

MELHORIA DAS PROPRIEDADES DO POLIETILENO PELO USO DE NANOCARBONATO

L. A. DALANESI¹ e J. C. C. SANTANA¹

¹ Universidade Nove de Julho, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção
E-mail: jccurvelo@yahoo.com.br

RESUMO – Este trabalho visou a melhoria da qualidade de composto de polietileno micronizado utilizado na fabricação de tanques rotomoldados com a aplicação do nanocarbonato. Neste estudo, os efeitos do conteúdo do nano carbonato, do ácido esteárico e do estearato de zinco foram avaliados para dez respostas. Tais respostas foram: o custo, o índice de fluidez, resistência ao impacto, força máxima, limite de resistência, limite de escoamento, carga limite de escoamento, alongamento, alongamento na carga máxima e o módulo de elasticidade. Após a realização dos ensaios, observou-se que para se obter o composto de polietileno com nano carbonato com suas propriedades em condições tidas como ótimas e o seu custo em condição mínima, deve-se misturar ao polietileno 1,500% de nano carbonato, 0,800% de estearato de zinco e 0,500% de ácido esteárico.

1. INTRODUÇÃO

De acordo com Tan (2010), a rotomoldagem é um processo de transformação de termoplásticos adequado à fabricação de uma grande variedade artigos oca, vazados ou abertos. Produtos típicos da moldagem rotacional incluem tanques de água e produtos químicos, caiaques, e barreiras de estrada, brinquedos, como bolas para tênis de mesa, até manequins, caixas de água. Hornsby *et al.* (2011) e Tan *et al.* (2011) afirmam que o aquecimento nos processos de rotomoldagem é um fator importante a ser controlado, pois a sua má distribuição nas peças e no molde pode causar imperfeições no produto final. Kulilov *et al.* (2010) descreve que uma das principais desvantagem do processo de rotomoldagem é o uso de tempos longos de ciclo, o que afetam a taxa de produção e tem a tendência de aumentar a degradação térmica do polímero. Isto leva a outro problema, como a formação de bolhas de gases presos durante a sinterização dos pós de polietileno (PE) que reduzem a resistência mecânica do artigo produzido. Entretanto, eles indicam o uso de ácido cítrico, sílica ativa ou vinil-silanos como aditivo de processo para rotomoldagem de PE.

O empenamento de peças de polietileno linear de baixa densidade (PELBD) moldadas por rotomoldagem foi avaliado por Comisso *et al.* (2013). Os efeitos de fatores como espessura da peça, taxa de resfriamento e diâmetro de tubo de ventilação sobre o empenamento das peças foram avaliados. Foi observado que para reduzir o empenamento deve-se aumentar o diâmetro do tubo de ventilação para agilizar o resfriamento das peças. Entretanto, Marcilla *et al.* (2008)

defende o uso da rotomoldagem de compostos para a formação de produtos como as espumas, as quais melhoram as suas propriedades de isolamento térmico, excelentes características de resistência ao impacto, fluviabilidade e excelente relação de força-peso.

O uso da nano tecnologia tem se intensificado nas últimas três décadas (Araki, 2007). Suas aplicações são as diversas, inclusive no desenvolvimento de drogas para tratamentos radiológicos (Power *et al.*, 2011), mas é evidente que a nano tecnologia é mais usada na área de materiais, principalmente dos poliméricos. O uso do nano compósitos se dá principalmente para a melhoria de uma ou mais propriedades do produto, como citado por Wang *et al.* (1997) e Kulikov *et al.* (2010) Amintowlieh *et al.* (2012). O nano carbonato na melhoria da qualidade de polímeros, tem sido empregado principalmente por dar estabilidade aos compostos obtidos, por causarem modificações em suas superfícies (Sahebian *et al.*, 2010; Xiaokun *et al.*, 2008). Entretanto, a quantidade a ser usada na composição dos produtos deve ser avaliada, antes de fazer a mistura do nano carbonato ao polímero (Zerbajad e Sajjadi, 2008).

