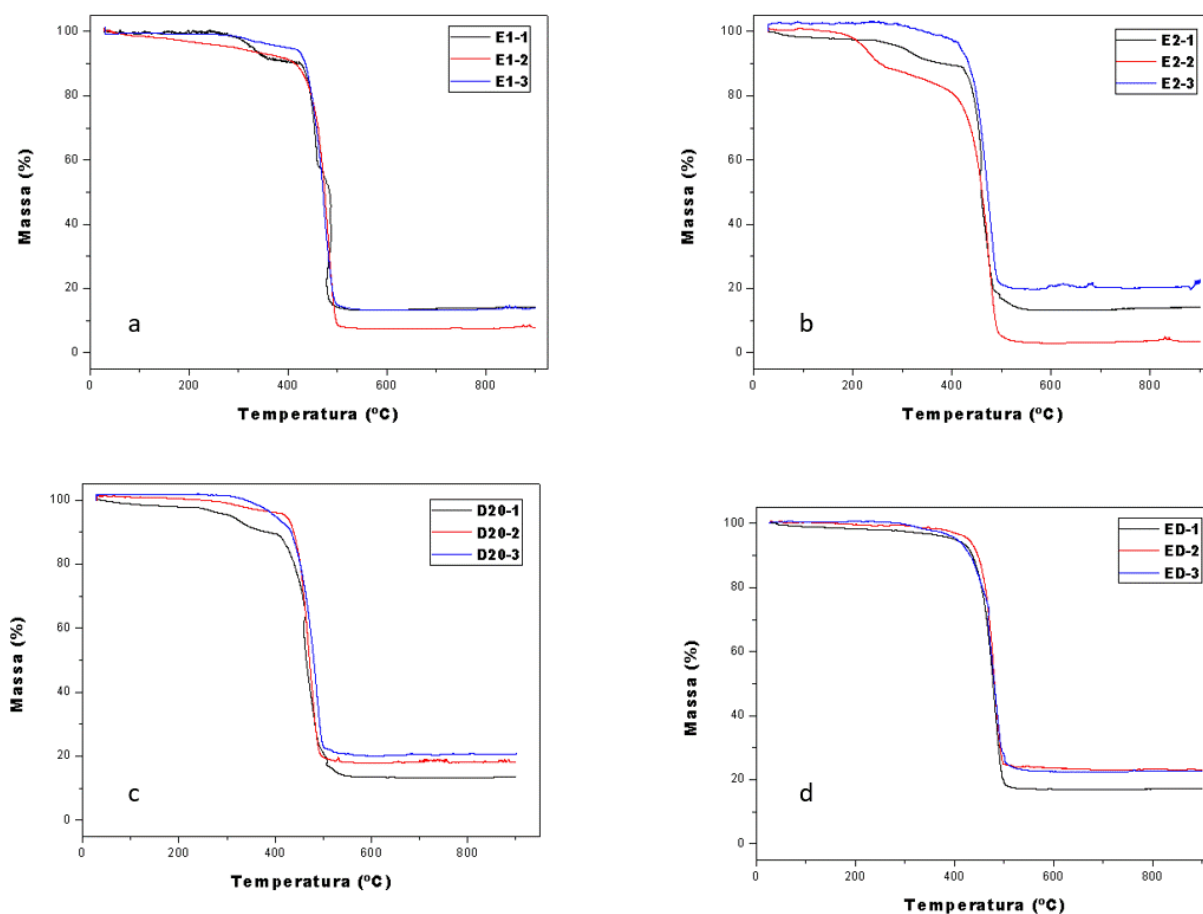


Figura 8 Curvas de perda de massa por degradação térmica dos compósitos
a) E1; b) E2; c) D20; d) ED.

Foi observada, em algumas curvas de degradação térmica dos compósitos preparados pelo mesmo método, a ocorrência de perda de massa em mais de uma etapa e em outras, a degradação em uma única etapa. Esse fato indica heterogeneidade dos compósitos obtidos. As maiores diferenças nas curvas foram observadas para os compósitos preparados exclusivamente por extrusão, E2 e E1 respectivamente. Os materiais que passaram pelo misturador em batelada, D20 e ED, apresentaram curvas com maior similaridade entre si. Considerou-se que metodologias de preparo usando o misturador em batelada são mais eficientes para a produção de

materiais compósitos polímero/partícula quando deseja-se alcançar maior homogeneidade.

O evento térmico, que ocorreu em temperaturas menores nas curvas TG dos compósitos foi associado a dois tipos de eventos que podem ocorrer concomitantes ou isolados: i) aquele ocorrido nas curvas de TGA das partículas inorgânicas, referente à liberação de água aprisionada na estrutura dos óxidos e/ou ii) a degradação e cadeias dos polímeros com tamanhos menores devido a degradação térmica promovida durante o processamento.

Considerando-se a primeira hipótese, verificou-se que as temperaturas de perda de massa, $T_{onset\ 1}$ e $T_{máx\ 1}$ são maiores que aquelas observadas nas curvas TGA do resíduo puro. Com isso, inferiu-se que, partículas inorgânicas, em todos os compósitos, encontram-se revestidas pela matriz polimérica, o que retardaria a desidratação das mesmas. Esse evento poderia ainda não ter sido identificado já que para a amostra D20 a perda de massa inicial não foi identificada claramente em nenhuma das curvas termogravimétricas obtidas.

A segunda hipótese foi considerada uma vez que a quantidade de massa perdida na primeira etapa de degradação, em todos os casos em que a mesma foi observada nas curvas TGA dos compósitos, foi maior que o valor máximo esperado para o teor de água aprisionada na estrutura dos óxidos. Uma vez que a quantidade de partículas inorgânicas nos compósitos é em torno de 20% em massa, a perda referente à desidratação deveria ser no máximo 1%. Em algumas curvas há indícios de que a primeira perda de massa ocorre com eventos acoplados. Além disso, os valores obtidos para as perdas de massa ocorridas no segundo evento de degradação variaram, principalmente se comparado ao polímero puro. O menor valor foi registrado para a amostra E2, submetida a dois ciclos de extrusão. Os resultados obtidos permitiram inferir que o polietileno

submetido aos processos de extrusão, nas condições usadas, foi mais afetado por degradação térmica quando comparado ao processamento usando a Drais.

Os materiais compósitos, exceto E2, apresentaram ganho de estabilidade térmica quando comparados ao polímero puro, observado no evento térmico que ocorre em maiores temperaturas. Esse aumento de estabilidade remete a uma boa interação entre carga e matriz, que permite a transmissão de parte da energia térmica da matriz para as partículas inorgânicas.

A partir de cálculos de correção da perda mássica, a 600 °C, espera-se que um material compósito de 80% m/m PEAD e 20% m/m do rejeito de mineração de ferro, apresente valor de perda de massa após 600 °C em torno de 79%, como já mencionado anteriormente. Após a análise da massa residual das amostras, mostradas na Tabela 9, comparou-se os valores teóricos com os obtidos a partir da análise térmica. Concluiu-se que as amostras processadas no homogeneizador, D20 e ED, apresentaram valores muito próximos ao calculado, sendo 82,9% e 79,8% respectivamente. Enquanto as amostras produzidas unicamente por processo de extrusão, E1 e E2, apresentaram valores maiores que o calculado, ou seja, essas amostras possuem percentual de resíduo inferior ao esperado. No caso das amostras preparadas por extrusão há indicativo claro de retenção da partícula inorgânica nos compartimentos do equipamento.

Tabela 9 Comparação entre valores médios e o calculado por correção após a TGA.

Amostras	E1	E2	D20	ED	80/20 Teórico
Perda de massa (600 °C) (%)	88,5	87,6	82,8	78,9	79,2
Diferença em relação ao teórico	+9,3	+8,4	+3,6	-0,3	0,0
Percentual de carga inorgânica (%)	10,1	11,0	16,1	20,3	20,0

Os resultados obtidos por análise termogravimétrica foram comparados com aqueles conduzidos na mufla, conforme mostrado na Figura 9. Os resultados foram concordantes e ambos indicaram que os materiais produzidos utilizando o homogeneizador apresentam menor perda das partículas inorgânicas durante o processamento.

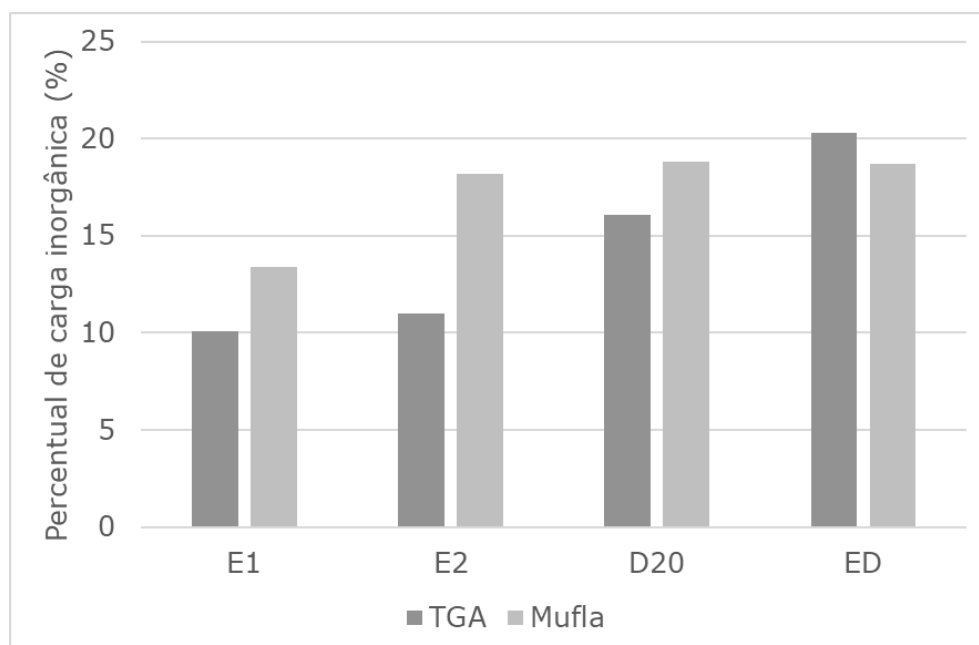


Figura 9 Comparação entre os resultados da TGA e decomposição térmica para os compósitos.

