

ADIÇÃO DE CARBONATO DE CÁLCIO AO POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE E SUA VIABILIDADE PARA APLICAÇÃO EM EMBALAGENS

Marcela Quattrocchi Sampaio – ma.q.sampaio@hotmail.com

Prof. Dr. Juliano Martins Barbosa (Orientador) – juliano.barbosa@mackenzie.br

RESUMO

O presente trabalho estudou e caracterizou o compósito desenvolvido com polietileno de baixa densidade (PEBD) com a incorporação 3%, 7% e 10% em massa de carbonato de cálcio (CaCO_3) um material cerâmico particulado, obtendo-se os compósitos C₁: (97%PEBD+3%CC); C₂: (93%PEBD+7%CC) e C₃: (90%PEBD+10%CC), objetivando obter um material diferenciado para utilização em embalagens, pois estas possuem grande importância na indústria alimentícia pela função de preservação, proteção, transporte, contendo informações sobre a composição nutricional. O carbonato de cálcio, é um dos principais componentes de rochas calcárias, e na indústria dos plásticos, podendo potencializar as propriedades mecânicas de peças plásticas além de aumentar a resistência a impactos. Os corpos de prova foram caracterizados por suas propriedades reológicas, mecânicas e térmicas.

Palavras-chave: Polietileno de baixa densidade. Carbonato de cálcio. Embalagens de alimentos.

ABSTRACT

The work based on a study of calcium carbonate (CaCO_3), as a particulate ceramic material, introduced in a polymer matrix, obtaining the composites of 3, 7 and 10% of CaCO_3 , aiming to obtain a differentiated material to use in packaging, as they are of great importance in food helping preservation, protection, transport, containing information on nutritional composition. Calcium carbonate is one of the main components of rocks such as limestone, and in the plastics industry, it can enhance the mechanical properties of plastic parts and to increase impact resistance. The specimens were characterized by their rheological, mechanical and thermal properties.

Key words: Low-density of polyethylene. Calcium carbonate. Food packing.

1 INTRODUÇÃO

A inovação em materiais fez da área de pesquisa e desenvolvimento de materiais uma das mais importantes para se obter uma boa relação custo-benefício. Já que muitos processos estão consolidados, o desafio tecnológico visa desenvolvimento de materiais com qualidades superiores e especializados (CALLISTER,2012).

Conhecer as propriedades dos materiais, o processamento e as técnicas de caracterização permitem produzir materiais mais sofisticados, denominados materiais de engenharia. Nestes materiais deve-se considerar a importância do aspecto econômico (custos) e as propriedades do material (sejam próprias ou melhoradas). Analisando estes aspectos torna-se necessário melhorias, que podem ser conseguidas por meio da combinação de diferentes materiais (poliméricos, cerâmico e metálico) (PERES, 2010).

Compósitos poliméricos reforçados com materiais inorgânicos especiais são de grande importância devido a suas diversas aplicações como em indústrias automobilísticas, setores elétricos e eletrônicos. A utilização de compósitos reforçados oferece uma alternativa para melhorar propriedades mecânicas, físicas, resistência térmica e resistência a agentes químicos, fornecendo alto desempenho (PERES, 2010).

O polietileno (PE) é um polímero parcialmente cristalino, flexível, e as suas propriedades são influenciadas pela quantidade relativa das fases amorfa e cristalina. Os polietilenos são inertes face à maioria dos produtos químicos comuns, devido à sua natureza parafínica, seu alto peso molecular e sua estrutura parcialmente cristalina. Em temperaturas abaixo de 60 °C são parcialmente solúveis em todos os solventes. As embalagens valvuladas de polietileno para alimentos oferecem uma forma de acondicionamento muito flexível e adaptável, que permite aos fabricantes personalizar sua forma, tamanho e estilo de acordo com as exigências de seus clientes.

O polietileno de baixa densidade (PEBD) possui propriedades diferenciadas como tenacidade, boa resistência ao impacto, flexibilidade alta, fácil processabilidade, propriedades elétricas notáveis e estabilidade. É um polímero semicristalino, flexível sintetizado a partir do etileno pelo processo de polimerização via radicais livres em condições de alta pressão e temperatura (OLIVEIRA, FERRETO, LUGÃO, 2011). Apresenta densidade variando de 0,91 a 0,93 g/cm³, massa molar de 20.000 a 45.000 g/mol e ponto de fusão de 100 a 120°C (COUTINHO; MELLO, SANATA MARIA, 2003). O PEBD pode ser processado por extrusão, sopro e injeção.

De acordo com as propriedades físico-químicas do PEBD, normalmente é aplicado para produzir embalagens industriais e agrícolas, embalagens de alimentos sólidos e líquidos, filmes

laminados para alimentos, embalagens para produtos farmacêuticos e hospitalares, brinquedos e utensílios domésticos, além de revestir tubos e produzir mangueiras de jardim (BARBOSA, et al, 2017).

Entende-se por materiais particulados, qualquer carga de baixa granulometria, que seja passível de ser incorporada a uma matriz polimérica. A incorporação em termoplásticos tem sido bastante investigada com a finalidade de reduzir custos e/ou modificar as propriedades mecânicas de acordo com as características da carga, as condições de processamento e as propriedades do polímero. A ação reforçadora pode ser atribuída a diversas causas, entre elas a formação de ligações químicas e a interação interfacial entre carga e polímero.

O carbonato de cálcio (CaCO_3), um material particulado e representa um dos principais componentes de rochas calcárias. Na indústria de plásticos, pode potencializar as propriedades mecânicas de peças plásticas e para aumentar a resistência aos impactos.

Segundo Passaia (2017), o desenvolvimento das sacolas plásticas no mercado teve início na década de 1970 e a sua utilização cresceu exponencialmente nos supermercados e lojas, e posteriormente no acondicionamento dos resíduos domésticos. O polímero mais empregado na fabricação de sacolas plásticas, é o polietileno, tanto o de alta densidade (PEAD) como e principalmente, o de baixa densidade (PEBD).

Com o desenvolvimento tecnológico as exigências industriais foram aumentando pela competitividade comercial e identificou-se a necessidade e oportunidade no desenvolvimento das embalagens de produtos alimentícios, de tal forma a atender da melhor forma possível os consumidores, sejam eles primários, secundários ou terciários. As embalagens têm grande importância nos alimentos pois são elas que auxiliam na preservação, proteção, transporte, e que também informam o consumidor sobre a composição nutricional.

O presente trabalho avaliou a influência da adição de carbonato de cálcio ao polietileno de baixa densidade de maneira que a aplicação de compósitos com carga mineral seja utilizada em maior escala, visto que no Brasil ainda é muito pouco o uso desse mineral na indústria do plástico.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 POLIETILENO (PE)

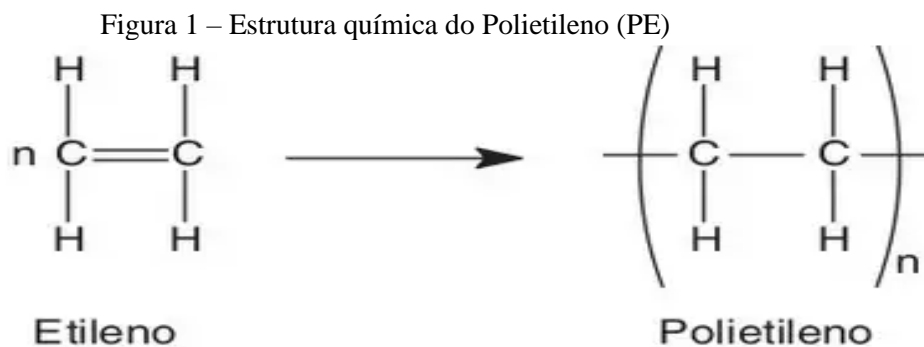
As resinas termoplásticas como o polietileno (PE), o polipropileno (PP) e o policloreto de vinila (PVC) têm sua origem no petróleo. São chamadas de termoplásticas porque amolecem quando aquecidas, permitindo que sejam fundidas e moldadas inúmeras vezes. Depois que o petróleo é

extraído, passa por um processo de refino que produz uma série de subprodutos como a gasolina, o diesel, o gás combustível e a nafta.