O uso de nano compostos possibilita a melhoria das propriedades de compostos poliméricos, como já verificado em pesquisas recentes. Por exemplo, Eiras e Pessan (2009) estudaram a influência do nano composto de carbonato de cálcio de nas propriedades mecânicas de impacto e tração em um polipropileno através de quatro composições de polipropileno (PP)/CaCO₃ preparados em uma extrusora dupla rosca com as concentrações de 3, 5, 7 e 10% em peso. A temperatura de transição frágil para dúctil e foi reduzida a resistência ao impacto aumentada com a adição das nano partículas. Foi possível concluir que as propriedades de tração dependem da área de contato da superfície das nano partículas e da sua dispersão. Araújo *et al.* (2012) prepararam filmes de nano compósitos de PP contendo 1% em massa de argila bentonita modificada organicamente, o qual foi enxertado com anidrido maleico e copolímero de etileno e álcool vinílico. Os filmes apresentaram melhores propriedades mecânicas, excetuando a resistência da termossoldagem à tração, do que os preparados com a matriz polimérica sem adição da argila. A transparência dos nano compósitos foi idêntica à da matriz polimérica sem argila, indicando uma aplicação em embalagens.

Desta forma, este trabalho estudou-se como aplicar ferramentas do *six sigma* técnicas do planejamento fatorial e da análise dos gráficos de efeitos, para identificar como proceder para melhorar as características do composto de PE micronizado utilizado na fabricação de tanques rotomoldados com a aplicação do nano compostos de CaCO₃.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Obtenção dos compostos

Os compostos ensaiados foram obtidos a partir de uma massa de 3 kg, em uma extrusora semi-industrial (PME-30, Plastimax), a qual é usada como *scale-up* dos processos industriais. Todos os ensaios foram realizados em empresa da grande ABC, que permitiu o uso do ambiente e a divulgação dos dados, mas não a citação do seu nome. A massa do PE micronizado variou de acordo com a composição dos demais componentes misturados à sua composição, mas sempre

esteve acima dos 2,800 kg (Lefas *et al.*, 1998). As composições de nano carbonato (**MB nano**), ácido esteárico (**Ac. Estearico**) e de estearato de zinco (**Est. Zn**) variaram de acordo com as porcentagens (em massa) apresentadas na Tabela 1, que apresenta o planejamento experimental do tipo 2³ usado neste trabalho (Barros Neto *et al.*, 2007). Avaliaram-se os efeitos e a significância destes fatores sobre as seguintes respostas: o custo, o índice de fluidez, resistência ao impacto, força máxima, limite de resistência, limite de escoamento, carga limite de escoamento, alongamento, alongamento na carga máxima e o módulo de elasticidade. Para tanto, a metodologia ANOVA foi utilizada. A obtenção da condição ótima foi feita pela interpretação de uma das ferramentas usadas em um projeto de *six sigma* (em fase de implantação na empresa), os Gráficos dos Efeitos dos fatores (Costa, 2005). O Quadro 1, a seguir, representa o que se considera como condição ótima para cada resposta, para facilitar a compreensão das figuras.

Quadro 1 - Condição ótima para o delineamento de experimentos

Resposta	Condição Ótima do processo
Custo por kilo	Miníma
índice de Fluidez (g/10 min 190C)	Miníma
Impacto (j/m)	Máximo
Força Máxima (N)	Máximo
Limite de Resistência (MPa)	Máximo
Limite de Escoamento (MPa)	Máximo
Carga Lim. De Escoamento (N)	Máximo
Alongamento (%)	Máximo
Alongamento na Carga Máxima (%)	Máximo
Módulo de Elasticidade (MPa)	Máximo

Em toda as análises foram usados 6 corpos de prova com 800 g de cada amostras preparadas, ou seja, cada análise foi submetida à seis repetições. Então, foram avaliados o índice de fluidez, resistência ao impacto, resistência à tração e ensaios de flexão, todos de acordo com as condições de temperatura e pressão indicadas pelas normas ASTM (2000).

