

# **Caracterização Morfológica, Mecânica e Térmica de Compósitos Constituídos por Resíduos de Mármore e Polipropileno**

**Larissa Ribeiro de Souza**

Bolsista de Iniciação Científica, Engenharia Metalúrgica, UFRJ

**Regina Coeli Casseres Carrisso**

Orientadora, Eng. Metalúrgica, D. Sc.

**Roberto Carlos da Conceição Ribeiro**

Co-orientador, Prof. Eng. Químico, D. Sc.

## **Resumo**

O setor de rochas ornamentais gera cerca de 200.000 toneladas de resíduos por ano e com o intuito de equacionar esse contínuo desenvolvimento com a preservação do meio ambiente, desenvolveu-se um material constituído por polipropileno (PP) e resíduos de mármore. Foram realizadas análises morfológicas, mecânicas e térmicas desse novo compósito. Constatou-se pela microscopia eletrônica, que houve uma distribuição homogênea das partículas de mármore. O que explica os bons resultados de resistência ao impacto, onde ocorreu um aumento de mais de 400% na resistência. A análise termodiferencial indicou que 155 °C, aproximadamente, é a temperatura de fusão dos compósitos e a análise termogravimétrica indicou que a sua degradação inicia-se a 350 °C, havendo um aumento na temperatura para a velocidade máxima de degradação dos compósitos com o acréscimo de resíduo, tornando-o um estabilizador térmico. Evidencia-se, a possibilidade de aplicação desse novo compósito na fabricação de bancos, mesas, pisos, entre outros produtos.

## **1. Introdução**

A China, a Índia, a Itália, o Brasil, o Irã, a Turquia e a Espanha, despontam respectivamente como os principais produtores e expressivos exportadores mundiais de rochas ornamentais. No que concerne à produção nacional, os estados do Espírito Santo e Minas Gerais respondem por 70% a 75% dessa produção. O consumo aparente de 5,582 milhões de toneladas de rochas no Brasil, estimado em 2007, foi estimulado pelo expressivo crescimento do setor da construção civil, pela redução de taxas de juros e crescimento da oferta de crédito imobiliário (DNPM, 2009).

Esse crescimento vem acompanhado de uma enorme quantidade de resíduos gerados pela extração e estão contribuindo com diversos impactos ambientais, dentre eles o assoreamento de rios e a inutilização de terrenos.

Dessa forma, no início de 2008, foi criado um grupo de pesquisa no CETEM destinado a viabilizar a aplicação desses resíduos em alguns ramos industriais. Essa pesquisa baseia-se na aplicação na indústria polimérica.

A primeira parte desse trabalho, sintetizou compósitos com resíduos de mármore aplicados na matriz de polipropileno e realizou ensaios mecânicos e de exposição a diferentes ambientes climáticos para testar sua resistência. Os resultados foram bastante satisfatórios, todos os compósitos apresentaram resistência mecânica

mais elevada quando comparada ao PP virgem. O que contribui com o ideal de empregar esse novo material em produtos utilizáveis.

## **2. Objetivo**

Baseado nisto, esse trabalho tem o propósito de caracterizar morfologicamente e termicamente compósitos formados por polipropileno e resíduos de mármore a fim de se determinar aplicações plausíveis desses desse novo material.

## **3. Experimental**

### **3.1 Origem dos Materiais**

O termoplástico polipropileno, tipo 0810, de índice de fluidez 12,0 g/10 min (2,16 Kg/230 °C) e densidade de 0,903 g/cm<sup>3</sup> foi gentilmente fornecido pela empresa Ipiranga Petroquímica S.A. O resíduo utilizado é oriundo do corte de mármore de uma serraria da cidade de Cachoeiro de Itapemirim – ES.

### **3.2 Síntese dos Compósitos**

As condições iniciais para a extrusão dos compósitos, podem ser encontradas em Souza *et al* (2008).

No presente trabalho, foram estudados compósitos com teores de 0, 20, 40 e 60% de resíduos de mármore. Utilizou-se a nomenclatura “PPM + teor de mármore” para distinguir cada compósito. Os compósitos também foram pigmentados com sais inorgânicos para facilitar sua identificação.

### **3.3 Métodos de Caracterização**

#### **3.3.1 Análise Microscópica Eletrônica de Varredura (MEV)**

As morfologias foram estudadas pelo microscópio da marca LEO modelo S440, com aceleração de voltagem de 20 KV. Os compósitos foram revestidos por uma camada nanométrica de prata, limpos com jatos de ar e suas seções transversais foram analisadas com ampliações de 2500 e 5000 vezes o seu tamanho.