Deve-se destacar que as quantidades utilizadas de material para a realização da análise termogravimétrica são muito pequenas comparadas à quantidade total de material produzida, o que pode comprometer a representatividade da amostragem, mesmo realizando as análises em triplicata. Ainda assim, os resultados permitiram uma comparação interessante entre os métodos de processamento, revelando a dependência da heterogeneidade das amostras com o método de processamento. Porém, a análise térmica realizada na mufla demonstrou que, para quantidades maiores, o efeito da heterogeneidade torna-se menos significativo. Apesar disso, a perda de massa do resíduo, quando o compósito é processado apenas na extrusora, é evidente, independente do método avaliado.

4.2.3 Calorimetria Exploratória Diferencial

A análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi estudada em três etapas, duas curvas de aquecimento e uma curva de resfriamento. A curva de segundo aquecimento, Figura 10, apresenta as modificações produzidas pela presença de partículas inorgânicas no material. Uma vez que a história térmica foi apagada no primeiro aquecimento.

A Tabela 9 apresenta as temperaturas de fusão cristalina (T_m), variação de entalpia durante a fusão (ΔH) e o grau de cristalinidade (X_c), obtidos pelas curvas de DSC. O cálculo de cristalinidade foi realizado pela equação (1), onde X_c é o grau de cristalinidade, ΔH_f é a entalpia de fusão cristalina do material, ΔH_{100} é a entalpia de fusão cristalina do PEAD puro e 100% cristalino (igual a 288 J/g) e ω é a fração mássica do PEAD no material.³⁹ A fração mássica do PEAD nos materiais compósitos foi calculada a partir dos valores encontrados no estudo de decomposição térmica em mufla.

$$X_c = (\Delta H_f / \Delta H_{100}) * (100 / \omega) \quad (1)$$

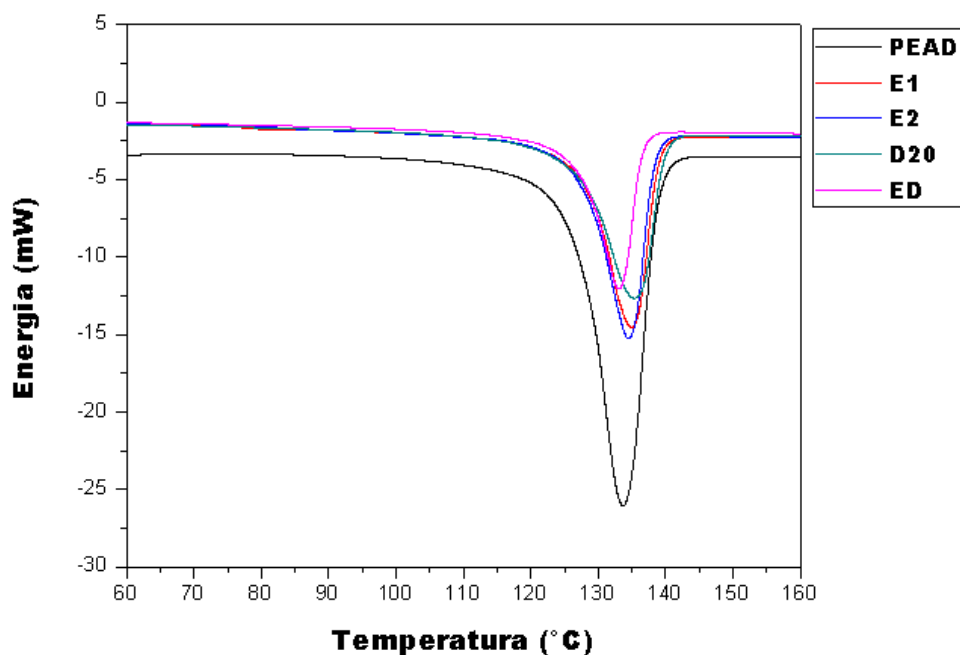


Figura 10 Curvas de DSC durante o segundo aquecimento dos materiais compósitos e PEAD puro.

Tabela 10 Propriedades obtidas pela análise de DSC durante o segundo aquecimento.

Material	T _m (°C)	ΔH (J/g)	X _c (%)
PEAD	134	192,9	67,0
E1	135	180,1	72,2
E2	134	159,6	67,7
D20	135	153,0	65,4
ED	133	149,0	63,6

Analizando os resultados obtidos para os compósitos baseados em PEAD e rejeitos de mineração, observou-se que a adição das partículas inorgânicas não modificou significativamente a temperatura de fusão cristalina da matriz. Em relação a cristalinidade, observou-se um aumento na amostra E1 e apenas um pequeno aumento na amostra E2, que foi relacionado a modificação na etapa de nucleação

do polímero devido a presença das partículas, levando a formação de mais cristais com menores dimensões.

TAZI et. al. (2014) produziram compósito baseado em PEAD e madeira, com e sem compatibilizante (polietileno grafitizado com anidrido maleico). A presença da carga e do agente compatibilizante levou o compósito a apresentar T_m mais elevada em relação ao polímero puro. Fenômeno atribuído ao aumento de cristalinidade favorecido pelo efeito de nucleação das cargas.⁴¹

Degradações superficiais do polímero também podem levar a um aumento da cristalinidade devido a um fenômeno conhecido como quimiocristalização. Os rompimentos dos nós devido ao “entrelaçamento” liberam partes das cadeias poliméricas que se tornam capazes de se cristalizarem sob os cristais já existentes.⁴² A aglomeração das cargas e/ou a redução do tamanho das cadeias poliméricas no compósito E2, pode(m) ter levado à redução da cristalinidade quando comparada à amostra E1.

Para o material processado usando apenas a Drais, D20, não foram observadas modificações significativas na temperatura de cristalização e no índice de cristalinidade. A diminuição da cristalinidade nos materiais produzidos via Drais seguido de extrusão, ED, provavelmente foi causada pela redução das dimensões das cadeias poliméricas do PEAD devido a submissão a dois ciclos de processamento. Esse comportamento é semelhante ao observado para o material E2.

A Figura 11 apresenta a fusão do polímero durante o primeiro aquecimento. Neste momento da análise a história térmica das amostras ainda não havia sido apagada, as diferenças entre as propriedades térmicas (temperatura de fusão cristalina, variação de entalpia e cristalinidade) foram relacionadas à presença das partículas inorgânicas e às diferentes metodologias de processamento.

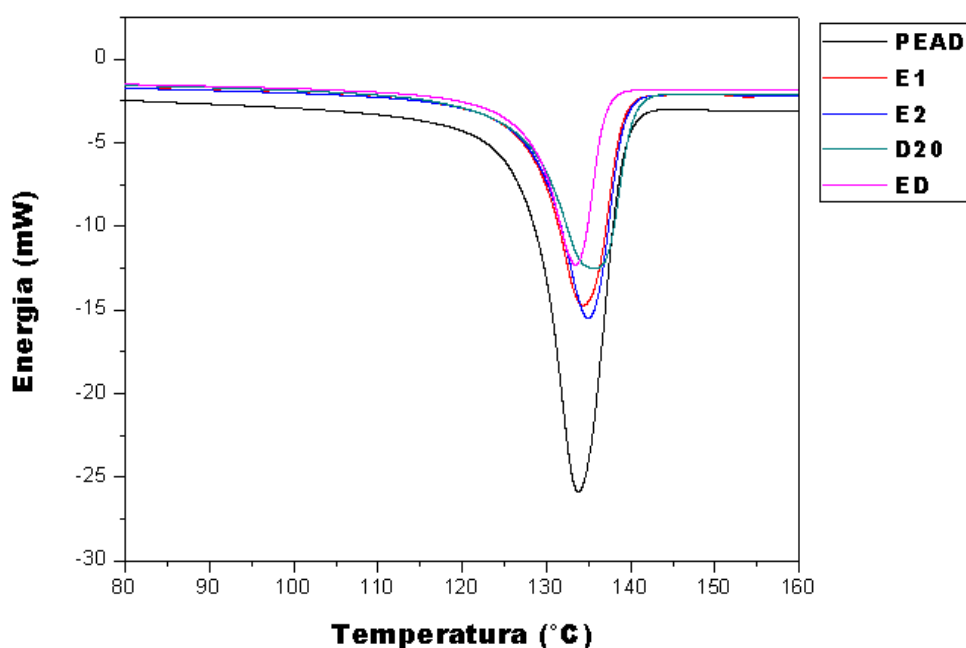


Figura 11 Curvas de DSC durante o primeiro aquecimento dos materiais compósitos e PEAD puro.