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A um grande números de variáveis necessitam ser consideradas durante o desenvolvimento de um produto, em especial a composição química do composto, que pode influenciar diversas características do produto, inclusive o custo final. A utilização do delineamento de experimentos para obter a condição ótima de produção de um composto que utiliza o nano carbonato facilita a comparação de pequenos efeitos que por outros métodos seriam de difícil detecção, além de ser um método muito eficaz na investigação de alternativas para a composição do produto (Barros Neto *et al.*, 2007). Neste sentido, elaborou-se a Tabela 1, que mostra o planejamento fatorial usado para a realização deste estudo. Também se observa as dez respostas para cada ensaio, realizado.

As Figuras 1.a e 1.b representam os efeitos dos fatores sobre o custo do produto e o índice de fluidez. Verifica-se, nesta figura, que o custo médio ficou em torno de R\$ 4,96 por kg e o índice de fluidez médio foi de 2,00g/10min. Também é possível observar que os efeitos dos

fatores sobre o custo de produção e o índice de fluidez são muito reduzidos não apresentando vantagens significativas sobre as propriedades do composto polimérico. Tal comportamento pode ser mais bem compreendido quando se observam os desvios, que não superam os seis centavos para o custo e os 0,07 g/ 10min para o índice de fluidez. Assim sendo, qualquer valor para ambos não representará diferenças significativas entre a propriedade e o custo dos produtos obtidos.

Tabela 1. Planejamento Fatorial usado para a execução dos ensaios e suas respectivas respostas

Ensaio	Fatores					Respostas							
	MB Nano (%)	Ác Estearílico (%)	Est Zinco (%)	Custo (R\$/kg)	Índice de Fluidez (g/10)	Resistência ao Impacto (J/m)	Força Máxima (N)	Limite de Resistência (MPa)	Limite de Escoamento (MPa)	Carga Lim. Escoamento (N)	Alongamento (%)	Alongamento na Carga Máxima (%)	Módulo Elasticidade (MPa)
1	1,000	0,500	0,400	4,86	1,99	311,51	702,17	17,50	15,87	636,74	2175,7	2175,7	60,52
2	2,000	0,500	0,400	4,97	1,98	313,02	715,9	17,76	16,38	660,46	2122,5	746,84	61,99
3	1,000	1,500	0,400	4,91	2,06	283,65	702,82	17,59	16,52	660,13	1826,2	765,33	62,43
4	2,000	1,500	0,400	5,02	1,98	280,49	693,67	17,27	16,16	649,00	1591,1	1560,5	62,77
5	1,000	0,500	1,200	4,90	1,99	325,05	670,79	16,94	15,88	628,53	1705,0	1613,9	59,39
6	2,000	0,500	1,200	5,01	2,01	252,87	667,84	16,52	15,46	625,02	1915,8	1840,8	58,6
7	1,000	1,500	1,200	4,95	2,09	300,61	724,40	18,05	16,57	664,99	2283,0	849,80	62,15
8	2,000	1,500	1,200	5,06	2,06	210,66	709,69	17,66	15,42	620,33	2112,1	2054,2	55,6

As Figuras 2.a e 2.b representam os efeitos dos fatores sobre o impacto e a força máxima, os quais registraram valores médios de 296,01 J/m e 707,80 N, respectivamente. De acordo com a Figura 2.a é possível observar que o efeito dos três fatores sobre o impacto é significativo, apresentando aumento na propriedade mecânica (impacto) dos compostos, enquanto que, ao se observar a Figura 2.b, nota-se que apenas o fator nano carbonato apresenta aumento na força máxima. Para o ácido esteárico e o nano carbonato, quanto menores os seus valores, maior foi a resistência ao impacto. Já para o estearato de zinco deve-se fazer uma consideração de forma a obter valores médios para ambas as respostas, já que o fator gerou efeitos invertidos, assim, indica-se que se use o valor médio do estearato de zinco para se obter a média apresentada nas Figuras 2.a e 2.b para as respectivas respostas.

As Figuras 3.a e 3.b representam os efeitos dos fatores sobre o limite de resistência e o limite de escoamento, os quais registraram valores médios de 17,63 N e 16,04 MPa,

respectivamente. De acordo com a Figura 3 é possível observar que o efeito dos fatores sobre o limite de resistência e limite de escoamento é muito reduzido não representando ganhos significativos nas propriedades do composto polimérico. Tal comportamento é melhor compreendido ao se observa os desvios de cada resposta, os quais não superam os 0,53 N para o limite de resistência e 0,46 MPa para o limite de escoamento. E, desta forma, qualquer valor dos fatores pode ser usado, pois pouco alterará as propriedades citadas na Figura 3.

