

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA

CAROLINA PASSAIA

INCORPORAÇÃO DE REFORÇO MINERAL E PLASTIFICANTE DE FONTES  
RENOVÁVEIS EM FILMES DE POLIETILENO RECICLADO

Porto Alegre, 2018.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA

CAROLINA PASSAIA

INCORPORAÇÃO DE REFORÇO MINERAL E PLASTIFICANTE DE FONTES  
RENOVÁVEIS EM FILMES DE POLIETILENO RECICLADO

Trabalho de conclusão de curso apresentado junto à atividade de ensino “Projeto Tecnológico” do curso de Química Industrial, como requisito parcial para a obtenção do grau de Químico Industrial.

Orientador: Profº. Drº. Douglas Gamba

Porto Alegre, 2018.

*Dedico este trabalho a todos que de alguma forma me incentivaram e contribuíram para a sua realização. Em especial dedico ao meu pai Adair J. Passaia, minha mãe Roseli E. F. Passaia e meu irmão Otávio A. Passaia por todo carinho, dedicação e apoio durante estes anos.*

## AGRADECIMENTOS

À minha família, em especial aos meus pais Adair Passaia e Roseli Passaia, e ao meu irmão Otávio A. Passaia por todo apoio que sempre me deram, pelo incentivo e por estarem presentes em todos os momentos importantes da minha vida.

Ao professor Dr. Douglas Gamba pela orientação e oportunidade de realização deste trabalho.

Ao Marcelo Gryczak pela disponibilidade, paciência e grande contribuição na realização de etapas importantes desse trabalho, o meu muito obrigada.

Ao Tomás Pilon, por ter me recebido de braços abertos na União Plast e compartilhado todo o seu conhecimento.

Aos professores Dr. Edilson Valmir Benvenuti, Dr<sup>a</sup>. Tania Maria Haas Costa, Dr<sup>a</sup>. Leliz Ticona Arenas e Dra. Eliana Weber de Menezes, por todo carinho, ensinamentos, reconhecimento e, principalmente, por toda contribuição para a minha formação acadêmica.

Aos meus colegas do Laboratório de Sólidos e Superfícies, por todo conhecimento compartilhado e disponibilidade em ajudar, pelas conversas e amizades que cultivo com muito carinho, vocês são demais! Em especial gostaria de agradecer ao Carlos Capination por ter me ensinado, com toda a paciência do mundo, a pipetar e usar uma chapinha de aquecimento e à Monique Deon por me contagiar com seu entusiasmo e amor pela ciência.

À todas as amigas que conquistei durante o curso, cada um de vocês, com sua individualidade, me tornaram uma pessoa melhor, mais humana. Sou imensamente grata pelo crescimento pessoal e profissional que vocês me proporcionaram ao longo desses 5 anos.

Às meninas com quem dividi apartamento no Harém no Haad, por toda a comilança, festerê e diversão que rolou por lá. Em especial a Taís Dilda com quem compartilhei meu quarto e minhas conquistas, obrigado por tudo!

Ào tiozão da galera, Lissandro Cantidio, por todo carinho, pelos conselhos, por me fazer sentir a futura química mais inteligente do mundo e, principalmente, por estar sempre presente na minha vida, nos melhores e piores momentos.

À Camila Brambilla, por todos os finais de semana regados a muito estudo, chimarrão e bolo de chocolate. Por ter me ensinado que tudo na vida é questão de equilíbrio, dessa forma, não posso deixar de te agradecer por todas as bebedeiras e ressacas também. Obrigada por tornar a minha vida mais bonita e colorida.

Às minhas amigas de Bento que, apesar do pouco convívio, me conhecem como ninguém, vocês são meu chão. Em especial à Márcia Carraro por ter me deixado mais doidinha e à Gabriela Anderle por todas as conversar e por estar aqui em todos os momentos da minha vida.

“Por um mundo onde sejamos socialmente iguais, humanamente diferentes e totalmente  
livres”.