A nafta é a principal matéria-prima utilizada nas petroquímicas, seguida do gás natural. A nafta passa inicialmente por um processo chamado craqueamento, que resulta nos produtos petroquímicos básicos, tais como o eteno, o propeno e os aromáticos. Esse ciclo de produção é conhecido como a primeira geração da cadeia petroquímica. O eteno e o propeno são os insumos para a produção das resinas que servem para as empresas transformadoras de plástico fabricarem embalagens, brinquedos, componentes automotivos, utilidades domésticas, entre outras aplicações (BRASKEM, 2006).

O polietileno (PE), descoberto na Grã-Bretanha em 1933 e comercializado em 1939, é uma molécula constituída por um grande número de átomos de carbono ligado covalentemente por um par de átomo de hidrogênio, além de ser uma das resinas termoplásticas mais utilizadas no mundo, pela sua excelente resistência química e pelo seu custo/benefício, quando comparado a outros plásticos, sendo facilmente processado por injeção e extrusão. É utilizado na fabricação de embalagens alimentícias, brinquedos, material hospitalar entre outros produtos. Entretanto, apresenta baixo módulo de elasticidade e baixo ponto de fusão (SILVA, 2016).

A estrutura química do polietileno á apresentada na Figura 1:



Fonte: <https://www.maisbolsas.com.br/enem/quimica/reacoes-organicas-polimerizacao>

É um polímero parcialmente cristalino, flexível, e as suas propriedades são influenciadas pela quantidade relativa das fases amorfa e cristalina. As menores unidades cristalinas, lamelas, são planares e consistem em cadeias perpendiculares, ao plano da cadeia principal e dobradas de forma alternada, para cada 5 a 15 nm, embora haja defeitos que são pouco frequentes (CALISTER, 2012).

Suas principais propriedades são baixo custo, elevada resistência química e a solventes, baixo coeficiente de atrito, macio, flexível, fácil processamento, excelentes propriedades isolantes, baixa permeabilidade à água, atóxico, inodoro, entre outras (MANO, 2001). Atualmente o polietileno é

quarto termoplástico mais vendido e a segunda resina mais reciclada no mundo (BARBOSA, et al, 2016).

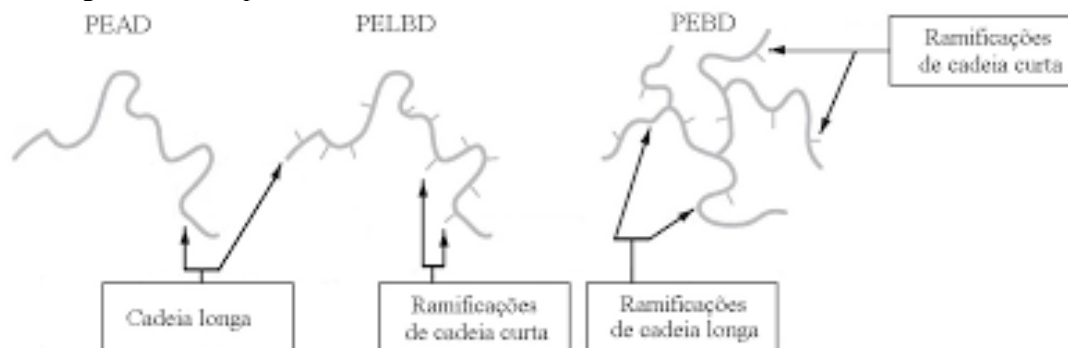
O polietileno é empregado numa infinidade de aplicações. Com a globalização, o mercado brasileiro de polietileno ganhou um novo perfil em volume e qualidade, gerando maior oferta e melhor desempenho e produtividade para a indústria de transformação de plásticos. Os diferentes tipos de polietileno (PE) são produzidos de acordo com as condições reacionais e o sistema catalítico na polimerização (COUTINHO et al.; 2003).

Abaixo na Tabela 1 tem-se os tipos especificados, enquanto na Figura 3, uma comparação da estrutura molecular:

Tabela 1 – Classificação dos tipos de polietileno normatizados pela ASTM D4976

Tipo de Polietileno	Sigla	Densidade ρ [g/cm ³]
Polietileno de Baixa Densidade	PEBD	0,910 a 0,925
Polietileno Linear de Baixa Densidade	PELBD	0,912 a 0,915
Polietileno de Média Densidade	PEMD	>0,925 a 0,940
Polietileno de Alta Densidade	PEAD	>0,940 a 0,960
Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular	UHMWPE	> 0,960
Polietileno de Ultrabaixa Densidade	PEUBD	0,912 a 0,915

Figura 2 – Comparativo da estrutura molecular de PEAD, PELBD e PEBD



Fonte: <https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/24324/000744898.pdf?sequen> (pg. 6)

De acordo com BRASKEM (2015), no Brasil, a partir de 2010, o etileno também passou a ser obtido através do etanol para a produção do polietileno de fonte renovável (BRASKEM, 2015).

Os polietilenos são inertes face à maioria dos produtos químicos comuns, devido à sua natureza parafínica, seu alto peso molecular e sua estrutura parcialmente cristalina. Em temperaturas abaixo de 60 °C são parcialmente solúveis em todos os solventes. Entretanto, dois fenômenos podem ser observados:

- Interação com solventes, sofrendo inchamento, dissolução parcial, aparecimento de cor ou, com o tempo, completa degradação do material;

- Interação com agentes tensoativos, resultando na redução da resistência mecânica do material por efeito de tenso-fissuramento superficial.

Em condições normais, os polímeros etilênicos não são tóxicos, podendo inclusive ser usados em contato com produtos alimentícios e farmacêuticos, no entanto certos aditivos podem ser agressivos. No passado, o polietileno era classificado pela sua densidade e pelo tipo de processo usado em sua fabricação. Atualmente, os polietilenos são mais apropriadamente descritos como polietilenos ramificados e polietilenos lineares (MANO, 2004; MOURA, 2006).

Quando utilizado em tampas seláveis de fácil abertura o filme a base de PE deve ser produzido com resinas especiais, sendo extrusado ou coextrusado em equipamentos destinados para processamento de resinas de PE. Em tampas seláveis a base de PE o acetato de vinil etileno é um tipo de verniz indicado atuando como uma camada do selante, oferecendo uma força controlável na selagem a quente.

2.2 POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE (PEBD)

O polietileno (PE) é uma resina termoplástica parcialmente cristalina e flexível, obtida pela polimerização do etileno. Em temperatura abaixo de 60°C, o polietileno é parcialmente solúvel em todos os solventes. Segundo Munaro (2007), a densidade dos polietilenos na zona cristalina é de 1,0 g/cm³ e na zona amorfa 0,852 g/cm³. Deste modo as densidades dos polietilenos dependem da relação entre o material amorfo e cristalino, ou seja, semicristalino. A sua temperatura de total deformação e fusão é entre 110 e 115°C.

O polietileno de baixa densidade (PEBD) possui propriedades únicas como tenacidade, boa resistência ao impacto, flexibilidade alta, fácil processabilidade, propriedades elétricas notáveis e estabilidade. Entretanto, mesmo sendo muito resistente à água, é atacado aos poucos por agentes oxidantes e os solventes alifáticos, aromáticos e clorados, podem causar inchamento mesmo em temperatura ambiente. O PEBD é pouco solúvel em solventes polares como cetonas, ésteres e álcoois (GRILLO, 2016). Sua permeabilidade mediante a água é baixa quando comparada com outros polímeros. A permeabilidade a compostos orgânicos polares (ex.: álcool ou éster) é bem mais baixa que aos compostos orgânicos apolares (ex.: heptano ou éter etílico).