Tabela 11 Propriedades obtidas pela análise de DSC durante o primeiro aquecimento.

Material	T _m (°C)	ΔH (J/g)	X _c (%)
PEAD	134	201,1	69,8
E1	134	186,3	74,7
E2	135	169,5	71,9
D20	136	157,4	67,3
ED	133	156,5	66,8

As observações feitas foram semelhantes às das curvas de segundo aquecimento, indicando que o efeito das diferentes metodologias de processamento não foi significativamente influenciado pela ação térmica. A submissão a mais de um ciclo de processamento leva a redução da cristalinidade, promovida pela degradação mais expressiva das cadeias poliméricas.

As curvas de resfriamento dos compósitos para análise da cristalização são mostradas na Figura 12 e a Tabela 12 apresenta os valores de temperatura de cristalização (T_c) dos materiais.

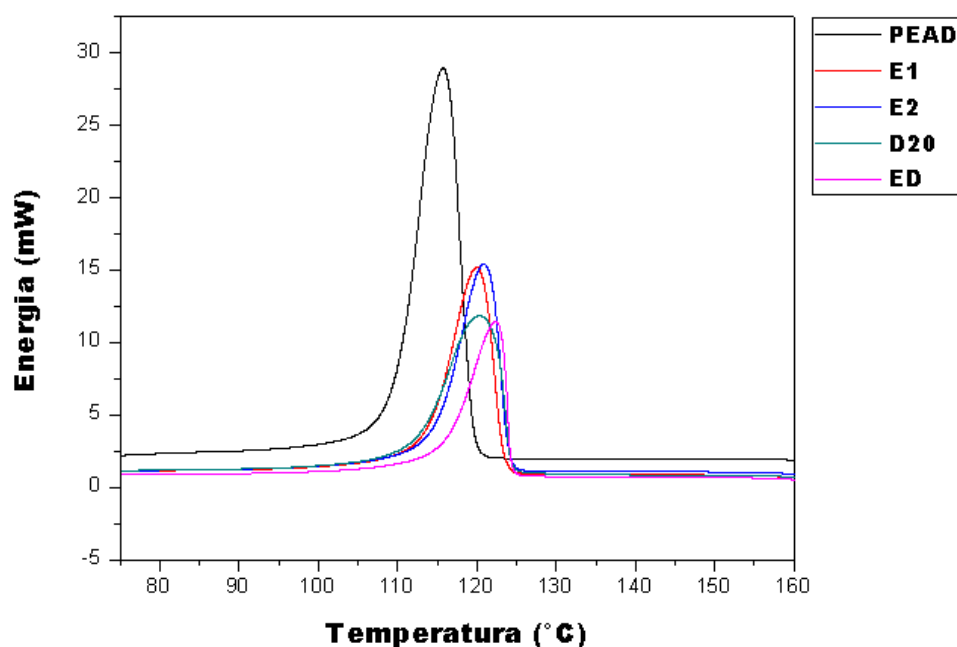


Figura 12 Curvas de DSC durante o resfriamento dos materiais compósitos e PEAD puro.

Tabela 12 Temperaturas de cristalização obtidas pela análise de DSC durante o resfriamento.

Material	T_c (°C)
PEAD	116
E1	120
E2	121
D20	120
ED	122

Foi observado um aumento da temperatura de cristalização dos compósitos bem como a modificação do perfil do pico de cristalização. A cristalização em maiores temperaturas pode estar associada a

capacidade de nucleação das partículas³⁹ e/ou ao início antecipado da cristalização de cadeias com menores tamanhos.

A degradação térmica das cadeias do PEAD relacionada com o processamento, principalmente envolvendo a extrusão, está de acordo com os resultados observados nas análises termogravimétricas. De maneira geral, os efeitos são mais pronunciados para amostras submetidas a dois ciclos de extrusão.

4.2.4 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

A Figura 13 apresenta os espectros de FTIR dos compósitos e dos materiais precursores deles. As principais bandas de absorção observadas nos espectros, relacionadas aos grupamentos químicos são apresentadas na Tabela 13.

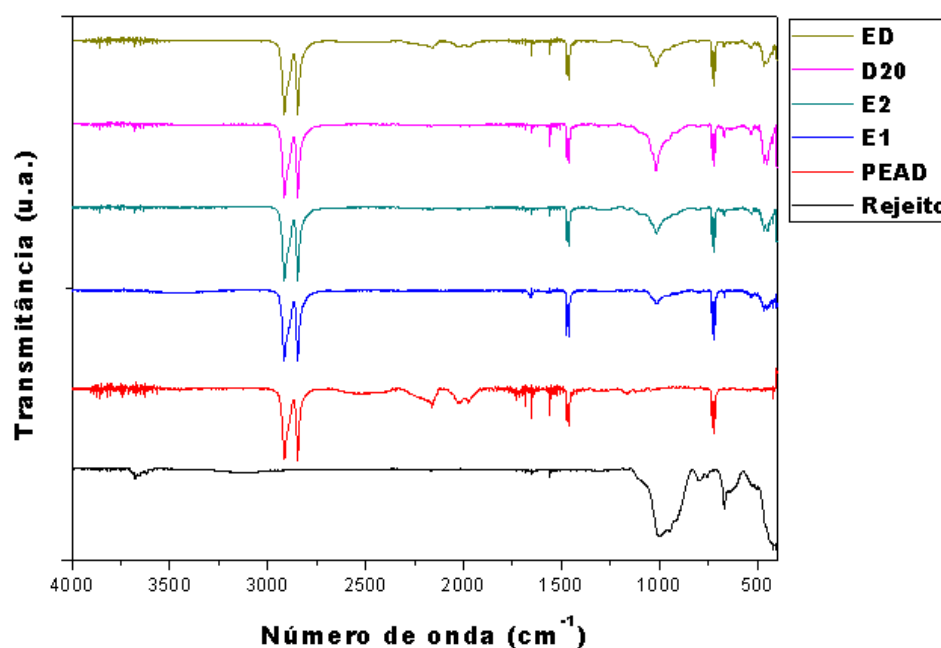


Figura 13 Espectros na região do infravermelho para as amostras de compósitos polímero/rejeito e de seus precursores.

As duas principais bandas identificadas no espectro de FTIR do PEAD aparecem em torno de 2900 e 700 cm^{-1} associadas as vibrações de estiramento e de deformações das ligações C-H, respectivamente. No espectro do rejeito foram observadas bandas referentes as absorções em torno de 1000 e 500 cm^{-1} . Essas bandas podem ser atribuídas as vibrações Si-O-Si e Fe-O.^{43; 44} As bandas citadas foram observadas nos espectros dos materiais compósitos.

Tabela 13 Principais bandas observadas no espectro de FTIR dos materiais iniciais e compósitos produzidos.

Banda	Número de onda (cm^{-1})	Função	Observada em
1	3000-2760	νCH_2	PEAD
2	2080-1900	Combinação de bandas CH_2	PEAD
3	1510-1410	δCH_2	PEAD
4	1150-820	Si-O-Si	Rejeito
5	780-670	$\rho[\text{CH}_2]_n$	PEAD
6	550-400	Fe-O	Rejeito

As principais diferenças verificadas entre os espectros dos materiais compósitos são a forma e intensidade das bandas relacionadas às vibrações presentes no espectro do rejeito (partículas inorgânicas). Avaliou-se a banda referente ao grupamento Si-O-Si, com número de onda na faixa entre 1200 e 800 cm^{-1} , comparando as áreas apresentadas pelos espectros dos materiais compósitos (Tabela 14). Esse resultado confirmou as observações qualitativas, feitas por análise térmica, de que, o material D20 apresentou, com maior significância, as bandas referentes ao rejeito e, de maneira oposta, o material E1 apresentou as bandas de forma menos intensas.

Tabela 14 Dados da banda de absorção referente ao grupamento Si-O-Si nos espectros de FTIR obtidos para os materiais compósitos.

	E1	E2	D20	ED
Número de onda (cm⁻¹)	1081-857	1136-841	1221-841	1149-849
Área (u.a.)	21201	26603	33641	27597

A área referente a banda de absorção na amostra E1 é significativamente menor, enquanto aquela referente a banda na amostra D20 é maior. As demais áreas referentes às bandas apresentam valores muito próximos.

Os valores de área foram relacionados com as proporções observadas no ensaio de decomposição térmica. Os dados apresentados na Tabela 14 coincidiram com os resultados do ensaio de decomposição térmica em mufla, indicando que é possível relacionar a banda de Si-O-Si nos espectros de absorção na região do infravermelho com a proporção de rejeito presente no material compósito. A perda de rejeito durante o processamento foi menos significativa na amostra D20 seguida por ED, E2 e E1 respectivamente.

Utilizar espectros de FTIR para quantificar a proporção de rejeito presente no compósito é um resultado muito relevante. A agilidade de preparo da amostra aliado a pequena quantidade, à disponibilidade do equipamento e menor custo de análise, comparado a outras técnicas de análise, justificam a importância do resultado obtido.