(Rosa Luxemburgo)

## RESUMO

Os polímeros são materiais amplamente utilizados em aplicações domésticas e industriais devido às suas propriedades únicas, apesar de gerar indesejado resíduo não biodegradável. O crescimento cada vez maior de resíduos plásticos introduziu a necessidade de gerenciamento de recursos renováveis por meio da reciclagem dos mesmos. Neste trabalho estudou-se o efeito da adição de carga mineral, nano-sílica e plastificante durante o processo de reciclagem, quanto às propriedades térmicas e mecânicas. Foram realizados ensaios em cinco compósitos: polietileno (PE) com  $\text{CaCO}_3$  (10%, 20% e 30%);  $\text{CaCO}_3$  (20%) e nanosílica; e  $\text{CaCO}_3$  (20%) mais nanosílica e plastificante. Estes foram caracterizados através de análises térmicas, bem como das propriedades mecânicas de filmes destes compósitos. Os resultados dos ensaios mecânicos realizados mostraram que a amostra contendo 10% de  $\text{CaCO}_3$  apresentou um aumento na deformação máxima em relação ao PE reciclado e, para os compósitos com 20% e 30% de carga observou-se uma diminuição da deformação do material. As amostras contendo sílica e sílica com plastificante exibiram propriedades mecânicas superiores quando comparadas à amostra que contém apenas  $\text{CaCO}_3$ . Tanto a incorporação da carga mineral como a de nano- $\text{SiO}_2$  e do plastificante não afetaram de forma expressiva as características térmicas do PE reciclado. A adição de 20% carbonato de cálcio ao processo de reciclagem diminuiu em 11,3% o custo para reciclar PE proveniente de resíduos industriais e 6,5% para resíduos domésticos, o equivalente a R\$ 8.325,00 e R\$ 4.375,00, respectivamente, a cada 25 toneladas de resíduo reciclado.

**Palavras-chave:** Polietileno. Reciclagem. Carbonato de Cálcio. Nano-sílica. Plastificante de fonte renovável.

## ABSTRACT

Polymers are vastly used materials in domestic and industrial applications due to its unique properties, despite its undesirable non-biodegradable residues. The increasing rate of plastic waste has introduced the need for renewable resources management through recycling. This work evaluated how the addition of mineral filler, nanosilica and plasticizer affects the mechanical and thermic properties of the materials. Five different compounds were tested: polyethylene (PE) composites with CaCO<sub>3</sub> (10, 20 and 30%); CaCO<sub>3</sub> (20%) and nanosilica; and CaCO<sub>3</sub> (20%) with silica and a plasticizer made from renewable resources. The properties of these composites were studied by thermal and mechanical analyses. Tensile tests showed that the sample with 10% CaCO<sub>3</sub> exhibited an increasing in the maximum deformation when compared to the recycled PE. It was noticed a decrease on material deformation for the compounds containing 20% and 30% CaCO<sub>3</sub> mineral filler. The samples containing nanosilica and the nanosilica with plasticizer presented superior mechanical properties when compared to the samples containing only CaCO<sub>3</sub>. The addition of fillers and the plasticizer didn't affect the thermal properties of composites. The addition of 20% calcium carbonate to the recycling process decreased the recycling cost in 11.3 % for the industrial PE residues and 6.5% for the PE from domestic residues, which represents about US\$ 2,100.00 and US\$ 1,100.00 dollars, respectively, for each 25 tons of recycle residue loading.

**Key-words:** Polyethylene. Recycling. Calcium carbonate. Nano-silica. Renewable source plasticizer.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Tipos de ramificação do PEBD e PEAD. ....	14
Figura 2 – Estrutura do plastificante 2,5-furanodicarboxilato de didodecila (FDLau) utilizado neste trabalho. ....	23
Figura 3 – Resistência a tração das amostras de PE sem carga e com 10%, 20% e 30% de reforço. ....	25
Figura 4 - Curvas de a) módulo de elasticidade e b) tensão no escoamento em função da variação de teor de carbonato de cálcio no PE. ....	26
Figura 5 - Curvas de DSC para o PE puro e os compósitos com 10, 20 e 30% de CaCO <sub>3</sub> a) os picos endotérmicos associados à $T_m$ ; b) Os picos exotérmicos associados à $T_c$ . ....	27
Figura 6 - Resistência a tração das amostras PE <sub>proc</sub> , 20% de CaCO <sub>3</sub> (20% CC), nanosílica (20% CCSi) e plastificante (20% CCSiP). ....	28
Figura 7 - Curvas de a) módulo de elasticidade e b) tensão no escoamento para os compósitos 20% CC, 20% CCSi, 20% CCSiP. ....	29
Figura 8 - Curvas de DSC para o PE puro e os compósitos 20% CC, 20% CCSi, 20% CCSiP a) os picos endotérmicos associados à $T_m$ ; b) Os picos exotérmicos associados à $T_c$ .....	30
Figura 9 – Análise termogravimétrica dos compósitos obtidos e do PE puro. ....	31
Figura 10 – Termograma da amostra 20 % CCSiP com sua derivada. ....	32