O PEBD é obtido por meio do processo de polimerização via radical livre à alta pressão e temperatura. É um polímero parcialmente cristalino, sua densidade varia de 0,91 a 0,93 g/cm³, massa molar de 20.000 a 45.000 g/mol e com ponto de fusão de 100 a 120° C (COUTINHO *et al.*, 2003; BARBOSA, *et al.*, 2017).

O PEBD possui propriedades que são controladas durante sua fabricação e para garantir um bom desempenho do produto final, as análises de controle de qualidade mais frequentes no processo de fabricação são o índice de fluidez, densidade e aparência do filme tubular, podendo ter suas propriedades tabeladas a seguir:

Tabela 2 – Propriedades físicas do PEBD

Propriedades	Método ASTM	PEBD
Densidade [g/cm ³]	D-792	0,912 - 0,925
Temperatura de fusão cristalina [°C]	-	102 – 112
Índice de refração	D-542	1,51 – 1,52
Tração no escoamento [MPa]	D-638	6,2 – 11,5
Alongamento no escoamento [%]	D-638	100 – 800
Resistência à tração [MPa]	D-638	6,9 – 16
Alongamento máximo [%]	D-638	100 – 800
Módulo elástico [MPa]	D-638	102 – 240
Dureza <i>Shore</i> [D]	D-676	40 – 50

Dentre as aplicações do PEBD citam-se filmes para uso geral, frascos flexíveis, embalagens para alimentos e líquidos, veículos para *masterbatch*, tubos, elastômeros, embalagens descartáveis, eletrodomésticos, eletro-eletrônicos, fios e cabos, sopro, injeção, embalagens industriais e de consumo, *stretch*, sacaria industrial, filme técnico, sacolas, bobina picotada, revestimento por extrusão, agricultura, geomembrana, saúde pessoal e higiene e químicos (DOW, 2010).

De acordo com Barbosa e colaboradores (2017), o sistema de produção de PEBD abrange três seções: unidade de compressão, reator e os sistemas de separação do produto. O processo consiste na compressão do gás eteno, com elevada pureza, até o reator tubular a alta pressão (1.000 a 3.000 atm). A seguir é aquecido até a temperatura controlada (140 a 330°C) de iniciação da reação.

O reator é onde tem início a reação de polimerização via radicais livres. A estrutura cristalina do PEBD é a mais simples dentre os polímeros. Ela possui estrutura cristalina alternada sendo constituída pela repetição do monômero (CH₂)_n e finalizada com grupos CH₃.

O comprimento das ligações de carbono é cerca de 0,154 nm, e o ângulo de ligação entre eles é de 109,5° (CALLISTER, 2012).

Apesar de sua alta resistência à água e a algumas soluções aquosas, inclusive a altas temperaturas, o PEBD é lentamente atacado por agentes oxidantes, além de solventes alifáticos, aromáticos e clorados causarem inchamento a temperatura ambiente. É pouco solúvel em solventes polares como álcoois, ésteres e cetonas.

2.3 MATERIAIS DE REFORÇO

São aqueles que, de uma maneira ou outra, modificam determinadas propriedades da matriz polimérica. Desde simples cargas minerais reforçantes que são incorporadas aos polímeros, muitas vezes também com o intuito de diluir custos, até fibras de ultra/alta resistência podem ser consideradas materiais de reforços. As cargas minerais reforçantes proporcionam aumento na rigidez, dureza e, algumas vezes, aumento na temperatura de distorção térmica. As fibras, pela sua característica unidirecional, incrementam acentuadamente a maior parte das propriedades mecânicas em determinadas direções de acordo com o Guia do Plástico Reforçado (1989).

Os materiais de reforço, ou fase descontínua do compósito, dividem-se em dois grupos distintos: os fibrosos e os particulados. Ambos conferem à matriz polimérica propriedades mecânicas superiores às do material polimérico sem reforço. São vários os tipos de reforços e compreendem materiais orgânicos e inorgânicos (BARBOSA, 1995).

Em termos práticos a diferenciação entre um material fibroso e um particulado é dada pela razão de aspecto (l/d , onde l é o comprimento e d é o diâmetro):

l/d : razão de aspecto

$l/d \leq 1$: material particulado

$l/d > 1$: material fibroso

O material considerado é fibroso se a razão for maior que a unidade e particulado se for próxima ou inferior à unidade.

As fibras podem ser contínuas ($l/d \rightarrow \infty$) ou curtas ($l/d < 100$). Ambos os reforços são envolvidos por uma matriz polimérica contínua.

Os reforços particulados proporcionam reforçamentos isotrópicos enquanto os reforços fibrosos e laminados favorecem a reforçamentos anisotrópicos.

2.4 MATERIAIS PARTICULADOS

Entende-se por materiais particulados, qualquer carga de baixa granulometria, que seja passível de ser incorporada a uma matriz polimérica. Quanto a natureza, os materiais particulados podem ser classificados em: naturais, artificiais e sintéticos (MASSON, 1998):

- Naturais: são beneficiados a partir da natureza e geralmente são minerais, dentre os quais se destacam: talco; quartzo; carbonato de cálcio natural; alumina; caulim; mica; argila; entre outros.

- Artificiais: são aqueles obtidos a partir de modificações dos naturais. O principal exemplo é o carbonato de cálcio precipitado;

- Sintéticos: incluem desde elastômeros sintéticos até esferas de vidro ocas.

Carga mineral é um material sólido, inorgânico, apresentado normalmente na forma finamente dividida e que é empregado em proporções acima de 5%. As cargas minerais reforçantes são incorporadas à matriz polimérica com o objetivo principal de atingir um aumento perceptível em propriedades mecânicas e geralmente promovem um aumento em rigidez (módulo de flexão). Algumas vezes os materiais particulados agem como cargas inertes.

Os parâmetros que devem ser levados em conta para a seleção das cargas minerais utilizadas em termoplásticos são:

- Razão de aspecto;
- Tamanho e distribuição de tamanho das partículas;
- Natureza química da superfície;
- Fração volumétrica máxima de empacotamento;
- Pureza química.

2.4.1 CARBONATO DE CÁLCIO

O carbonato de cálcio (CaCO_3) é o principal componente de rochas como os calcários e no segmento industrial de plásticos, pode potencializar as propriedades mecânicas de materiais desenvolvidos e aumentar a resistência a impactos. No caso da resistência, proporciona maior durabilidade em produtos que, sofram maior desgaste na sua aplicação (JESUS, 2017).

Por ser um aditivo mineral natural, tem baixo custo e, principalmente, não causa danos à saúde para quem o manuseia na fabricação ou, posteriormente, no uso em si, pelo consumidor e mantém a estabilidade dos produtos desde a fabricação ao uso.

Na natureza, o carbonato de cálcio é encontrado em três morfologias: calcita romboédrica, aragonita, na forma de agulha, e vaterita esférica, sendo que a calcita é a forma mais estável do carbonato de cálcio (ANDRADE E SILVA, 2017, 2001; XIANG et al., 2002).

O carbonato de cálcio é produzido em diferentes distribuições de tamanho de partícula; grades comerciais incluem partículas muito finas que não estavam disponíveis há algumas décadas e partículas com superfície modificada para facilitar a dispersão. As propriedades físicas destes compósitos dependem mais da distribuição do tamanho de partícula do que de seu tratamento superficial (WIEBECK; HARADA, 2012).

O mineral carbonato de cálcio, CaCO_3 , pode ser obtido a partir da exploração de jazidas como a calcita, calcário e mármore, por meio da moagem desses minerais e da classificação em peneiras específicas (PEDRO, 2016).

De acordo com o grau de moagem e a respetiva classificação nos peneiros, obtêm-se cargas com diferentes tamanhos de partículas, sendo preferível tamanhos de partículas inferiores em função das melhores propriedades mecânicas e acabamento superficial conferidos ao produto transformado (MELO, 2013).