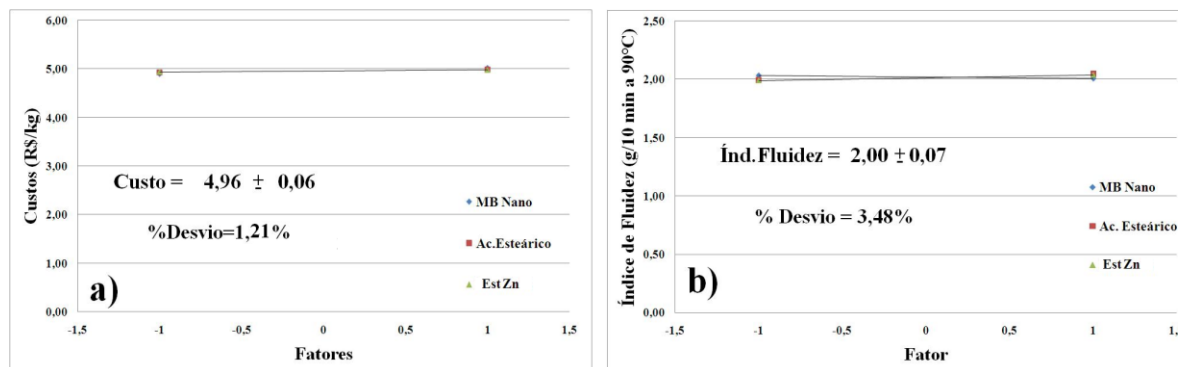


Figura 1 - Efeitos dos fatores sobre as respostas: a) Custo da produção e b) Índice de fluidez do material plástico.

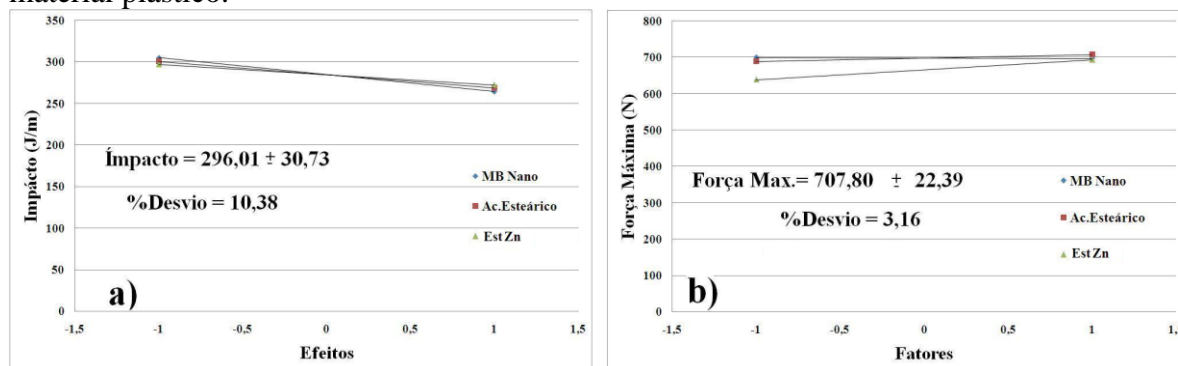


Figura 2 - Efeitos dos fatores sobre as respostas: a) Resistência ao impacto e b) Força máxima.