Foram também analisados os compósitos pós-ensaio de impacto Izod, realizado em Souza *et al* (2008), para se observar possível desprendimento de partículas. As amostras foram metalizadas com ouro sob plasma de argônio. O microscópio eletrônico utilizado foi da marca FEI, modelo QUANTA 400 e voltagem de 20 KV.

#### **3.3.2 Análises Termogravimétrica (ATD) e Termogravimétrica (ATG)**

O comportamento térmico dos materiais foi analisado pelo equipamento da TA Instruments, modelo DSC 2920. As análises de ATD e ATG foram feitas simultaneamente. As amostras, que pesavam entre 5 e 8 mg, foram postas em um cadinho de platina. A amostra de referência foi a alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Analisou-se o comportamento térmico dos compósitos no intervalo de temperatura de 0 a 800 °C a 10 °C/min, sob uma atmosfera de nitrogênio com uma vazão de 110 mL/min.

### 3.3.3 Ensaio de Impacto Izod a 23 °C

Foram entalhados 10 corpos de prova de cada composição e a partir da mediana dos resultados de energia cinética absorvida, obteve-se o módulo de impacto de cada compósito. O ensaio foi realizado segundo a norma ASTM D256, utilizando um martelo de 2J.

## 4. Resultados e Discussões

### 4.1 Análise Microscópica Eletrônica de Varredura (MEV)

#### 4.1.1 Análise Morfológica

Pode-se verificar que os pontos brilhantes da Figura 1 e os pontos pequenos esbranquiçados das Figuras 2, 3 e 4 são, possivelmente, os poros de ar formados durante o processamento das fitas na extrusora. Analisando o conjunto das quatro fotos, percebe-se que não houve um aumento de poros com o aumento de carga mineral na matriz polimérica.

As figuras dos compósitos, com porcentagem de mármore demonstram variados tamanhos de partículas minerais. A explicação para as partículas maiores de 35  $\mu\text{m}$ , pode ser um furo na peneira de 0,037 mm utilizada no beneficiamento do mármore. No entanto, observa-se que as partículas de mármore se distribuíram uniformemente no compósito, com ausência de agregações.

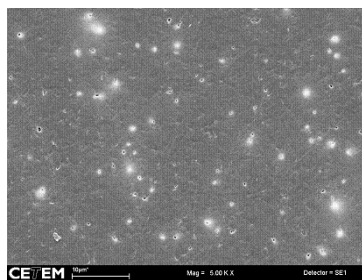


Figura 1. PPM0 magnificado 5000 x

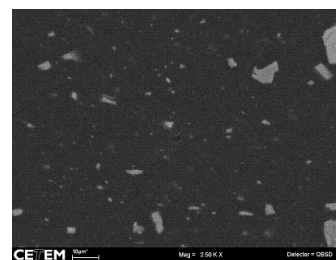


Figura 2. PPM20 magnificado 2500 x

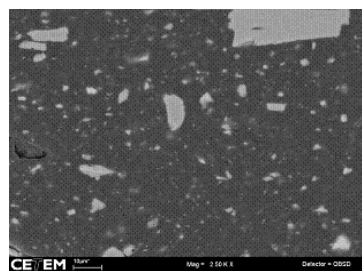


Figura 3. PPM40 magnificado 2500 x

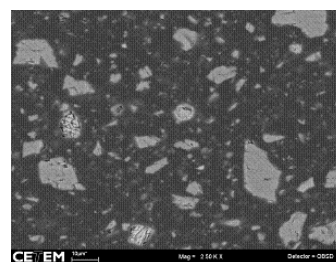


Figura 4. PPM60 magnificado 2500 x

#### 4.1.2 Ensaio de Impacto Izod a 23 °C

Os resultados de resistência ao Impacto Izod à 23°C foram bastante satisfatórios, indicados pela Figura 5. O resultado mais considerável foi obtido com 50% de resíduo, o qual apresentou um aumento de mais de 400% na resistência ao impacto comparado ao PP puro. As análises de MEV estão de acordo com as elevadas

resistências ao impacto. A adequada dispersão do resíduo de mármore na matriz polimérica, proporcionou uma boa interação entre as partículas de mármore e as cadeias de hidrocarbonetos. Pode-se estabelecer que o resíduo de mármore se torna um escudo contra a propagação da quebra do compósito. Ling *et al.* (2002) encontraram resultados semelhantes.