4.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

Os resultados obtidos utilizando o microscópio eletrônico de varredura com análise simultânea de EDS focados em regiões pontuais são mostrados nas Figuras 14 e 15 para o polímero puro.

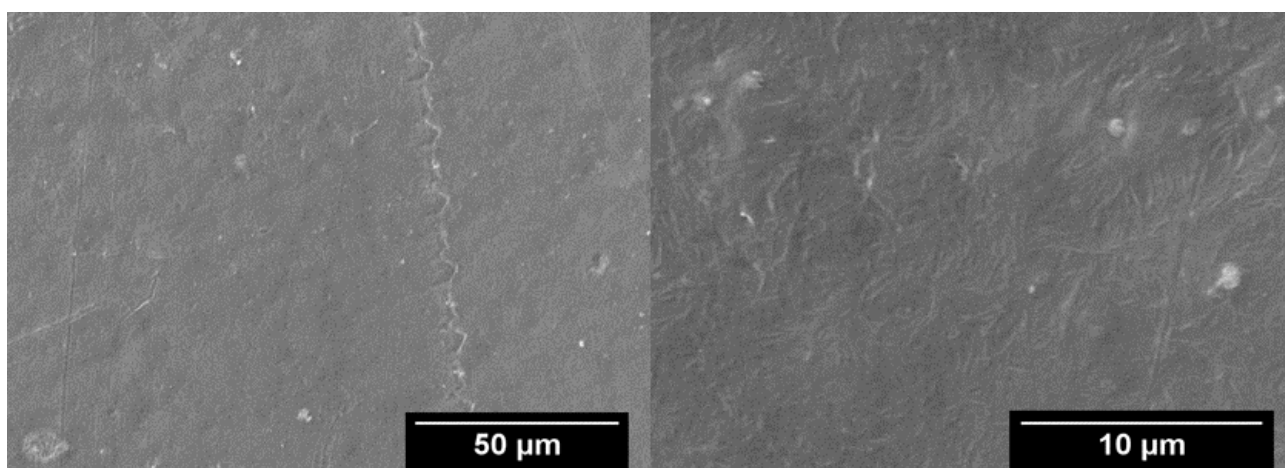


Figura 14 Imagens de MEV da superfície do PEAD puro com diferentes magnitudes.

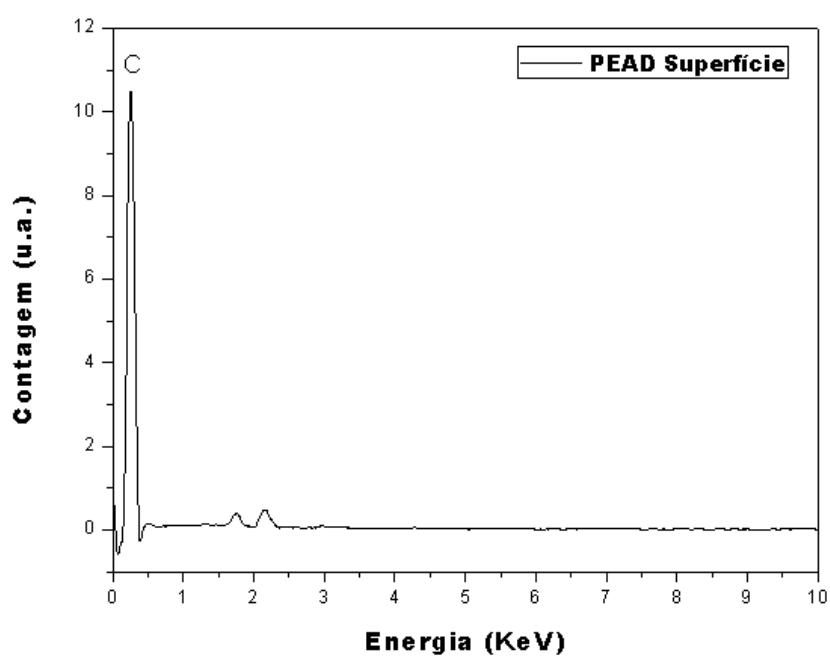


Figura 15 Espectro de EDS para a análise pontual da superfície do PEAD puro.

Foram observadas regiões claras na imagem do polímero puro, atribuídas a uma possível contaminação na superfície da amostra. No

espectro de EDS foram observados picos de intensidade muito baixa, que podem ser relacionados aos elementos Silício (Si) e Fósforo (P).

A Figura 16 mostra as imagens de superfície dos materiais compósitos E1 e E2, obtidas por MEV e os respectivos espectros de EDS são mostrados na Figura 17.

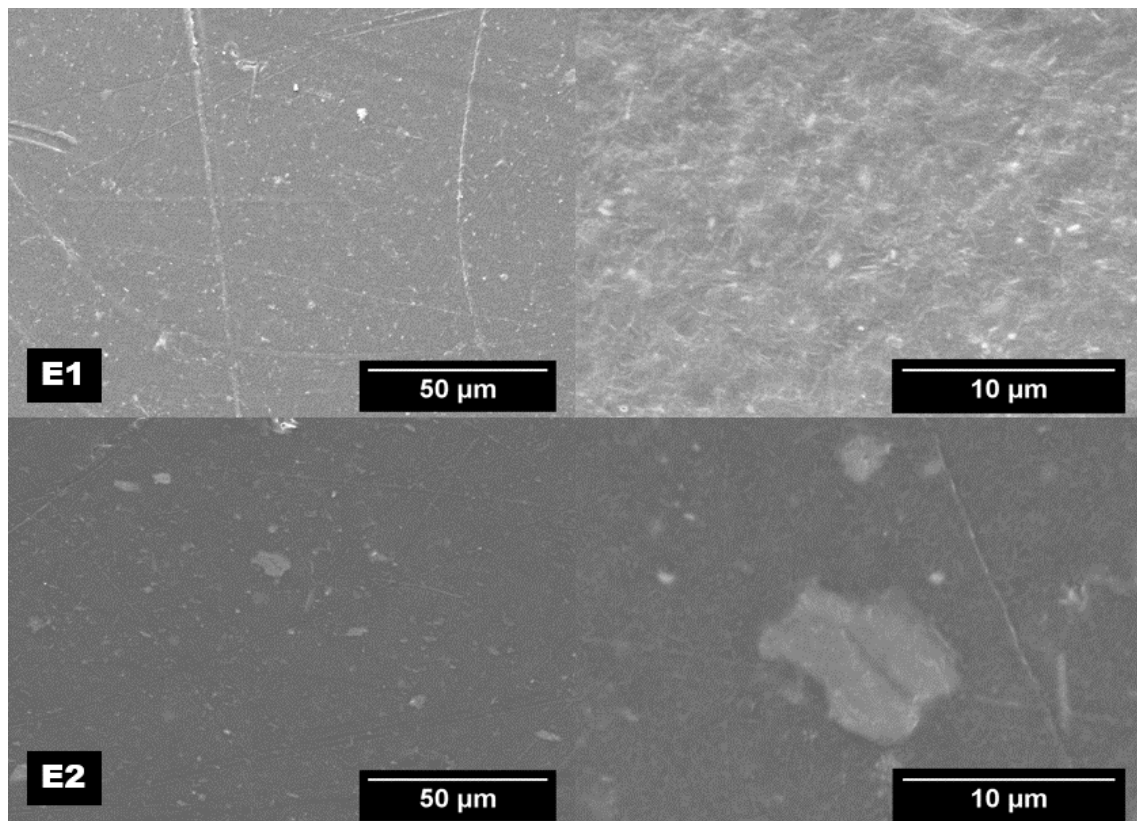


Figura 16 Imagens de MEV da superfície dos materiais E1 e E2 com diferentes magnitudes.

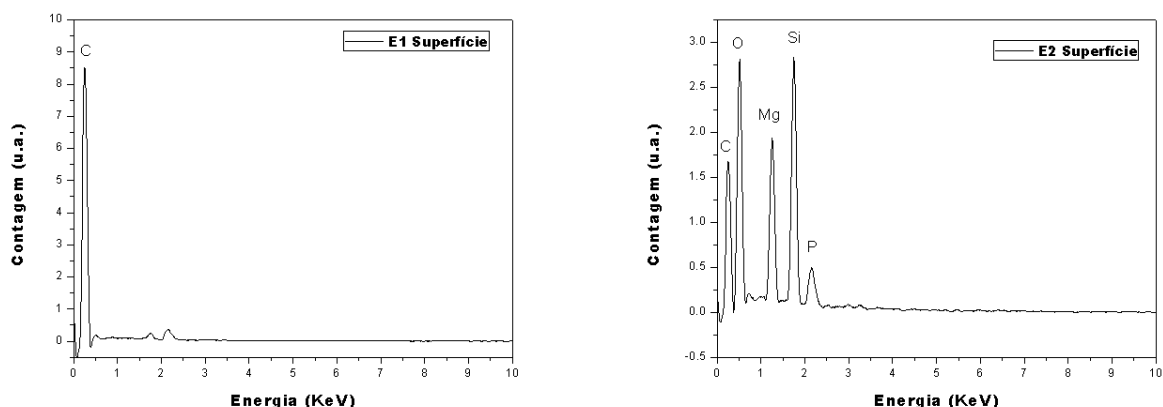


Figura 17 Espectro de EDS para análises de regiões específicas da superfície dos materiais E1 e E2.