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Formulação das diferentes composições. ....	22
Tabela 2 - Valores de temperatura de cristalização e fusão do PE e compósitos contendo PE e 10, 20 e 30% de carga, obtidos através da técnica de DSC. ....	27
Tabela 3 - Valores de temperatura de cristalização e fusão do PE e compósitos 20% CC, 20% CCSi, 20% CCSiP , obtidos através da técnica de DSC. ....	30
Tabela 4 - Resultado das porcentagens de perda de massa obtidos a partir da análise termogravimétrica. ....	31
Tabela 5 – Relação de custos do processo de reciclagem e da matéria-prima. ....	33
Tabela 6 – Relação de custos para o reprocessamento de 1 tonelada de sacolas plásticas e de sacolas plásticas com adição de carga mineral. ....	34
Tabela 7 – Comparativo dos custos para processar sacolas plásticas pós-consumos e indústrias com e sem a adição de carga mineral e a economia gerada. ....	34
Tabela 8 – Relação de custos para o reprocessamento de 1 tonelada de sacolas plásticas e de sacolas plásticas com adição de carga mineral e nano-sílica. ....	35

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>APRESENTAÇÃO .....</b>	<b>11</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>12</b>
2.1	POLÍMEROS .....	12
2.2	RECICLAGEM .....	13
2.3	POLIETILENO .....	14
2.4	COMPÓSITOS POLIMÉRICOS .....	15
<b>2.4.1</b>	<b>Carbonato de Cálcio (CaCO<sub>3</sub>).....</b>	<b>16</b>
<b>2.4.2</b>	<b>Nanosílica .....</b>	<b>17</b>
<b>2.4.3</b>	<b>Plastificantes .....</b>	<b>18</b>
2.5	PREPARAÇÃO DOS COMPÓSITOS .....	18
<b>3</b>	<b>OBJETIVO .....</b>	<b>20</b>
3.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	20
<b>4</b>	<b>PROPOSTA TECNOLÓGICA .....</b>	<b>21</b>
<b>5</b>	<b>METODOLOGIA.....</b>	<b>22</b>
5.1	MATERIAIS UTILIZADOS .....	22
5.2	OBTENÇÃO DOS COMPÓSITOS .....	22
5.3	CARACTERIZAÇÃO.....	23
<b>5.3.1</b>	<b>ENSAIOS MECÂNICOS.....</b>	<b>23</b>
<b>5.3.2</b>	<b>ANÁLISES TÉRMICAS.....</b>	<b>23</b>
5.3.2.1	Calorimetria diferencial exploratória (DSC) .....	23
5.3.2.2	Análise termogravimétrica (TGA).....	24
5.3.2.3	Análise estatística .....	24
<b>6</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>25</b>
6.1	INFLUÊNCIA DO CARBONATO DE CÁLCIO .....	25
6.2	INFLUÊNCIA DA NANOCARGA E DO PLASTIFICANTE .....	28
6.3	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA).....	31
<b>7</b>	<b>RELAÇÃO DE CUSTOS.....</b>	<b>33</b>
<b>8</b>	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>36</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>37</b>

## 1 APRESENTAÇÃO

A expansão da capacidade de produção industrial observada nas últimas décadas tende a aumentar de forma constante a geração de materiais residuais, tornando indispensável alternativas que busquem se não a destinação correta a agregação de valor aos resíduos gerados.

A indústria polimérica vem desenvolvendo produtos indispensáveis nas atividades cotidianas uma vez que estes materiais podem ser utilizados em quase todas as áreas das atividades humanas, principalmente nas indústrias da transformação, automobilísticas, de embalagens, de revestimentos, de vestuário, agricultura e utilidades domésticas.