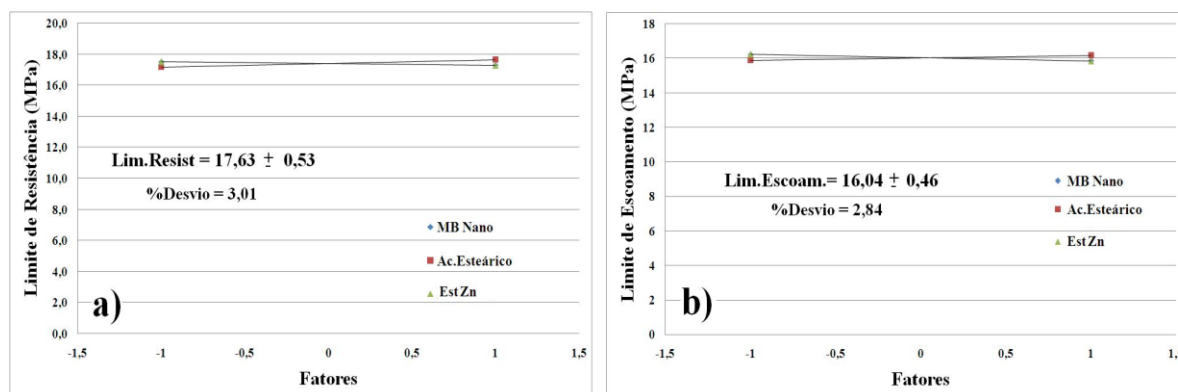


Figura 3 - Efeitos dos fatores sobre as respostas: a) limite de resistência e b) Limite de escoamento.

As Figuras 4.a e 4.b representam os efeitos dos fatores sobre a carga limite de escoamento e o módulo de elasticidade do composto estudado. Das quais, se verifica, que as respostas tiveram, respectivamente, valores médios de 644,90 N e de 60,37 MPa. Também se nota que os efeitos dos fatores sobre as respostas são reduzidos e assim, pode-se considerar que eles não apresentam variações significativas sobre as propriedades do composto polimérico. Isto também pode ser comprovado pelos desvios baixos, de 17,12 N para a carga máxima no limite de escoamento e 2,88 MPa para o módulo de elasticidade.

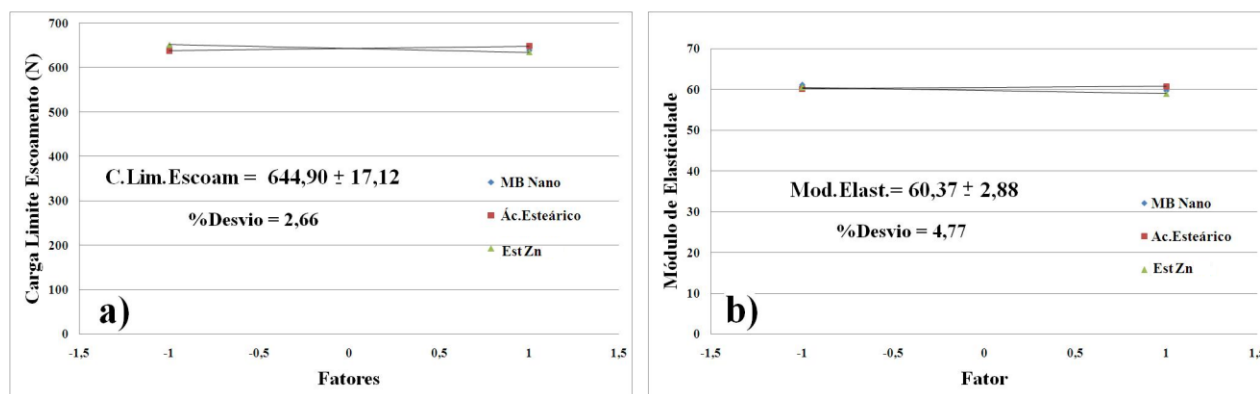


Figura 4 - Efeitos dos fatores sobre as respostas: a) Carga limite de escoamento e b) Módulo de elasticidade

As Figuras 5.a e 5.b representam os efeitos dos fatores sobre a porcentagem de alongamento da peça rotomoldada e a porcentagem de alongamento na carga máxima, os quais obtiveram valores médios de 2027,32% e 1678,70%, respectivamente. De acordo com a figura é possível observar que o efeito dos fatores sobre o alongamento foram baixos, o que torna os efeitos desprezíveis sobre esta propriedade. Entretanto, sobre o alongamento na carga máxima os efeitos foram altos e desta forma representam influencias significativa sobre esta propriedade do composto. Observa-se que o MB nano e o estearato de zinco possuem influência positiva, enquanto que, uma influência negativa foi observada para o ácido esteárico possui. Assim sendo, para se obter um maior alongamento na carga máxima deve-se usar uma quantidade baixa de ácido esteárico e quantidade altas de MB nano e de estearato de zinco.