Foi observada a presença de diversas regiões claras, com tamanhos diferentes, aparentemente envoltos pela matriz polimérica. Pode-se afirmar que esse tipo de morfologia é diferente daquela observada pelo polímero puro, na qual as partículas parecem estar expostas na superfície. Porém, o espectro de EDS, para o material E1, apresentou os mesmos resultados para o polímero puro, Figura 14. A detecção dos elementos químicos presentes nas partículas inorgânicas torna-se dificultada quando as mesmas são revestidas pelo polímero.

A imagem da superfície do material E2 apresentou semelhança com o material E1, pela observação de pontos mais claros integrados à matriz polimérica. Essas regiões são maiores que as observadas no material anterior. Além disso, o espectro de EDS apresentou picos que identificam o material como uma mistura de óxidos de Magnésio, Silício e Fósforo, além do polímero. Essa observação indica uma provável aglomeração das partículas inorgânicas, justificada pelo maior teor desses materiais, como identificado pela análise de decomposição térmica em mufla.

A Figura 18 apresenta as imagens de MEV para a superfície dos materiais D20 e ED. Seus respectivos espectros de EDS são apresentados na Figura 19.

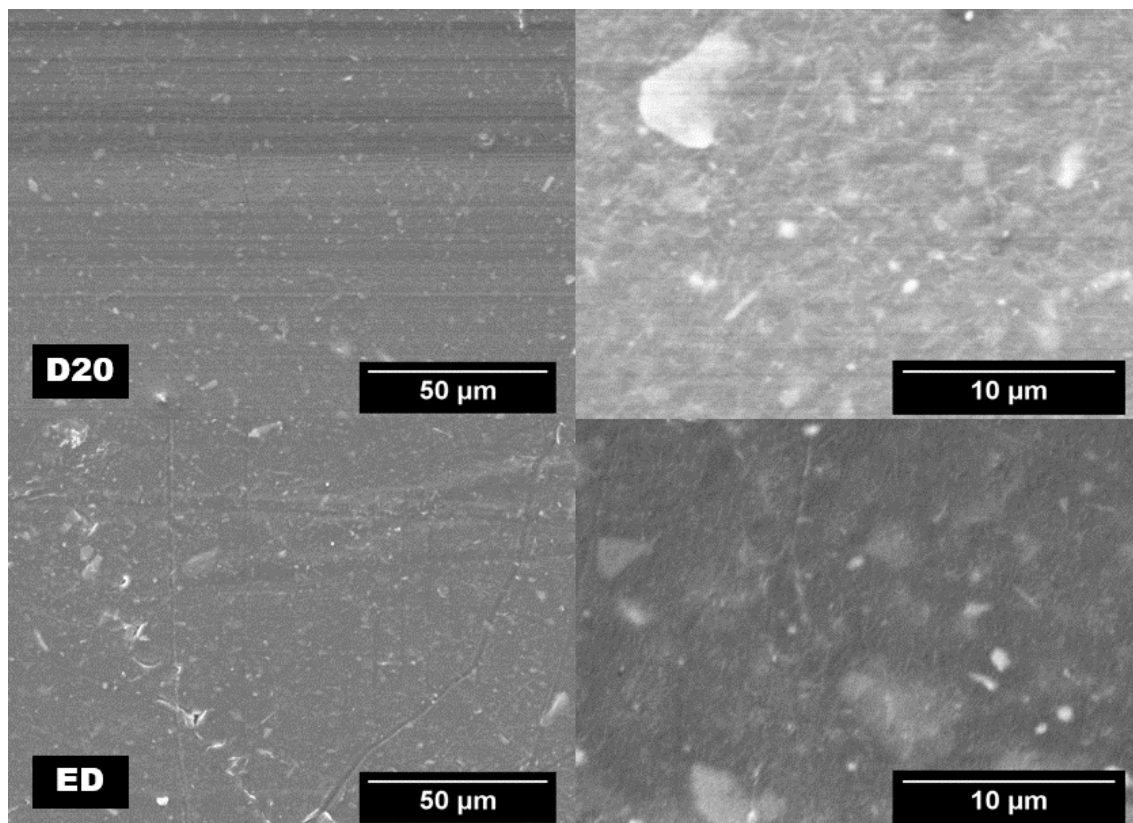


Figura 18 Imagens de MEV da superfície dos materiais D20 e ED com diferentes magnitudes.

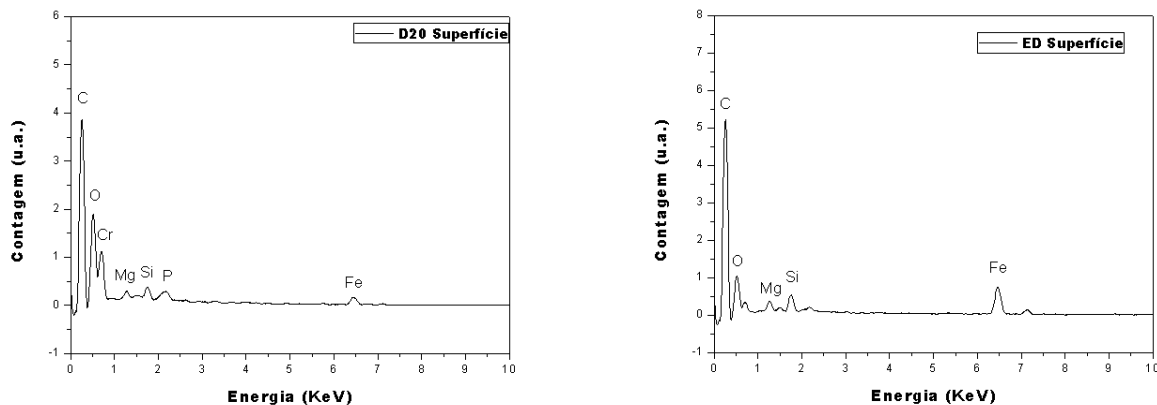


Figura 19 Espectro de EDS para análise pontual da superfície dos materiais D20 e ED.

Assim como as imagens da amostra E2, foram observadas regiões claras com tamanhos variados nas imagens dos compósitos D20 e ED. Essas regiões podem ser atribuídas a diferentes constituintes do rejeito ou mesmo da sua aglomeração, uma vez que esses três materiais apresentam cargas com maior proporção quando comparados ao material E1 (observado nas análises térmicas anteriores).

Os espectros de EDS pontuais, em regiões específicas, Figura 19, também apresentaram resultados semelhantes ao material E2. Porém, observou-se a presença de outros elementos constituintes da carga, Fe e Cr. Como a análise de EDS é pontual, e a carga apresenta diversos constituintes essa observação era esperada.

As Figuras 20 e 21 apresentam a imagem das fraturas após o ensaio de tração uniaxial. Seus respectivos espectros de EDS são apresentados nas Figuras 22 e 23.

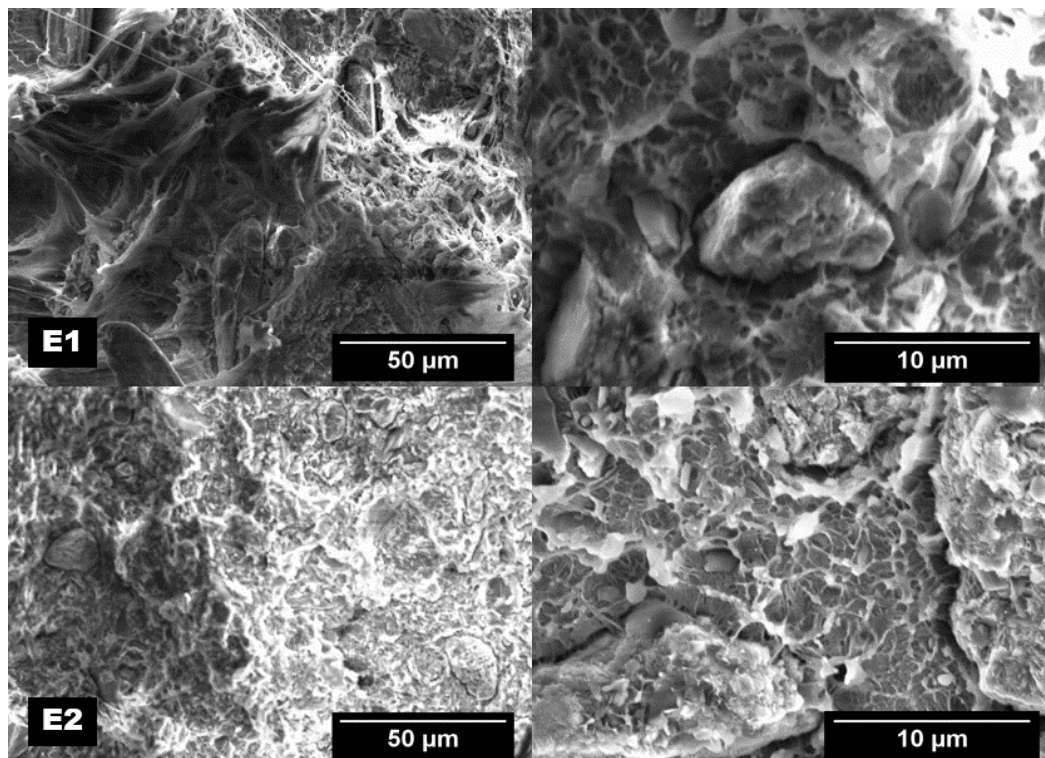


Figura 20 Imagens de MEV da fratura dos materiais E1 e E2 com diferentes magnitudes.