Por outro lado, apesar dos benefícios mencionados, os polímeros provenientes de recursos fósseis podem demorar séculos para se degradar quando não aditivados, ocupando grande parte do volume dos aterros sanitários, interferindo de forma negativa nos processos de compostagem e de estabilização biológica. Portanto, impulsionado pelo atual e cada vez mais crescente senso de preservação e recuperação do meio ambiente, a reciclagem de materiais poliméricos já é de grande interesse acadêmico e visto pela maior parte da sociedade como uma ação relevante e necessária para a manutenção dos recursos naturais.

Historicamente, a inserção e crescimento das sacolas plásticas no mercado teve início na década de 70. Tornaram-se rapidamente muito populares através da sua distribuição nos supermercados e lojas, sendo posteriormente utilizadas no acondicionamento dos resíduos domésticos. O polímero mais empregado na fabricação de sacolas plásticas, é o polietileno, tanto o de alta densidade (PEAD) como, principalmente, o de baixa densidade (PEBD).

O interesse no reaproveitamento das sacolas plásticas tem levado ao desenvolvimento de novos materiais a partir de várias técnicas de reciclagem, como por exemplo, a obtenção de compósitos. As cargas minerais têm sido cada vez mais utilizadas como reforço para termoplásticos, devido ao baixo custo da matéria-prima e boas propriedades mecânicas conferidas ao compósito.

Diante disto, neste trabalho foi realizada a reciclagem mecânica de sacolas plásticas de polietileno. Para isso, foram incorporadas à matriz polimérica cargas inorgânicas como o carbonato de cálcio, a fim de diminuição do custo final do material, bem como uma nano-sílica e um plastificante, no intuito de melhorar as propriedades dos compósitos obtidos e torná-los competitivos em relação aos materiais virgens.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 POLÍMEROS

A indústria de polímeros está em constante crescimento devido ao surgimento de novas tecnologias que atendem demandas de produção cada vez maiores. Desde as últimas décadas, os materiais poliméricos são essenciais no cotidiano do ser humano, sendo possível medir o progresso de um país por meio da produção desses materiais (CANDIAN, 2007). De acordo com estimativas da Associação Brasileira da indústria do plástico (ABIPLAST), o setor fechou 2016 com faturamento de R\$ 55,3 bilhões.

Por definição, os polímeros são compostos químicos de pesos moleculares elevados, constituídos por macromoléculas cujas cadeias são formadas por muitas unidades de repetição (monômeros), fundamentando a origem grega da palavra polímero, sendo *poli* (muitos) e *mero* (unidade de repetição) (AKCELRUD, 2007). Durante o seu processamento, os polímeros apresentam diferentes desempenhos mecânicos à temperaturas elevadas, sendo classificados como polímeros termoplásticos ou polímeros termorrígidos (CALLISTER, 2007). Os polímeros classificados como termorrígidos possuem estrutura tridimensional reticulada, com ligações cruzadas, o que os torna insolúveis e infusíveis, dificultando ou até mesmo impossibilitando a sua reciclagem. Já os polímeros termoplásticos possuem estrutura linear ou ramificada e quando sujeitos a um aumento de temperatura tornam-se maleáveis e fluídos. Esta alteração é uma transformação física reversível, que pode ser repetida, tornando-os recicláveis. (CANEVAROLO, 2002).

Segundo Callister (2007), em um nível molecular, à medida que a temperatura do polímero termoplástico é elevada, forças secundárias de ligação são diminuídas (pelo aumento do movimento molecular), de modo que o movimento relativo de cadeias adjacentes é facilitado quando uma tensão é aplicada. Exemplos de polímeros termoplásticos comuns incluem polietileno (PE), poliestireno (PS), poli(tereftalato de etileno) (PET) e poli(cloreto de vinila) (PVC).

Ao referir-se a polímeros e sua composição é preciso reconhecer que a sua degradabilidade é um enorme problema ambiental, visto que, após o descarte, podem demorar em média 100 anos para se decomporem totalmente (ROSA, 2001). Dessa forma, a

reciclagem de materiais poliméricos é uma alternativa viável para minimizar o impacto ambiental causado por estes materiais.

## 2.2 RECICLAGEM

A reciclagem vem se tornando cada vez mais importante, pois além dos interesses ambientais e econômicos, começam a surgir legislações cada vez mais rígidas no sentido de minimizar e/ou disciplinar o descarte dos resíduos sólidos (SPINACÉ, 2005).