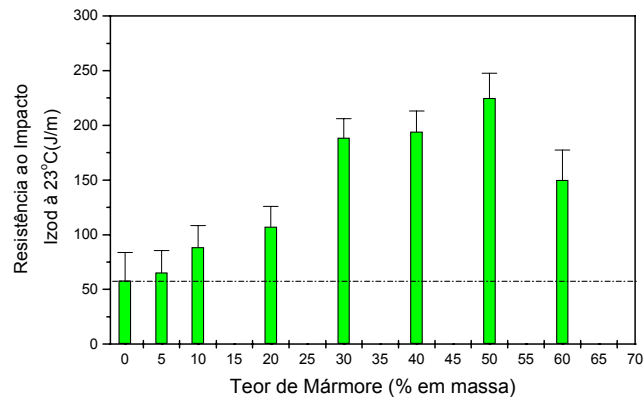


Figura 5. Resistência ao Impacto Izod a 23 °C versus teor de rejeito de mármore.

#### 4.1.3 Análise Morfológica dos Compósitos Pós-Ensaio de Impacto Izod

A Figura 6 comprova as informações da literatura (Callister Jr., 2008), pela rugosidade da superfície, observa-se que ocorreu deformação elástica e plástica no polipropileno. Ou seja, ocorreu um alongamento das cadeias moleculares em regiões amorfas na direção da tensão de tração aplicada e em seguida, as cadeias adjacentes deslizaram uma em relação às outras.

Nas Figuras 7, 8 e 9 apresentam-se vários buracos originados do desprendimento das partículas de mármore pós-“ataque” do pêndulo Izod. No entanto, a presença de partículas de mármore é maior do que o número de buracos, indicando boa interação entre o resíduo e o polímero. Essa satisfatória interação explica os bons resultados de resistência aos ensaios de flexão e impacto Izod, realizados em Souza *et al.* (2008).