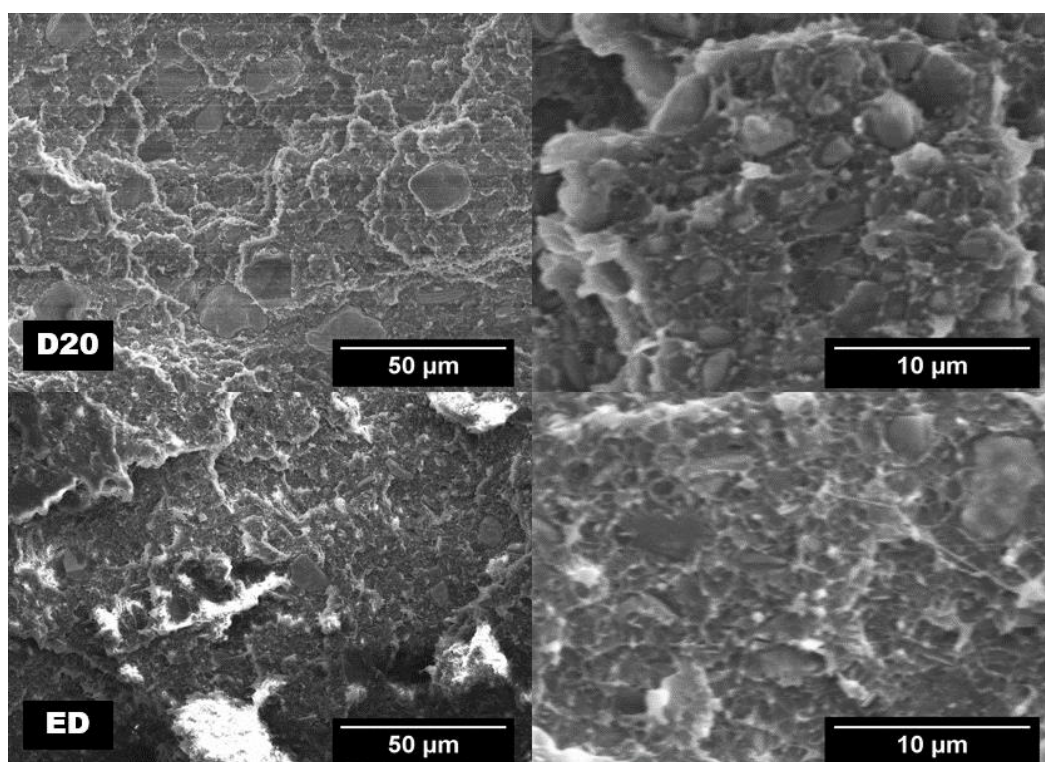


Figura 21 Imagens de MEV da fratura dos materiais D20 e ED com diferentes magnitudes.

A utilização da MEV para observar a fratura após o ensaio de tração também foi realizada por HUANG et al (2013)⁸. Os autores estudaram compósitos baseados em PEAD com fibras de vidro e com diferentes misturas de talco e fibras. A observação de cavidades deixadas pela saída da fibra durante a quebra no ensaio de impacto é associada a fraca interação carga/matriz que justificou a redução da resistência ao impacto do compósito em relação ao PEAD *in natura*. Essa observação é interessante pois o rompimento das fibras demonstra a transferência parcial da carga mecânica da matriz para a fibra.

Notou-se nas imagens da fratura do material E1 a formação de filamentos, indicando uma deformação plástica antes da ruptura, comum para o PEAD puro. Foi possível confirmar a presença das cargas no interior do compósito, sem formação de grandes aglomerados e de dimensões que corroboram a análise de granulometria a laser (tamanho de partícula próximo a 10 μm).

GUNGOR (2017)²⁸ produziu compósitos baseados em PEAD e pó de Fe. As cargas apresentaram baixa interação carga/matriz caracterizada pela presença de vacâncias interfaciais. O autor observa que a fratura apresenta estiramento da matriz, característico de materiais dúcteis e aglomeração das partículas, caracterizada pela diferença de tamanho entre as partículas. Neste trabalho, a presença de estiramento na matriz foi observada somente para a amostra E1, relacionado com a menor proporção de cargas na matriz, que justifica a modificação menos intensa do compósito em relação ao polímero puro.

As fraturas observadas para os compósitos E2, D20 e ED foram identificadas como características de materiais mais frágeis, que apresentam menos deformação plástica até a ruptura. Notou-se que os tamanhos das partículas foram maiores em E2 que os observados

nos demais e que na análise granulométrica. Isso indica a formação de aglomerados. Novamente observou-se pequenas vacâncias entre as cargas e a matriz, com interação considerável entre as fases.

Não foram observados aglomerados nos materiais D20 e ED. Fato que indica melhor dispersão das cargas pelo processamento em misturador em batelada. Uma vez que as demais análises demonstraram que esses materiais apresentam a mesma proporção de cargas que E2. Algumas partículas dos materiais produzidos usando a Drais apresentaram tamanhos submicrométricos, indicando que o processamento pode ter promovido uma redução nos tamanhos das partículas.

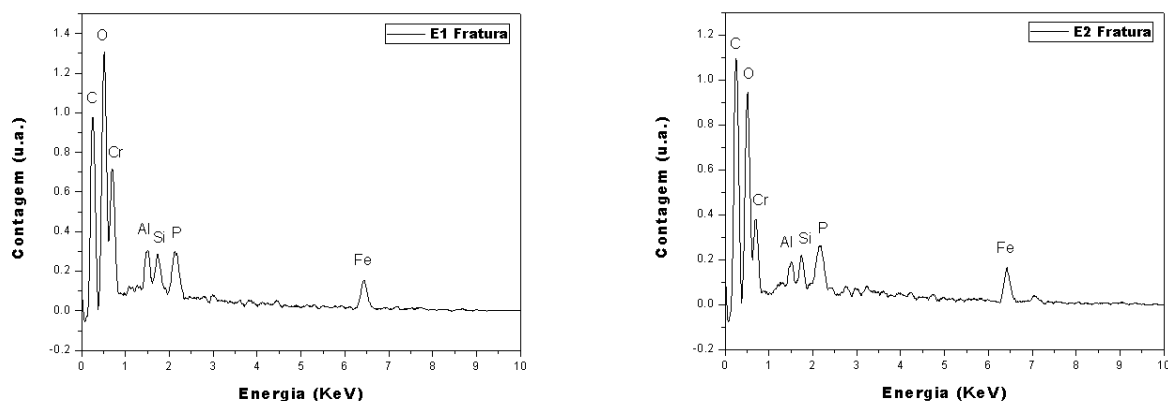


Figura 22 Espectro de EDS para análise pontual da fratura dos materiais E1 e E2.

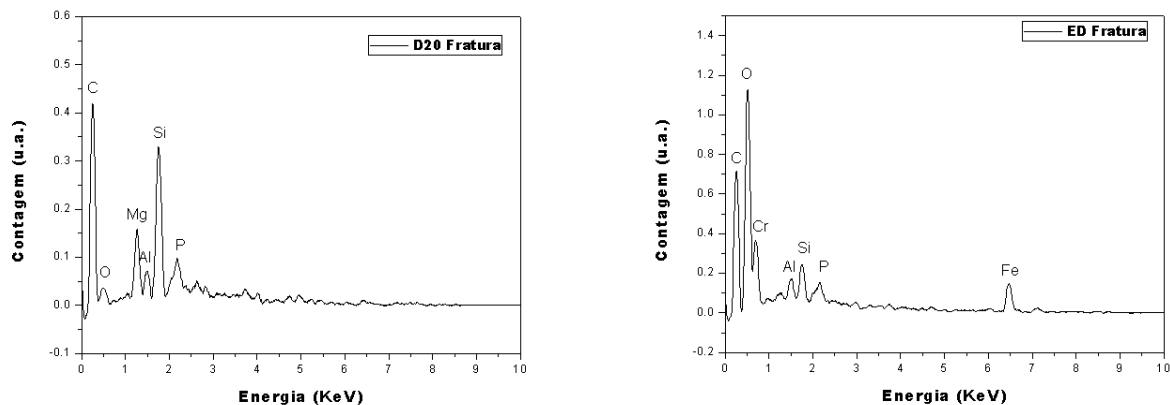


Figura 23 Espectro de EDS para análise pontual da fratura dos materiais D20 e ED.

Os espectros de EDS confirmaram que a fase observada é composta por elementos metálicos (prováveis óxidos metálicos observados pela fluorescência de raios-X) e átomos de carbono referente ao PEAD.

SEGURA *et al* (2016)²⁰ realizaram diversas análises da lama recolhida após o incidente de Mariana. As imagens obtidas por MEV revelaram partículas de diversos tamanhos variando de 1 a 200 μm . Por EDS observou-se os picos referentes aos elementos Fe, O, Si e Al com maiores intensidades e C, P, Br e Cd com menores intensidades. Esses resultados ratificam os observados nesse trabalho, pois as fontes das cargas são muito parecidas. No presente trabalho, referente a esta dissertação, o resíduo foi tratado previamente e no outro tem-se um resíduo misturado a componentes locais após se arrastar pela cidade.