Os carbonatos de cálcio de origem natural diferem entre si em função da estrutura cristalina, que por sua vez influencia a morfologia das partículas. As principais características observáveis em carbonatos de cálcio, tanto no caso dos naturais como nos precipitados são (BRASKEM, 2015):

- Tamanho médio da partícula: quanto menor for o tamanho da partícula de CaCO_3 , melhor é o acabamento superficial do produto final e melhores serão as suas propriedades mecânicas. No entanto, a redução do tamanho da partícula prejudica as propriedades de fluxo, pois origina maiores viscosidades do fundido;

- Distribuição do tamanho da partícula: a distribuição de tamanho da partícula é importante para o empacotamento do carbonato de cálcio. Quanto maior o empacotamento, maior é a possibilidade de incorporação da carga sem prejuízo excessivo das propriedades de fluxo;

- Tamanho máximo da partícula (top cut): é importante para as propriedades físicas e acabamento superficial do composto. A presença de partículas de tamanho excessivo relativamente às restantes pode prejudicar as propriedades mecânicas do composto, como a resistência ao impacto, como também apresentar defeitos superficiais indesejados;

- Grau de pureza: o grau de pureza é normalmente avaliado através do teor de insolúveis em ácido clorídrico. Enquanto o CaCO_3 reage rapidamente com o ácido clorídrico, solubilizando-se, a sílica não faz o mesmo, podendo ser facilmente quantificada. Quanto maior o teor de sílica presente num carbonato de cálcio, maior é a sua dureza, o que pode levar ao desgaste prematuro dos equipamentos de processamento, como roscas, cilindros e matrizes, para além do próprio desgaste das hélices do misturador durante a preparação do composto;

- Cor: quanto maior o índice de brancura do carbonato de cálcio, melhor a cor do composto final, uma vez que, será menor o efeito negativo da carga. É importante que o carbonato de cálcio, principalmente no caso dos naturais, apresente uma cor constante.

3 METODOLOGIA

Para o desenvolvimento do projeto, foi realizada uma revisão bibliográfica para validar a criação de corpos de prova que pudessem ser testados posteriormente.

3.1 COMPOSIÇÃO

As formulações dos corpos de prova foram consideradas para um peso aproximado de 1,5 Kgs para cada, começando com a pesagem do carbonato de cálcio e completando o peso faltante com PEBD (fornecido pela BRASKEM), conforme indicado abaixo:

- C₁ = 100% PEBD;
- C₂ = 97% PEBD + 3% CaCO₃;
- C₃ = 93% PEBD + 7% CaCO₃;
- C₄ = 90% PEBD + 10% CaCO₃.

3.2 CARACTERIZAÇÃO

A caracterização dos corpos de prova foi realizada por meio dos ensaios:

3.2.1 Reológico

Pelo Índice de Fluidez (IF), a extrusão do polímero através de uma pequena matriz com o Plastômetro Tinius Olsen, modelo MP993, foram realizados 5 ensaios para cada formulação, conforme norma ASTM D1238 (190 °C com 2,16 Kg);

3.2.2 Mecânicos

Os ensaios mecânicos utilizados para análise foram:

- Tração: seguindo a ASTM D638 na máquina Universal de Ensaios Zwick/Roel, submete-se um material a um esforço que provoque uma elongação até que ocorra a ruptura deste material com velocidade de 50mm/min em 10 corpos de prova para cada composição;

- Flexão: seguindo a ASTM D790, também na Zwick/Roel, objetiva determinar a capacidade de um material em resistir à flexão gerada por forças aplicadas perpendicularmente ao seu eixo longitudinal com velocidade de 5mm/min em 10 corpos de prova por composição;

- Impacto Izod: seguindo a norma ASTM D256 e 10 corpos de prova para cada composição, representa a medida da tenacidade ou da energia necessária para o rompimento drástico de um material. Esta energia consumida é função da geometria do corpo de prova, da presença de falhas naturais ou artificiais e das condições do ensaio;

3.2.3 Térmicos

Os ensaios térmicos escolhidos foram:

- Temperatura de Deflexão Térmica sob Carga (HDT): utilizando o equipamento Medidor de Temperatura de Distorção Térmica (HDT), marca Ceast, modelo HDT 6 Vicat P/N 6921, os 5 ensaios de cada composição foram realizados segundo a norma ASTM D648;

- Ponto de amolecimento Vicat (PAV): seguindo a norma ASTM D1525 e utilizando a mesma máquina que HDT, consiste em um banho de óleo ou uma câmara com circulação de ar, tendo controle sensível da temperatura e contendo um penetrador na forma de uma agulha fina, montada de forma a permitir o registro do grau de penetração através de um relógio apalpador de precisão. Totalizando 5 ensaios por composição.

3.2.4 Microscopia

Para uma melhor análise da dispersão da composição, o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) é um equipamento capaz de produzir imagens de alta ampliação e resolução, sendo assim possível verificar se a distribuição de carbonato na matriz de polietileno foi eficiente.

Considerando o trabalho com um polímero, para que o equipamento capte as informações necessárias, o material deve ser recoberto com uma fina camada de ouro tendo assim maior reflexão dos elétrons emitidos, sendo utilizada a Bal-Tec SCD 050 para tal recobrimento.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com todos os procedimentos previamente descritos realizados, abaixo estão apresentados os resultados de cada um:

4.1 ÍNDICE DE FLUIDEZ

Cada formulação foi testada 5 vezes e tendo sua média calculada, encontrando-se assim os valores na Tabela 4:

Tabela 4 – Resultados dos valores médios do índice de fluidez

	PEBD	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄
IF (g/10min) experimental	30,0	25,9	27,1	27,1	26,6

Observa-se que os valores aumentam gradativamente, indicando que a viscosidade do material foi aumentando conforme aumenta-se sua composição de CaCO₃. Isso ocorre pelo fato do material se tornar menos linear e diminuindo as interações intramoleculares, fazendo com que já seja possível notar um aumento na resistência. Envolve, também, o aumento da densidade conforme há o aumento da concentração de CaCO₃, justamente pelo material reforçante ser mais denso, ou seja, indicando um aumento do peso, e não de viscosidade.

Comparando-se a composição C₁ com o valor do fabricante (BRASKEM, coluna PEBD) nota-se a proximidade em relação entre esses valores validando o material.

4.2 TRAÇÃO

Obteve-se então os gráficos Deformação [%] x Tensão [MPa] de cada composição demonstrados abaixo, unificando as informações com uma tabela dos valores médios de propriedades importantes:

Gráfico 1 – Deformação [%] x Tensão [MPa] C₁

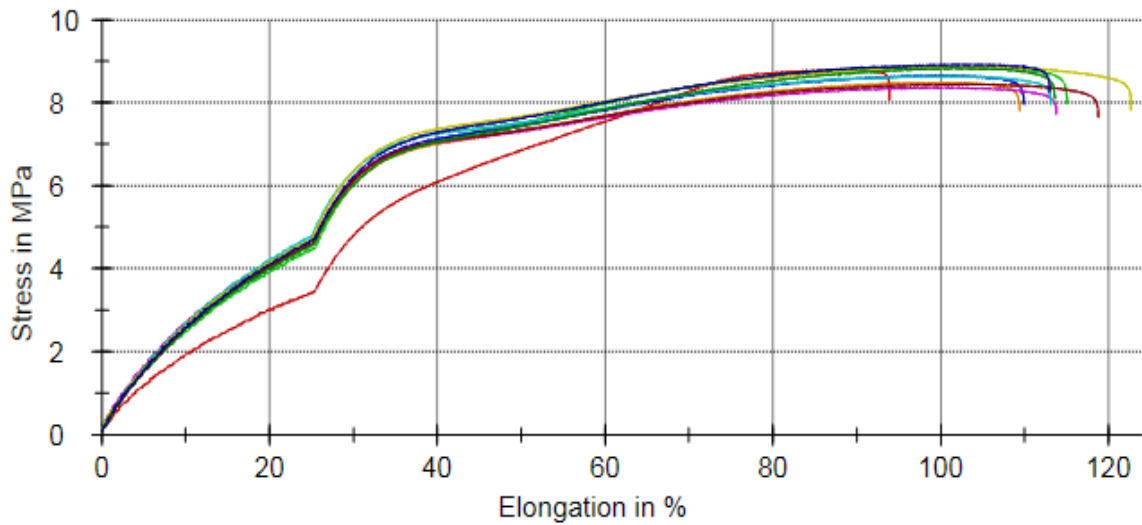


Gráfico 2 – Deformação [%] x Tensão [MPa] C₂

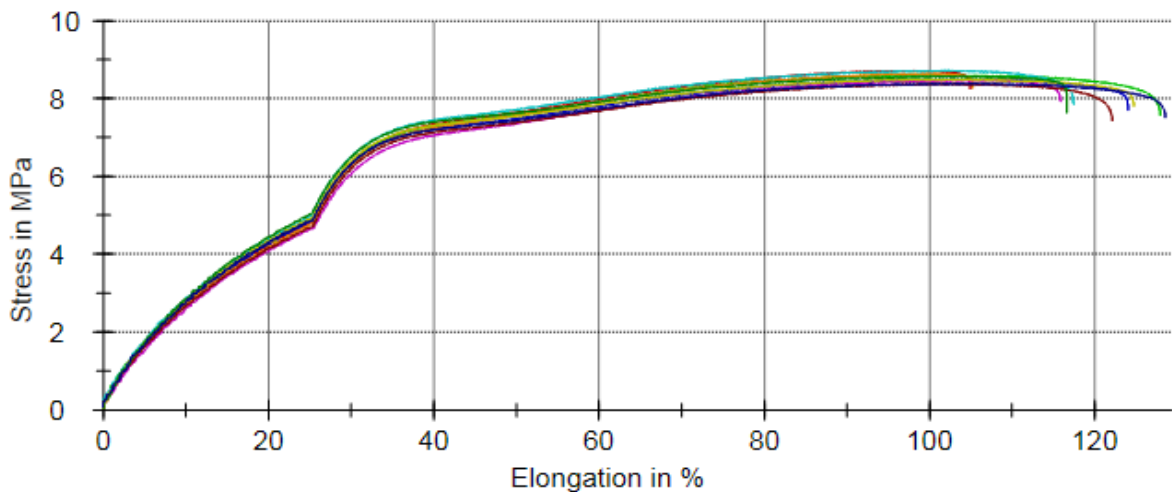


Gráfico 3 – Deformação [%] x Tensão [MPa] C₃

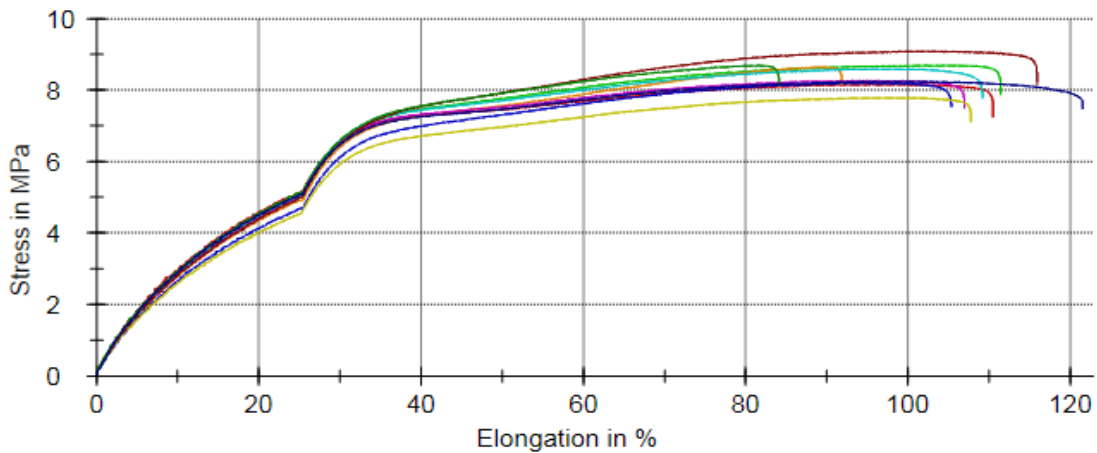


Gráfico 4 – Deformação [%] x Tensão [MPa] C₄

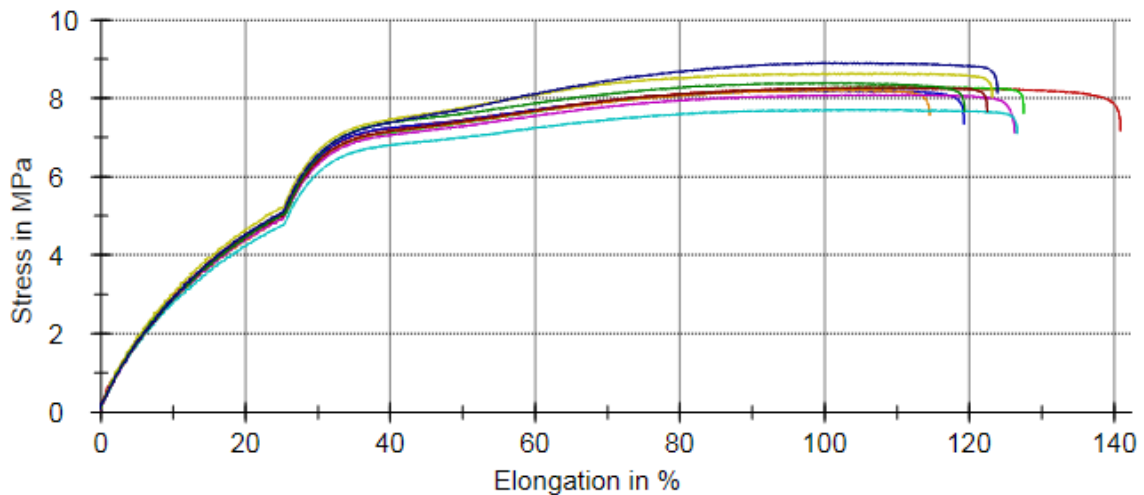


Tabela 4 – Resultados médios obtidos das propriedades nos ensaios de tração

	PEBD	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄
Módulo sob tração [MPa]	-	43±13	39±15	48±13	46±13
Limite de resistência [MPa]	10	8,7±0,2	8,5±0,1	8,4±0,4	8,3±0,3
Deformação na f _{max} [%]	-	100±4,3	100±3,1	96±7,1	110±4,8

Nesta etapa, nota-se uma consistência nos valores apresentados, principalmente estatisticamente, confirmando a validade do procedimento ter sido bem realizado e que o material estava de acordo com as normas para execução.

Seguindo as outras composições, temos alguns pontos importantes a serem comentados, como o limite de escoamento, limite de resistência e deformação na força máxima.

Pelo fato de o módulo de tração ser o limite de escoamento pela área do corpo de prova, indica-se assim, o quanto aquele material deforma com tal tensão aplicada, e o seu limite é o ponto em que ele ainda consegue retornar as suas condições iniciais. Com isso, pela linearidade dos valores, as diferenças de composição não têm grandes alterações.

Para a resistência à tração, sendo a tensão máxima que o corpo aguenta, também se nota o mesmo comportamento linear, sendo assim mais uma confirmação de que as composições escolhidas não trouxeram diferenças.

Na questão de deformação, pode-se perceber o efeito do reforçante na C₄, por ser a única composição que “foge” do intervalo linear das outras composições, indicando que a partir de 10% de adição de CaCO₃, começa-se um aumento dessa propriedade, tornando o material menos rígido.