O ácido esteárico ao ser usado em seu valor mínimo geraria os valores máximos do alongamento na carga máxima, o que está de acordo com a observação feita ao se analisar a Figura 2. Já os demais fatores tiveram influência inversa, pois quanto maior os seus valores, maior será a resposta. Como, já observado na análise da Figura 2, um valor mínimo deveria ser usado para a quantidade do nano carbonato, o que vai contra ao obtido na Figura 4.b. Na mesma análise, da Figura 2, se indicou um valor médio para o estearato de zinco, para que se encontrasse um valor médio para ambas as respostas e assim, pode-se usar a mesma análise para o nano carbonato. Assim sendo, pode-se usar uma composição média para os fatores nano carbonato (1,500%) e estearato de zinco (0,800%) e um composição de mínimo para o ácido esteárico (0,500%) e alcançar uma melhor condição de se obter o nano composto com as propriedades estudadas dentro do considerado como ótimo global.

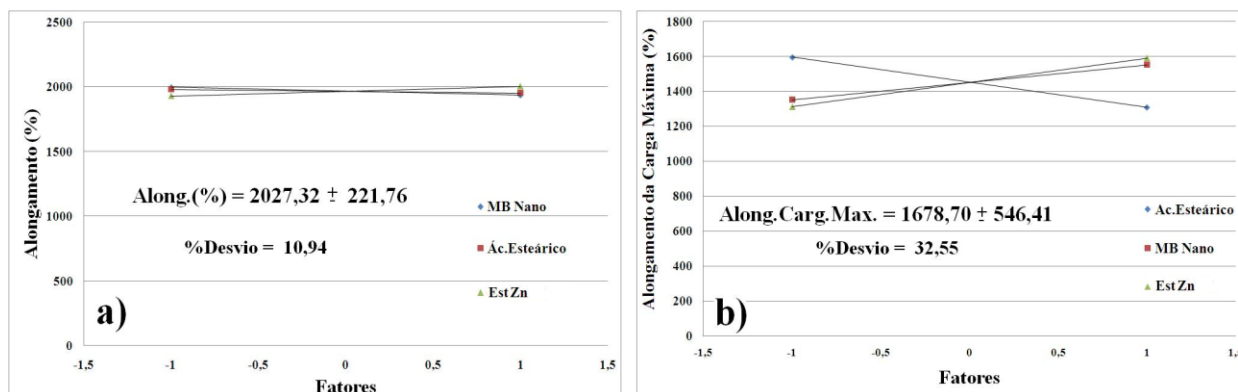


Figura 5. Efeitos dos fatores sobre as respostas: a) Alongamento e b) Alongamento na Carga Máxima

4. CONCLUSÃO

Ao se interpretar a combinação dos gráficos de efeitos dos fatores sobre as respostas chegou-se a conclusão de que para se obter o composto de polietileno com nano carbonato com suas propriedades em condições tidas como ótimas e o seu custo em condição mínima, deve-se misturar ao polietileno 1,500% de nano carbonato, 0,800% de estearato de zinco e 0,500% de ácido esteárico. Os fatores estudados não surtiram efeitos sobre a maioria das respostas estudadas, o que exclui tais respostas da otimização combinada. As respostas força máxima, resistência ao impacto e principalmente o alongamento na carga máxima foram as que mais surtiram efeitos, quando se variou os fatores. Ao se interpretar a combinação dos gráficos de efeitos dos fatores sobre as respostas chegou-se a conclusão de que para se obter o composto de polietileno com nano carbonato com suas propriedades em condições tidas como ótimas e o seu custo em condição mínima, deve-se misturar ao polietileno 1,500% de nano carbonato, 0,800% de estearato de zinco e 0,500% de ácido esteárico.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à UNINOVE pelo apoio ao desenvolvimento desta pesquisa.