4.2.6 Ensaios Mecânicos

Os resultados do ensaio de tração uniaxial são apresentados na Figura 24. Mostrando as curvas de deformação mais representativas dentro das repetições obtidas por ensaio de tração uniaxial para os

compósitos e o PEAD puro. As Tabelas 15 e 16 detalham os valores de resistência mecânica de cada material. A Figura 25 apresenta, de forma mais clara, as curvas dos materiais compósitos apenas.

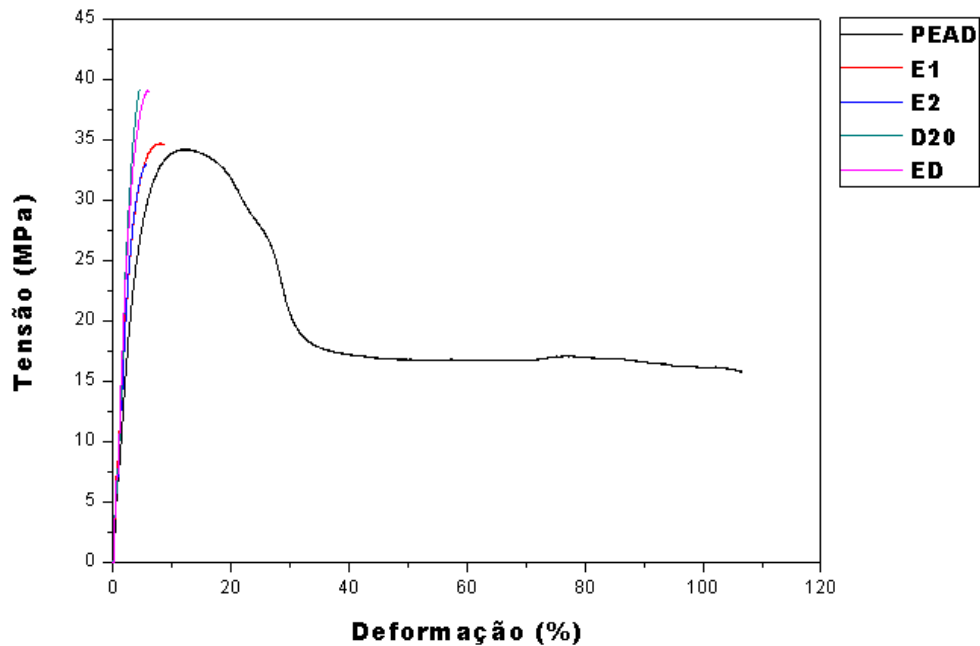


Figura 24 Curvas de deformação obtidas por ensaio de tração uniaxial para o PEAD puro e os materiais compósitos.

As curvas de deformação obtidas para o PEAD puro descreveram claramente os dois comportamentos de deformação, elástica e plástica.

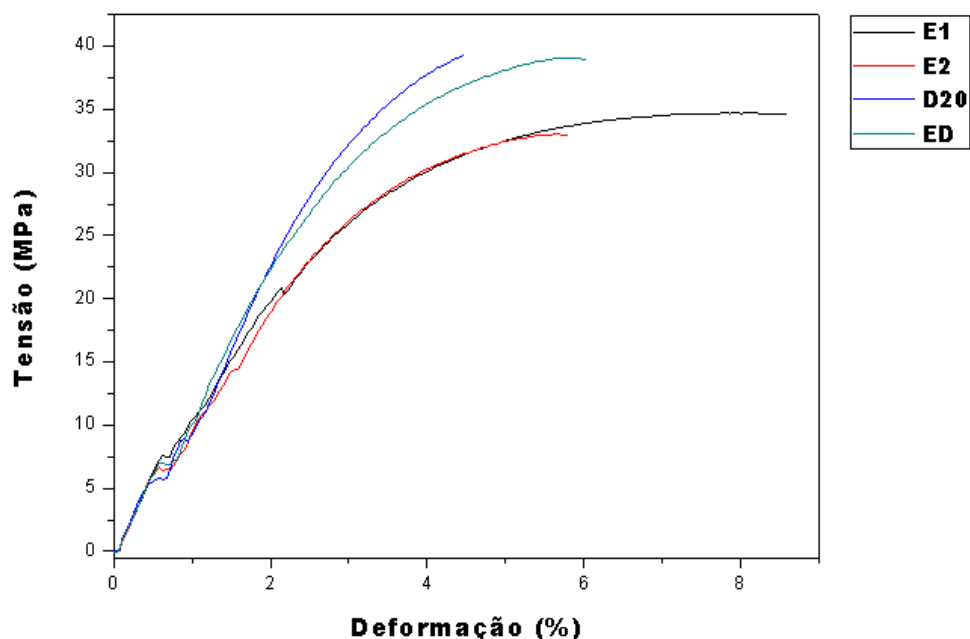


Figura 25 Curvas de deformação obtidas por ensaio de tração uniaxial para os materiais compósitos.

A partir da observação das curvas de deformação para os materiais compósitos em comparação com o PEAD puro, concluiu-se que a presença das partículas inorgânicas promoveu a mudança de ductilidade do material. O material produzido é frágil (baixa deformação plástica) obtido a partir de um polímero dúctil (com deformação plástica).

Os materiais processados exclusivamente em extrusora, E1 e E2, apresentaram maiores valores de deformação, 7,9 e 7,8% respectivamente, em comparação aos materiais D20 (5,5%) e ED (4,3%). Esse resultado pode ser explicado pela melhor distribuição de partículas inorgânicas observadas para D20 e ED de acordo com os resultados das análises térmicas e morfológicas.

Tabela 15 Valores de Módulo de Young obtidos a partir das curvas de ensaio de tração uniaxial para os materiais.

Amostra	Média (MPa)	Intervalo de confiança (MPa)	Desvio padrão relativo
PEAD puro	778,20	56,98	8,76%
E1	960,87	32,84	4,09%
E2	940,13	44,20	5,62%
D20	1098,45	41,14	4,48%
ED	1044,02	47,08	5,39%

Tabela 16 Valores de limite de resistência à tração obtidos a partir das curvas de ensaio de tração uniaxial para os materiais.

Amostra	Média (MPa)	Intervalo de confiança (MPa)	Desvio padrão relativo
PEAD puro	34,23	1,38	4,83%
E1	34,64	0,92	3,17%
E2	33,37	1,29	4,62%
D20	38,29	1,75	5,46%
ED	33,28	2,67	8,69%

Os valores de módulo de Young e de resistência à tração obtidos para o PEAD puro foram condizentes com os descritos na literatura. Segundo MARK⁴⁴, o módulo de Young para o PEAD em temperatura ambiente (25 °C) é igual a 800 MPa e seu limite de resistência à tração varia entre 18 e 32 MPa dependendo do seu grau de cristalinidade.

As médias e variâncias obtidas para os valores de módulo de Young e resistência à tração, foram avaliadas por teste F (de variância) e T (de média) para afirmar, estatisticamente, com nível de confiança igual a 95%, se há ou não diferença entre as propriedades mecânicas encontradas após a análise.

As análises estatísticas confirmaram que as médias de valores de módulo de Young são iguais para E1 e E2, iguais para D20 e ED e diferentes entre esses dois grupos. O PEAD puro apresentou módulo de Young diferente de todos os demais materiais. Todos os desvios foram iguais, indicando que a análise realizada foi coerente com cada material.

Foi possível observar que a presença das partículas inorgânicas, provenientes do rejeito de mineração, promoveu aumento do módulo de Young do PEAD em até 41%. Os materiais que passaram pelo equipamento de homogeneização apresentaram esse aumento ainda mais elevado que os demais.

Em relação à resistência à tração, estatisticamente, considerou-se que, as médias dos valores foram iguais entre o polímero puro, E1, E2 e ED, e diferentes da amostra D20. Os desvios foram iguais para todos os materiais. Verificou-se que, apenas o compósito preparado exclusivamente pelo homogeneizador (D20), apresentou aumento de resistência à tração próximo a 12%.

A efeito de comparação, GUNGOR (2007)²⁸ produziu compósito baseado em PEAD e Fe metálico em pó. A presença de partículas de ferro promoveu diminuição gradual do limite de resistência à tração com o aumento da proporção das cargas até 18%. Todavia, observou-se aumento, também gradual, do módulo de elasticidade dos compósitos em relação ao polímero puro de até 48%. Os resultados alcançados pelo autor são similares aos obtidos nesse trabalho.

Os resultados demonstraram que a carga, proveniente de rejeitos da mineração, possui função de preenchimento (uma vez que, como rejeito indesejado na indústria, possui baixo valor de venda) e reforço (pois promove aumento das resistências mecânicas de forma significativa para uma carga granular com presença de Fe).

5 CONCLUSÃO

Foram produzidos quatro compósitos baseados em PEAD e rejeitos de mineração, na proporção 80/20 respectivamente, por metodologias diferentes.

Durante o processamento em extrusora monorosca, a carga utilizada foi parcialmente retida na câmara da rosca. Para esse tipo de processamento é necessário mais de um ciclo (sem limpeza entre eles) ou uma modificação do equipamento (presença de pinos).

A mistura promovida em batelada resultou em materiais de proporção carga/matriz desejada. Por tanto, etapas adicionais são desnecessárias ao processo.