4.3 FLEXÃO

Seguindo o padrão da tração, abaixo segue a mesma tendência de informações:

Gráfico 5 – Deformação [%] x Força [N] C1

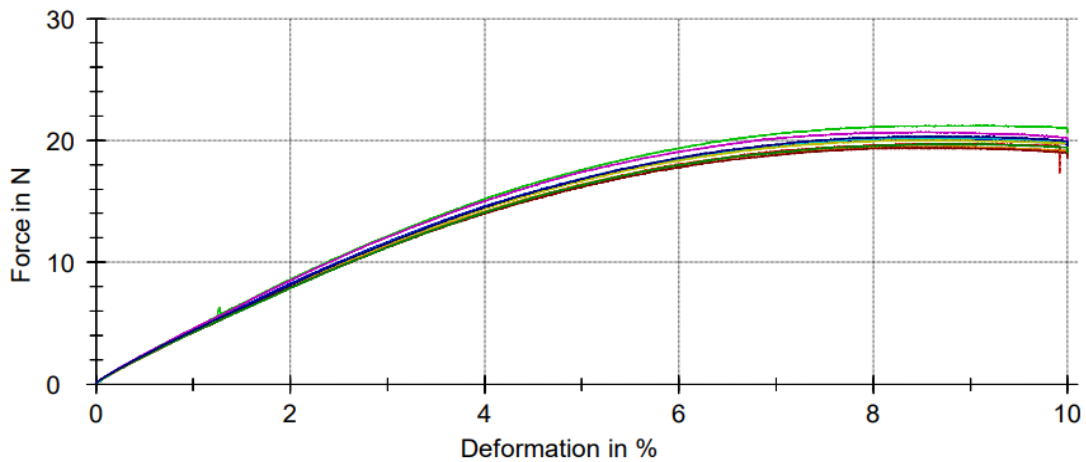


Gráfico 6 – Deformação [%] x Força [N] C2

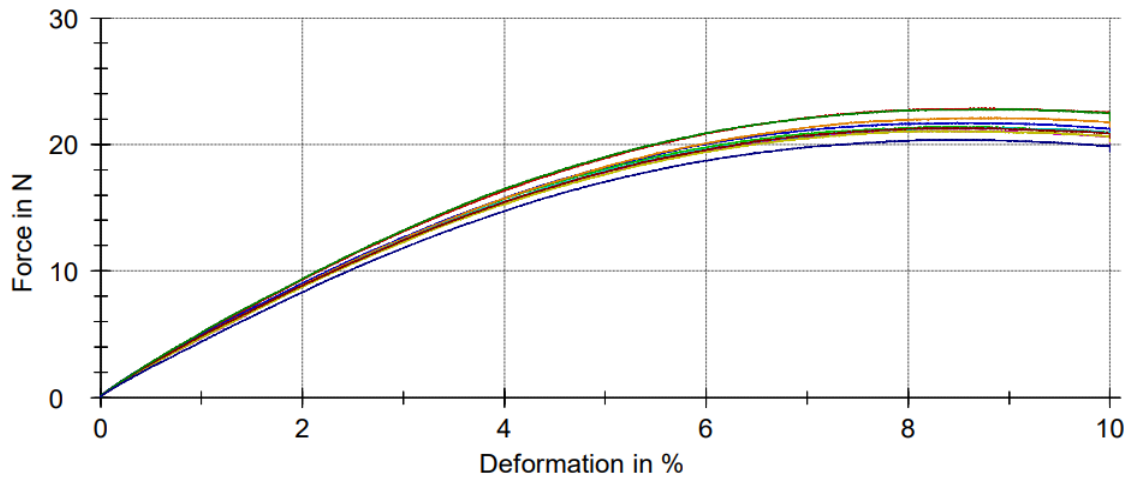


Gráfico 7 – Deformação [%] x Força [N] C₃

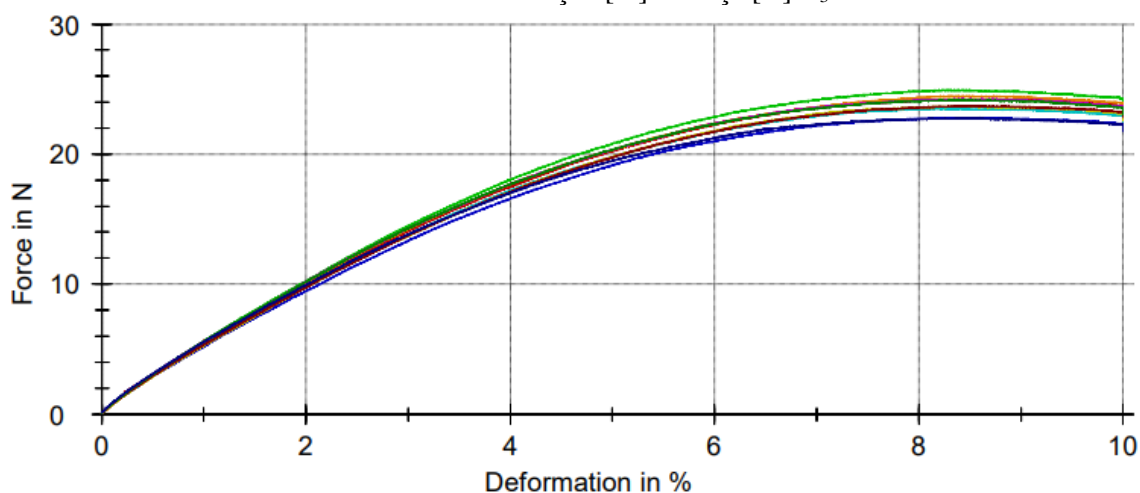


Gráfico 8 – Deformação [%] x Força [N] C₄

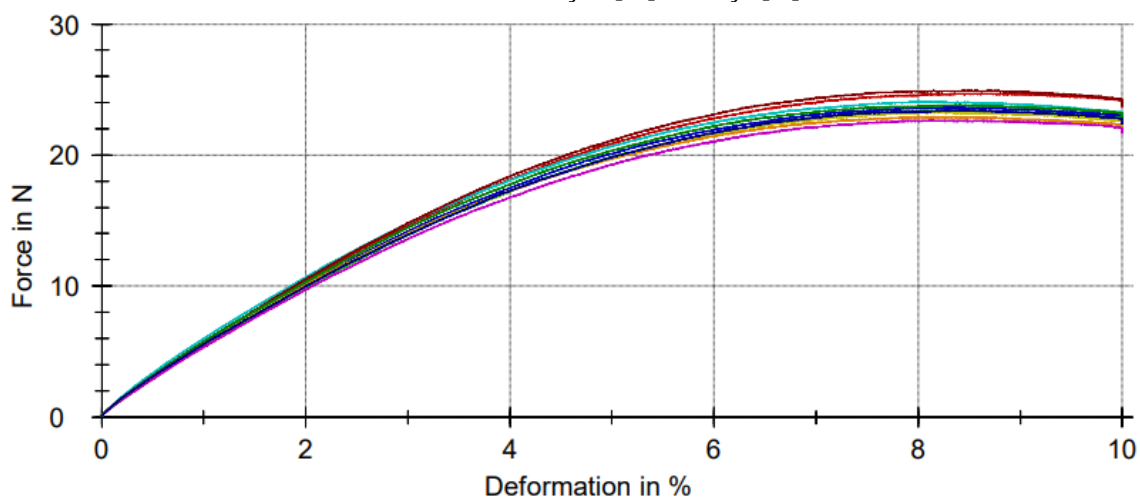


Tabela 5 – Resultados médios obtidos do módulo de flexão

	PEBD	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄
Módulo de Flexão Sec. 1% [MPa]	200	189±54,7	179±46,4	224±32,0	251±31,0

Utilizando apenas os gráficos para análise, nota-se um comportamento parecido entre todos o que traz uma garantia de que a propriedade de rigidez pode se manter. Porém, analisando os valores médios com seus respectivos desvios, há um aumento de, aproximadamente, 20% do C₁ para o C₄, o que indica a principal influência do CaCO₃ na matriz polimérica.

Considera-se a validade dos testes com o PEBD de acordo com a norma adotada.