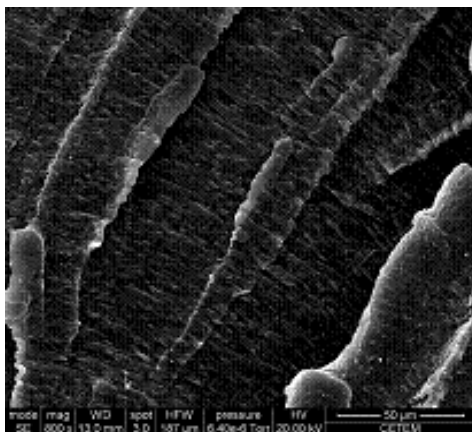


Figura 6. PPM0 magnificado 800 x

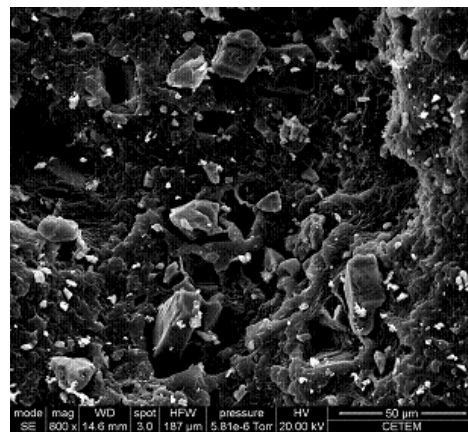


Figura 7. PPM20 magnificado 800 x

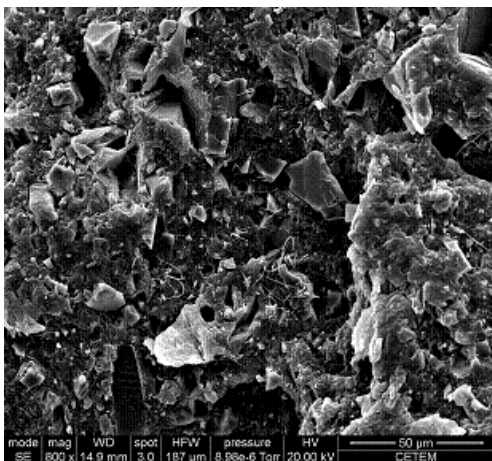


Figura 8. PPM40 magnificado 800 x

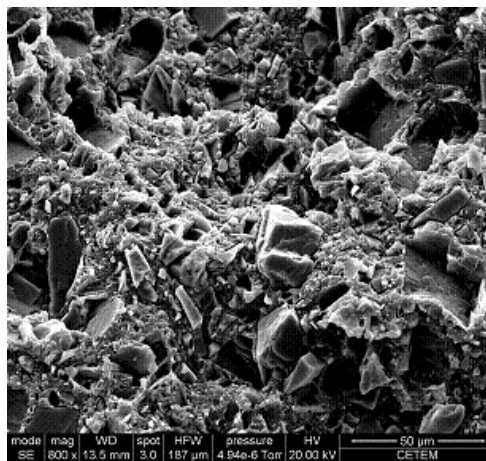


Figura 9. PPM60 magnificado 800 x

### 4.3 Análise Termogravimétrica (ATG)

Por meio do gráfico de ATG (Figura 10), verifica-se que a temperatura de degradação dos compósitos inicia-se a 350 °C aproximadamente. Comparando a curva do PPM0 com os outros compósitos, percebe-se que a carga mineral não exerce influência sob a temperatura de degradação do material, pois a mesma se manteve constante com o aumento de resíduo.

Segundo Visco *et al.* (2008), a degradação do mármore ocorre por volta de 700 °C. O que explica a resultante das massas entre 500 e 600 °C nas curvas de ATG ser equivalente ao teor de mármore presente no compósito.

Analisando Figura 11, que representa a curva da derivada da ATG (DTG), observa-se a temperatura para a velocidade máxima de degradação dos compósitos. Verifica-se que a velocidade máxima de degradação do PPM70 procede a 446 °C, enquanto que para o PPM0 ocorre a 436 °C. Pode-se concluir que o resíduo aumenta a estabilidade térmica do material. Esses resultados estão de acordo com o trabalho de Dubkinova *et al.* (2008) e as análises de MEV.

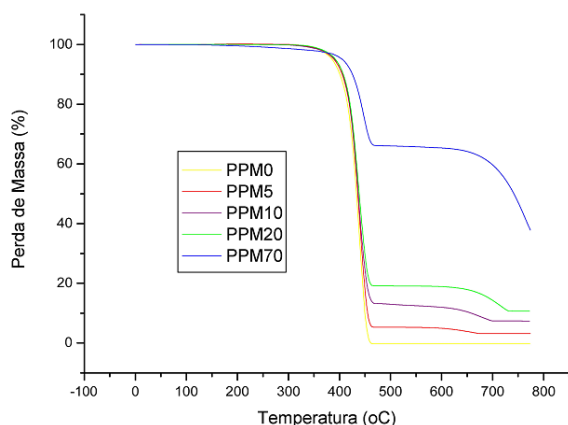


Figura 10. Curvas termogravimétricas dos compósitos com 0, 5, 10, 20 e 70% de mármore.

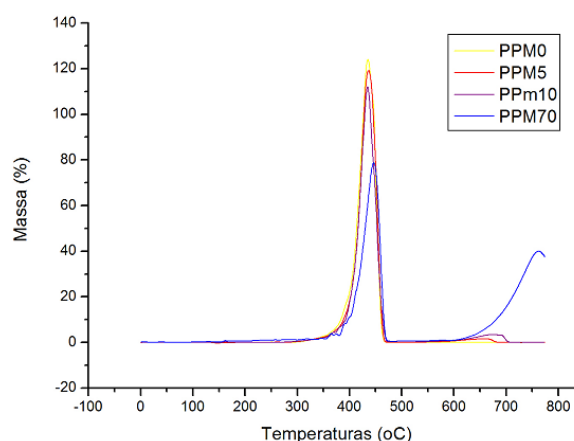


Figura 11. Derivada da ATG (DTG) dos compósitos com 0, 5, 10, 20 e 70% de mármore.

#### 4.4 Análises Termodiferencial (ATD)

A análise do gráfico de ATD (Figura 12) permite obter-se uma temperatura aproximada do ponto de fusão do compósito, prolongando o primeiro pico negativo no eixo das abscissas. A temperatura de fusão ( $T_f$ ) encontrada para o PP puro foi de 155 °C, a qual está de acordo com a literatura, 175 °C (Callister Jr., 2008). Observa-se que as  $T_f$  o foram relativamente próximas, indicando que a presença do resíduo não exerce influência sob a resistência térmica do compósito.

O segundo pico negativo deve ser desconsiderado, pois nesse trecho de temperatura, ocorre a degradação do material, descartando qualquer possibilidade de análise. Esse fato pode ser comprovado examinando o gráfico de ATG dos compósitos por volta de 450 °C.