6. REFERÊNCIAS

- AMINTOWLIEH, Y.; SRDASHTI, A.; SIMON, L. C. - *Polym. Comp.*, v.34, p.976 (2012).
- ARAKI, K. Estratégia supramolecular para a nanotecnologia. *Quím. Nova*, v.30, p.1484-1490, 2007.
- ARAÚJO, R.A.; MESQUITA, W. B.; CANEDO, E. L.; RAPOSO, C. M. O.; ANDRADE, D.L.A.S.; CARVALHO, L.H.; SILVA, S.M.L. Desenvolvimento de filmes de nanocompósitos polipropileno/argila organofílica para embalagens. *Polím. Ciênc. Tecnol.*, v.22, p.238, 2012.
- ASTM. *Annual Book of ASTM Standards*. Philadelphia, USA: ASTM, 2000.

- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. *Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria*. 3ª ed. Campinas: Editora da UNICAMP, 2007. v.1 480p.
- COMISSO, T. B.; LIMA, C. A. S.; CARVALHO, B. M. Estudo experimental do processo de rotomoldagem de PELBD: Efeitos sobre a Morfologia e estabilidade dimensional. *Polím. Ciênc. Tecnol.*, v.23, p.97-107, 2013.
- COSTA, A. F. B.; EPPRECHAT, E. K.; CARPINETTI, L. C. R. *Controle Estatístico de Qualidade*. 2 ed São Paulo, Editora Atlas, 2005
- EIRAS, D; PESSAN, L A. Mechanical properties of polypropylene/calcium carbonate nanocomposites. *Mat. Research.*, v.12, p.517-522, 2009.
- HORNSBY, P. R.; KEARNS, M. P.; MCAFEE, M. P.; MCCOURT, M.P, TAN, S. B. Internal cooling in rotational molding. *Polym. Eng. Sci*, 51, p.1683-1692, 2011.
- KULIKOV, O.; HORNUNG, K.; WAGNER, M. Control of Nano-Scale Structuring and Reinforcement in Rotational Molding of Polyethylene. *Mod. Tren. Polym. Sci.* 296, p.324-335, 2010.
- LEFAS, J. A.; LIU, G.; PARK, C. B. Production of low-density LLDPE foams in rotational molding. *Polym. Eng. Sci.*, v.38, p. 1997-2009, 1998.
- MARCILLA, A.; GARCIA-QUESADA, J. C.; BELTRAN, M. I.; RUIZ-FEMENIA, R. Study of the formulations and process conditions in the crosslinking of polyethylene foams at atmospheric pressure. *J. App. Polym Sci.*, v.107, p. 2028-2037, 2008.
- POWER, S.; SLATTERY, M.M.; LEE, M.J. Nanotechnology and its Relationship to Interventional Radiology. Part II: Drug Delivery, Thermotherapy, and Vascular Intervention. *Card. Intervent. Rad.*, v.34, p. 676-690, 2011.
- SAHEBIAN, S.; ZEBARJAD, S.M.; SAJJADI, S.A. Nanocomposites Role of Surface Active Agent on Dimensional Stability of HDPE/CaCO₃ Nanocomposites. *J. Thermoplast. Comp. Mat.* v.23, p.583-596, 2010.
- TAN, S.B. Accelerated Cooling of Thermoplastics in Rotational Moulding, Ph.D. Thesis in Mechanical and Aerospace Engineering, Queen's University Belfast, UK, 2010.
- TAN, S.B.; HORNSBY, P.R.; MCAFEE, M.B.; KEARNS M.P.; MCCOURT, M.P. Water spray cooling of polymers. *Polym. Eng. Sci.*, v.52, p.1056-1081, 2011.
- XIAOKUN, M.; YANHUA, L.; YANG Y.; HONG, L.; XIATANG, L.; LINA, Z.; SUXIA, R.; ZICHEN, W. – *J. App. Polym.*, 108, p.1421 (2008).
- WANG, Y., LU, J.; WANG, G. Toughening and Reinforcement of HDPE / CaCO₃ Blends by Interfacial Modification Interfacial Interaction. *J. App. Polym.Sci.*, 64, p.1275-1281, 1997.
- ZEBARJAD, S.M.; SAJJADI, S.A. On the Strain Rate of HDPE / CaCO₃ nanocomposites. *Mat. Sci. Eng. A*, v.475, p.365-367, 2008.