4.4 IMPACTO IZOD

Os dados de impacto são mais diretos, analisados a seguir:

Tabela 6 – Resultados médios obtidos dos ensaios de Impacto

	PEBD	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄
Resistência ao Impacto Izod [J/m]	-	316,8±47,5	327,2±46,3	314,0±44,1	316,8±47,5
Tipo de fratura	NB	NB	NB	NB	NB

O fornecedor não possui valores para resistência em J/m justamente por esse tipo de teste ocorrer como NB, ou seja, *Non-Break*, o que indica que o corpo de prova não deve ser fraturado, e, com isso, podemos comparar que todos os corpos não sofreram rompimento.

Além disso, os valores de impacto realizados são próximos e sem alterações, seguem de forma linear, então mostra que a propriedade de tenacidade é de alta absorção de energia e com baixa deformação.

4.5 HDT

Representados pelos seus valores médios na tabela abaixo:

Tabela 7 – Valores médios HDT

	PEBD	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄
HDT [°C]	43,0	41,7±1,7	43,3±1,4	42,7±1,1	43,7±1,3

Observou-se uma pequena diferença entre os resultados e possuem uma linearidade, mostrando que a temperatura não é um fator alterado, mantendo-se sua propriedade de resistência térmica.

4.6 VICAT

Os resultados do ensaio apresentados na tabela com os valores médios abaixo:

Tabela 8 – Valores médios Vicat

	PEBD	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄
Vicat [°C]	82	92,8±0,3	92,7±0,6	92,4±0,4	92,4±0,1

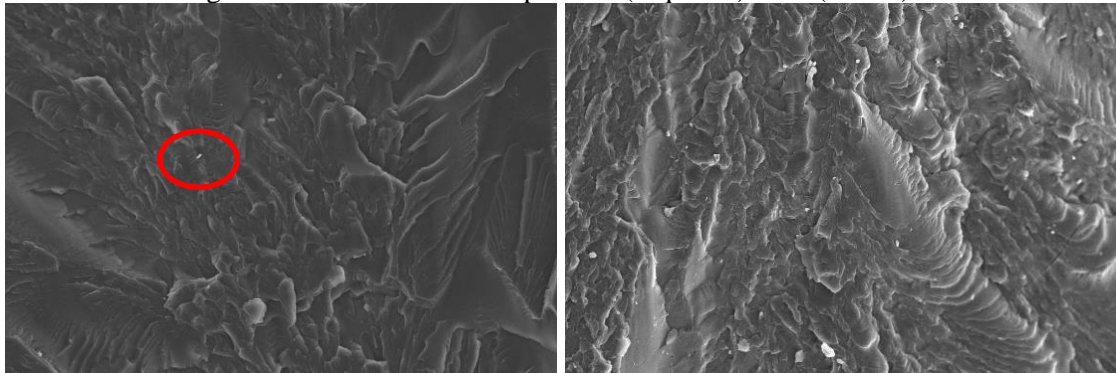
De acordo com os valores médios obtidos nos ensaios Vicat, notou-se o mesmo padrão dos ensaios de HDT: próximos e lineares e, neste caso, extremamente próximos. Tal temperatura mostra,

como comentado, que não é um fator agravante na mudança de propriedade, justamente pelo particulado utilizado para reforço ser um cerâmico que com alta temperatura de fusão.

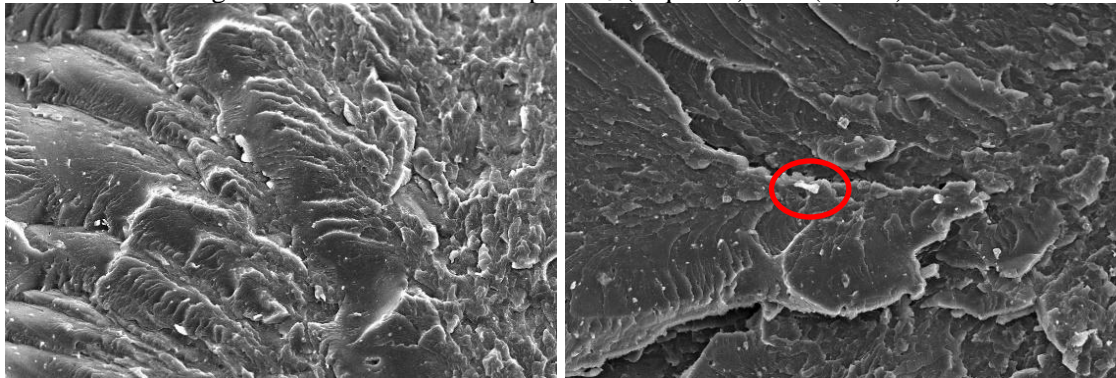
4.7 MEV

Abaixo seguem as micrografias do MEV:

Figuras 6 e 7 – Ensaio MEV para C1 (esquerda) e C2 (direita) em 100x



Figuras 8 e 9 – Ensaio MEV para C3 (esquerda) e C4 (direita) em 100x



O ensaio MEV possibilitou verificar a homogeneidade das composições. Em relação a Figura 6, é possível notar um ponto mais destacado e considerando que é uma substância pura, pode indicar uma pequena contaminação ou que a própria ruptura indica uma refração de luz diferencial. Na Figura 9 nota-se, também, um ponto branco mais destacável. Aqui nota-se a diferença entre C₃ e C₄, pois em relação à quantidade de partículas dispersas, tem-se quantidades aproximadas, o que chama atenção é que justamente em C₄ já é possível perceber a maior aglomeração de CaCO₃, evidenciando maior alteração das propriedades mecânicas.

As imagens mostram a evolução da concentração de CaCO₃ na matriz de PEBD, o que indica que as concentrações foram eficazes e realizadas de forma homogênea, já que as partículas são encontradas de forma homogênea pela foto. Claro que tal comportamento pode ter ocorrido apenas nas amostras utilizadas para o estudo do MEV, porém traz o ponto positivo de que foi bem-sucedido.

5 CONCLUSÃO

Os dados obtidos mais afetados foram os de ensaios mecânicos. Isso ocorre pelo fato do carbonato de cálcio adentrar os espaços vazios presentes no PEBD (já que possui maior quantidade de vacâncias pela sua alta quantidade de ramificações) e tornando a sua cadeia ramificada com menos vazios e menor mobilidade, mostrando justamente o comportamento do tipo de cadeia linear, que é mais rígida e resistente e menos elástica. Enquanto isso, os ensaios térmicos não se diferenciaram de uma forma que pudesse desenvolver um risco ou uma alteração nas composições.

Considerando o fato de que os testes foram realizados com corpos de prova injetados, chama-se atenção para composições acima de 7% de CaCO_3 (C_3), porque a partir da realização desses corpos de prova, a máquina injetora mostrou problemas no processamento de corpos válidos para estudo, muito saíram com bolhas ou deformados até que todos os parâmetros fossem devidamente regularizados, ocorrendo um maior descarte de matéria-prima e dificultando maior aprovação de testes.

Apesar disso, com os ajustes realizados, a maior composição testada (10% de CaCO_3) foi mais aproveitada e tratada, tendo menor ajuste e descarte. Com isso, com os valores encontrados mostra ser possível de se produzir PEBD com CaCO_3 de forma injetada, em grande escala, dependendo de sua aplicação, já que a influência do carbonato traz uma coloração esbranquiçada, alterando esteticamente o produto final. Para tais objetos mais simples (por exemplo estojos, palhetas de café, etc.), também pode ser considerado a produção de produtos extrudados, como sacos de êmese, até porque os dados do fornecedor (BRASKEM) valem tanto para corpos injetados como extrudados.

Vale indicar esse estudo e processamento pela economia no consumo de PEBD e, conseqüentemente, de custo de produção e valor final agregado ao produto, diminuindo também o impacto ambiental e sendo totalmente reciclável para o mesmo uso ou outras aplicações, já que se trata de um termoplástico e um reforçante natural.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS - ASTM D790-94, **Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials.**

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS – D256-94, **Standard Test Methods for Impact Resistance of Plastics and Electrical Insulating Materials.**

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS - ASTM D785-94, **Standard Test Method for Rockwell Hardness of Plastics and Electrical Insulating Materials.**

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS - ASTM D648-81, **Standard Test Method for Heat Distortion Temperature.**

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS - ASTM D1525-81, **Standard Test Method for Softening Point.**

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS – ASTM D4976: **Standard Specification for Polyethylene Plastics Molding and Extrusion Materials**, 2006.