As cargas atuaram como agentes nucleantes, aumentando a organização intermolecular dos materiais. Essa boa interação carga/matriz resultou em aumento das resistências mecânicas, cerca de 40% do módulo de Young e 11% do limite de resistência à tração quando comparadas às propriedades do polímero puro. Logo, as cargas atuaram como cargas de reforço no compósito. O compósito produzido, exclusivamente, por homogeneizador em batelada apresentou aumento das resistências mecânicas de forma mais significativa que os demais.

Concluiu-se que a utilização do misturador em batelada é interessante na produção de compósitos baseados em PEAD e rejeitos da mineração, pois apresentou menor perda de cargas durante o processamento e melhor dispersão destas, que resultou em materiais com maior estabilidade térmica e maiores resistências mecânicas.

6 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Algumas atividades não foram realizadas devido ao prazo de trabalho, são recomendadas:

- Estudo do efeito estrutural nos polímeros causado pelo forte cisalhamento do misturador em batelada;
- Análise de DRX dos compósitos e seus materiais iniciais do presente trabalho;
- Estudo de microscopia da estrutura cristalina dos compósitos;
- Utilização de PEAD pós-consumo na produção de compósitos e comparação de propriedades;
- Estudo da viabilidade de aplicação dos compósitos como madeira plástica.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹ STEVIC', D. et al. Hematite Core Nanoparticles with Carbon Shell: Potential for Environmentally Friendly Production from Iron Mining Sludge. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 25(8), p. 3121-3127, 2016.
- ² SOUZA, R. E. D. **Utilização de Resíduo de Mineração para Obtenção de Madeira Plástica**. Rede Temática em Engenharia de Materiais (REDEMAT). 2013. (Dissertação de Mestrado)
- ³ MENDONÇA, F. G. D. et al. Use of iron and bio-oil wastes to produce highly dispersed Fe/C composites for the photo-Fenton reaction. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, p. 6151-6156, 2016.
- ⁴ KINNUNEN, P. et al. Recycling mine tailings in chemically bonded ceramics - A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 174, p. 634-649, 2018.
- ⁵ STEVENS, M. P. **Polymer Chemistry: an introduction**. 3º Ed. New York: Oxford University Press, 1999.
- ⁶ PAOLI, M.-A. D. **Degradação e estabilização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2009.
- ⁷ SOUZA, P. S. et al. Mechanical properties of HDPE/textile fibers composites. **Procedia Engineering**, v. 10, p. 2040-2045, 2011.

- 8 HUANG, R. et al. High Density Polyethylene Composites Reinforced with Hybrid Inorganic Fillers: Morphology, Mechanical and Thermal Expansion Performance. **Materials**, v. 6, p. 4122-4138, 2013.
- 9 KIM, J. I.; RYU, S. H.; CHANG, Y. W. Mechanical and Dynamic Mechanical Properties of Waste Rubber Powder/HDPE Composite. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 77, p. 2595-2602, 2000.
- 10 Perfil. São Paulo, SP: ABIPLAST 2016.
- 11 MANO, E. B.; MENDES, L. C. **Introdução a Polímeros**. 2ª Ed. São Paulo: Blucher, 1999.
- 12 OSSWALD, T.; HERNÁNDEZ-ORTIZ, J. P. **Polymer Processing: Modeling and Simulation**. 1 Ed. Munich: Carl Hanser Verlag, 2006.
- 13 BRASIL. Lei Nº 12.305, de 02 de agosto de 2010. **Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos**, Brasília, DF, 2010.
- 14 IDRES, A. et al. Valorization of mining waste from Ouenza iron ore mine (eastern Algeria). **REM - International Engineering Journal**, v. 70(1), p. 85-92, 2017.
- 15 CARVALHO, P. S. L. D. et al. Minério de Ferro. **BNDES Setorial**, v. 39, p. 197-234, 2014.
- 16 Disponível em: < <https://www.samarco.com/aproveitamento-de-rejeitos/> >. Acesso em: 27/08/2018.
- 17 Disponível em: < <http://www.samarco.com/rompimento-de-fundao/> >. Acesso em: 03/05/2018.
- 18 BURRITT, R. L.; CHRIST, K. L. Water risk in mining: Analysis of the Samarco dam failure. **Journal of Cleaner Production**, v. 178, p. 196-205, 2018.
- 19 GOMES, L. E. D. O. et al. The impacts of the Samarco mine tailing spill on the Rio Doce estuary, Eastern Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 120, p. 28-36, 2017.
- 20 SEGURA, F. R. et al. Potential risks of the residue from Samarco's mine dam burst (Bento Rodrigues, Brazil). **Environmental Pollution**, v. 218, p. 813-825, 2016.
- 21 BOTTINO, F. et al. Influence of the residue from an iron mining dam in the growth of two macrophyte species. **Chemosphere**, v. 186, p. 488-494, 2017.
- 22 **Gestão e Manejo de Rejeitos da Mineração**. 1 Ed. Brasília: Instituto Brasileiro de Mineração (IBRAM), 2016.

- 23 MARINHO, J. R. D. **Macromoléculas e Polímeros**. 1ª Ed. Barueri, SP: Manole, 2005.
- 24 NETO, F. L.; PARDINI, L. C. **Compósitos Estruturais: Ciência e Tecnologia**. 1ª Ed. São Paulo: Blucher, 2006.
- 25 ZIHLIF, A. M.; AL-RAMADIN, Y.; SBEIH, S. A. Physical Characterization and Performance of Iron Polymer Composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 125, p. 2078-2084, 2012.
- 26 ZOU, Y. et al. Processing and properties of MWNT/HDPE composites. **Carbon**, v. 42, p. 271-277, 2004.
- 27 TABAR, M. M. et al. Using silicon dioxide (SiO₂) nano-powder as reinforcement for walnut shell flour/HDPE composite materials. **Journal of the Indian Academy of Wood Science**, v. 12, p. 15-21, 2015.
- 28 GUNGOR, A. Mechanical properties of iron powder filled high density polyethylene composites. **Materials and Design**, v. 28, p. 1027-1030, 2007.
- 29 PARK, S.-J.; JUN, B.-R. Improvement of red mud polymer-matrix nanocomposites by red mud surface treatment. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 284, p. 204-209, 2005.
- 30 BISWAS, S.; SATAPATHY, A. A comparative study on erosion characteristics of red mud filled bamboo-epoxy and glass-epoxy composites. **Materials and Design**, v. 31, p. 1752-1767, 2010.
- 31 ONITIRI, M. A.; AKINLABI, E. T. Effects of particle size and particle loading on the tensile properties of iron-ore-tailing-filled epoxy and polypropylene composites. **Mechanics of Composite Materials**, v. 52, p. 817-827, 2017.
- 32 CASTRO-GOMES, J. P. et al. Potential for reuse of tungsten mining waste-rock in technical-artistic value added products. **Journal of Cleaner Production**, v. 25, p. 34-41, 2012.
- 33 KESKISAARI, A.; KÄRKI, T. Utilization of Industrial Wastes from Mining and Packaging Industries in Wood-Plastic Composites. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 26, p. 1504-1510, 2018.
- 34 KOOHESTANI, B.; GANETRI, I.; YILMAZ, E. Effects of silane modified minerals on mechanical, microstructural, thermal, and rheological properties of wood plastic composites. **Composites Part B**, v. 111, p. 103-111, 2017.

- 35 RODRIGUES, A. P. H. et al. Use of poly(3-hydroxybutyrate)/niobium oxyhydroxide nanocomposites in photocatalysis: Effect of preparation methods. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 135, 2018.
- 36 ROSEN, S. L. **Fundamental Principles of Polymeric Materials**. 2nd ed. New York: Wiley-Interscience, 1993.
- 37 Disponível em: < <https://www.braskem.com.br/catalogo-de-produtos?key=16> >. Acesso em: 07/01/2019.
- 38 PIRES, J. M. M. et al. POTENCIAL POLUIDOR DE RESÍDUO SÓLIDO DA SAMARCO MINERAÇÃO: ESTUDO DE CASO DA BARRAGEM DE GERMANO. **Revista Árvore**, v. 27, p. 393-397, 2003.
- 39 BOUAFIF, H. et al. Wood Particle/High-Density Polyethylene Composites: Thermal Sensitivity and Nucleating Ability of Wood Particles. **Journal of Applied Polymer Science**, n. 113, p. 593-600, 2009.
- 40 RODULFO-BAECHLER, S. M. et al. Characterization of modified iron catalysts by X-ray diffraction, infrared spectroscopy, magnetic susceptibility and thermogravimetric analysis. **Materials Letters**, v. 58, p. 2447-2450, 2004.
- 41 TAZI, M. et al. Characterization of Rheological and Thermophysical Properties of HDPE-Wood Composite. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 131, p. 40495, 2014.
- 42 SOUZA, S. D. et al. Nanostructured oxyhydroxide niobium (NbO₂OH) as UV radiation protector for polypropylene. **RSC Advances**, v. 6, p. 5040-5048, 2016.
- 43 BARBOSA, L. C. D. A. **Espectroscopia do infravermelho na caracterização de compostos orgânicos**. Viçosa: UFV, 2007.
- 44 MARK, J. E. **Polymer Data Handbook**. Oxford University Press, 1999.