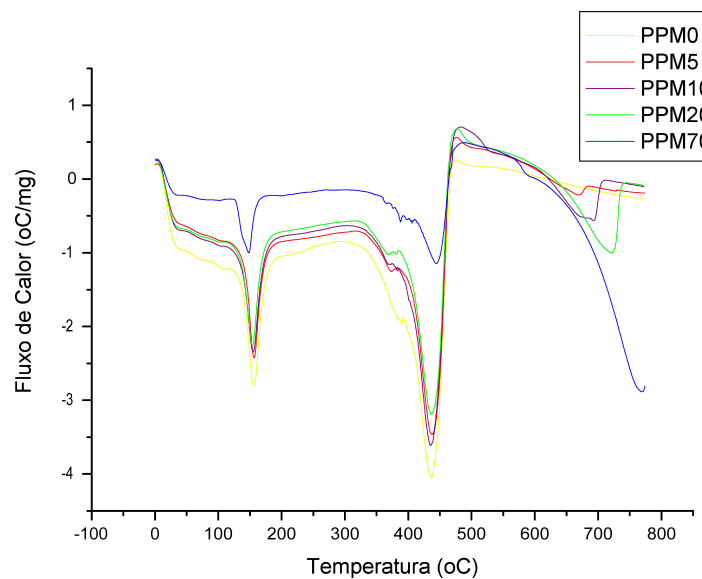


Figura 12. Curvas termodiferenciais dos compósitos com 0, 5, 10, 20 e 70% de mármore.

#### 5. Conclusões

Determinou-se que a aplicação de resíduos de mármore na matriz de polipropileno proporciona um aumento bastante expressivo e crescente na resistência ao impacto, principalmente nos teores de 20 a 50%, em massa. Isso está de acordo com a dispersão homogênea que as partículas minerais tiveram na matriz polimérica e, conseqüentemente, na boa interação entre resíduo e cadeias de hidrocarbonetos do PP. Os compósitos são resistentes termicamente até 350 °C, a partir dessa temperatura ocorrem suas degradações. Evidenciou-se que o resíduo é, possivelmente, um estabilizador térmico, pois aumentou a temperatura onde ocorre a velocidade máxima de degradação dos compósitos, quando comparado ao PP puro. Relatou-se que a temperatura de fusão dos compósitos é 155 °C, aproximadamente. Com base nessas caracterizações, é possível idealizar um posicionamento correto do resíduo de mármore no ambiente, constituindo: mesas, bancos, quebra-molas e etc.

## 6. Agradecimentos

Ao CNPq pela bolsa de iniciação científica. Às professoras Verônica Maria de Araújo Calado e Elizabeth Fernandes Lucas. Aos técnicos Luiz Carlos de Lima e Rosana Gouvêa Maurício.

## 7. Referências Bibliográficas

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. D256: Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics. Philadelphia: ASMT, 1993.

CALLISTER Jr., W.D.; **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 7 ed. RJ, BRASIL: LTC, 2008, 398p.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL; **Sumário Mineral Brasileiro 2008**: Rochas Ornamentais e de Revestimento. Brasília, DF, Jan. 2009. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/conteudo.asp?IDSecao=68&IDPagina=64>>. Acesso em: 27 jun. 2009.

DUBNIKOVA, I.L.; NIZHEGORODTSEVA, E.I.; LOMAKIN S. M.; KRASHENINNIKOV V. G., GORENBERG, A. YA.; KULEZNEV, V. N.; Preparation and Characteristics of Composites Based on Polypropylene and Ultradispersed Calcium Carbonate. **Polymer Science**, série A, v.50, no12, p.1214–1225, 2008.

LING, Z.; ZHENGHUA, W., RUI, H., LIANGBIN, L.; XINYUAN, Z.; PP/elastomer/calcium carbonate composites: effect of elastomer and calcium carbonate contents on the deformation and impact behavior. **Journal Of Materials Science**, v.37, p.2615 – 2621, 2002.

MOTHÉ FILHO, H. F. M., POLIVANOV, H., BARROSO, E. V., MOTHÉ, C. G. **Thermal and mechanical study from granite and marble industry reject**. *Thermochimica Acta*, n. 392-393, p. 47-50, 2002.

SOUZA, L.R.; RIBEIRO, R.C.C.; CARRISSO, R.C.C; **Aplicação de Rejeitos Oriundos do Corte de Mármore como Carga na Indústria Polimérica**. In: XVI Jornada de Iniciação Científica do CETEM. Rio de Janeiro, 2008.

VISCO, G.; GREGORI E.; TOMASSETTI M.; CAMPANELLA L.; Probably counterfeit in Roman Imperial Age: Pattern recognition helps diagnostic performed with inductive coupled plasma spectrometry and thermogravimetry analysis of torso and a head of Roman Age marble statue. **Microchemical Journal**, v.88, p.210-217, 2008.