ANDRADE SILVA, E. **Processamento e caracterização de compósitos de polipropileno/carbonato de cálcio (PP/CaCO₃) para possível utilização na indústria automobilística.** Mestrado em Engenharia de Materiais. Fundação Oswaldo Aranha. Centro Universitário de Volta Redonda – UniFOA Volta Redonda, 2017.

ANTUNES, M.C., **Durabilidade mecânica de Compósitos de Polipropileno com Reforço Híbrido de Fibra de Coco e Talco**, Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, 2012.

BARBOSA, L.A., DREGER, A.A., SCHNEIDER, W.E., MORISSO, F.D.P., SANTANA, R.M.C., **Polietileno de Baixa Densidade-PEBD: mercado, produção, principais propriedades e aplicações.** *Revista Espacios*, v. 38, nº 17, 2016. Acesso em abril/2021. Disponível em: <https://www.revistaespacios.com/a17v38n17/17381710.html>

BARBOSA, M. G.; **Influência do Tratamento Superficial do Talco na Degradação Oxidativa de Compostos de Polipropileno Carregados com talco e Estabilizados com Negro de Fumo**, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP, 1995.

BRASKEM. **Tecnologia do PVC**. 2ª Edição, 15, 2015. Acesso em março/2021. Disponível em: <http://www.braskem.com.br>

CALLISTER, W.D.; **Fundamentos da ciência e engenharia dos materiais: Uma abordagem integrada**. Rio de Janeiro: LTC, 2012

COLTRO, L., DANTAS, S.T., JAIME, M.A., VENÂNCIO, D.S., **Avaliação do efeito do transporte no desempenho de embalagem tipo *Stand-up Pouch* para produtos líquidos**. Campinas, 2002. Scielo. Polímeros vol.12 no.2 São Carlos-SP, 2002. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282002000200005&lng=pt&nrm=iso>. Acesso em: 16 março 2021.

COSTA, A.N.R., **Análise sistêmica de Embalagens de Polietileno no Pós-Consumo: Emissões, Energia e Emergia**. Mestrado em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos. Escola de Engenharia Mauá. São Caetano do Sul-SP, 2011.

COUTINHO, F. M. B., MELLO, I. L., MARIA, L. C. D. S. **Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações**. Polímeros Ciência e Tecnologia: 13, 1–13, 2003.

DOAK, K. W. – “**Ethylene Polymers**”. Em: Mark, H. M.; Bikales, N. M.; Overberg, C. G.; Menges, G. – “**Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**”, John-Wiley & Sons, New York, Volume 6 (1986)

DOW Chemical Company. Dow Brasil - Plásticos. Disponível em: Acesso em 25/01/2010.

FERRO, D. C. R.. **Produção e Caracterização de Embalagens à Base de Papel Pós-consumo e Componentes de Fonte Renovável**. (TCC). Engenharia Metalúrgica da Escola Politécnica. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro – RJ, 2015

GRILLO, C.C., **Reciclagem de rejeitos de polietileno de baixa densidade**. Dissertação. (Mestrado em Engenharia de Materiais). Universidade de São Paulo. Lorena, SP, 2016.

GUIA DO PLÁSTICO REFORÇADO, Associação do Plástico Reforçado - ASPLAR, São Paulo, 1989.

JESUS, B.J.S., **Desenvolvimento de compósitos de polietileno de alta densidade reforçados com carbonato de cálcio (PEAD/CaCO₃)**. Dissertação. Mestrado em Materiais. Centro Universitário de Volta Redonda. Volta Redonda, 2017.

LUCHESE, C. L. **Desenvolvimento de Embalagem Biodegradável, a Partir de Amido contendo subprodutos provenientes do processamento de alimentos**. (TESE). Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre—RS, 2018.

MANO, E. B. **Introdução a polímeros**. 2. ed. rev. e ampl. São Paulo: E. Blucher,

MASSON, T.J., **Desenvolvimento e Reciclagem do Polipropileno Modificado pela Presença de Cargas Híbridas**. Doutorado em Engenharia de Materiais. Universidade Presbiteriana Mackenzie,

São Paulo-SP, 1998.

MELO, P.M.A., **Compósitos Particulados de Polietileno de Alta Densidade e Concha de Molusco: Efeito e Teor da Granulometria**, Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Paraíba. João Pessoa -PB, 2013.

ESTRINER, F. **Design de Embalagem: Curso Básico**. Makron Books. São Paulo: ISBN: 85-346-1301-X. 2001.

MOURA, E. A. B. **Avaliação do Desempenho de Embalagens para Alimentos, quando Submetidas a Tratamento por Radiação Ionizante**. (Tese). IPEN-Instituto de Pesquisas Energéticas. São Paulo, 2006.

MUNARO, M. **Desenvolvimento de blendas de polietileno com desempenho aperfeiçoado para utilização no setor elétrico**. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais). Setor de Tecnologia- Universidade Federal do Paraná, 2007.

OLIVEIRA, A.C.F.; FERRETO, H.F.R.; LUGÃO, A.B.; **Caracterização do Polietileno de Baixa Densidade (PEBD) Processado e Modificado pela Radiação Gama**. In: **International Nuclear Atlantic Conference – INAC, 2011 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ENERGIA NUCLEAR – ABEN**, Belo Horizonte, M.G., Brazil, 2011.

PASSAIA, C. **Incorporação de reforço mineral e plastificante de fontes renováveis em filmes de polietileno reciclado**. Trabalho de Conclusão de Curso. Química Industrial. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre-RS, 2018;

PERES, R.M., **Obtenção e Caracterização de Nanocompósitos de Nylon 6,12 com Pseudoboemita e Octadecilamina**. Mestrado em Engenharia de Materiais. Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo-SP, 2010.

POLETO, M., **Compósitos termoplásticos com madeira - uma breve revisão**. Revista Interdisciplinar de Ciência Aplicada-Ricca. ISSN 2525-3824, Vol. 2, nº 4, 2017.

PEDRO, A.M.F., **Estudo comparativo de *Masterbatches* de CaCO₃ para aplicação final em filmes de HDPE**. Mestrado. Engenharia Química e Bioquímica. Universidade Nova Lisboa, Lisboa-Portugal, 2016.

SARANTÓPOULOS, C.I.G.L., OLIVEIRA, L.A., PADULA, M., COLTRO, L., ALVES, R.M.V. **Embalagens Plásticas Flexíveis**. Campinas: CETEA/ITAL, Campinas-SP, 2002.

SILVA, E.F., **Processamento e Caracterização de Compósitos de Polietileno de Alta Densidade, reforçados com Biomassa de Casaca e Torta de Pinhão Manso**. Mestrado em Materiais. Centre Universitário de Volta Redonda, Volta Redonda-RJ. 2016.

SILVA, A. L. N.; BERTOLINO, L. C.; NASSER; R. O. COSTA, L. S.; MELO, A. A.; MARQUEZINE, L. P. S.; ALVES, V. O.; SILVA, A. H. M. F. T.; NASCIMENTO, C. R. V.; **Aplicação de um planejamento fatorial para a avaliação das propriedades mecânicas, térmicas, morfológicas e de escoamento de compósitos à base de PEAD e CaCO₃**, revista Matéria, v. 18, n. 03, pp. 1382-1394, 2013.

WIEBECK, H; HARADA, J. **Plásticos de Engenharia: Tecnologia e Aplicações**. São Paulo: Artliber, 2012, 350 p.

XIANG, L., XIANG, Y., WANG, Z. G., JIN, Y. **Influence of chemical additives on the formation of super-fine calcium carbonate**. Power Technology, v. 126, n. 2, p. 129- 133, July 2002.