Existem várias formas de recuperar o material polimérico presente no resíduo domiciliar e industrial. Esta transformação envolve ciclos e depende de atividades humanas distintas, envolvendo diversos tipos de agentes, sendo eles o cidadão - que deve descartar o resíduo de forma correta; os catadores, o poder público - que tem o dever de fazer a coleta correta deste resíduo, as indústrias de transformação, entre outros (FORLIN, 2002). Algumas das etapas deste ciclo podem ser destacadas: o surgimento do resíduo, seu descarte seletivo correto e, posteriormente, a coleta seletiva, onde realiza-se a triagem do resíduo e seu armazenamento. Em seguida, ocorre a transformação deste resíduo em material reciclado (reciclagem), o qual é convertido em um produto de interesse social (industrialização). O material obtido é comercializado e reutilizado, gerando assim, um novo resíduo e dando início a um novo ciclo. (ZANIN, 2015)

A Sociedade Americana de Ensaio de Materiais (ASTM) equiparou a divisão dos tipos de reciclagem de plásticos, de modo a uniformizar conceitos. Esta divisão compreende que a reciclagem primária se refere à matéria-prima de fonte confiável e limpa, como nos resíduos industriais em que o produto reciclado tem propriedades semelhantes à resina virgem. Quando a matéria-prima é de resíduos sólidos urbanos ou, eventualmente, de resíduo industrial e o processo é baseado em seleção, moagem, lavagem, secagem e reprocessamento, a reciclagem é classificada como secundária e o produto final se torna inferior à resina virgem. Na reciclagem terciária ocorre uma transformação química do material, promovendo uma decomposição controlada em que os produtos poderão ser submetidos a novos processos de polimerização, como oligômeros, monômeros e substâncias de baixa massa molar. Ou ainda, é possível realizar a sua incineração quando o processo de reciclagem visa aproveitar o conteúdo energético do resíduo. Quando o resíduo é exposto ao calor fornecendo energia e emitindo gases, denomina-se de reciclagem quaternária.

Tanto a reciclagem primária quanto a secundária são conhecidas como reciclagem mecânica ou física, que consistem no reprocessamento dos polímeros para a obtenção de

compósitos. A reciclagem mecânica é a mais utilizada no Brasil devido ao pequeno investimento para instalação de uma planta de reciclagem, bem como o grande volume de polímero pós-consumo e um custo reduzido de mão-de-obra. Além disso, ela contribui para a diminuição ou retirada da população que trabalha nos aterros sanitários. No restante do mundo, utilizam-se reciclagens química e energética, com maior frequência (CANDIAN, 2007).

### 2.3 POLIETILENO

O polietileno é um exemplo de polímero termoplástico largamente utilizado devido as suas características estruturais e suas propriedades. Dentre elas, destaca-se a sua versatilidade podendo ser translúcido ou quase transparente, rígido ou flexível, natural ou pigmentado. Em condições normais, os polímeros etilênicos não são tóxicos, podendo inclusive ser usados em contato com produtos alimentícios e farmacêuticos (COUTINHO 2003).

Dependendo das condições reacionais e do sistema catalítico empregado na polimerização, diferentes tipos de polietileno podem ser produzidos com diferentes graus de ramificações presentes na estrutura (Figura 1), interferindo em suas propriedades mecânicas e químicas. O polietileno de alta densidade (PEAD) tem pouca ramificação, conferindo-lhe forças intermoleculares e resistência à tração mais fortes do que o polietileno de baixa densidade (PEBD) (KUMAR, 2011).

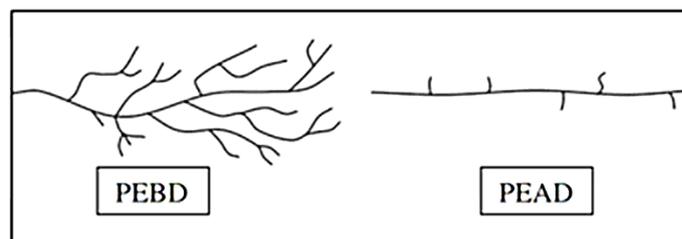


Figura 1. Tipos de ramificação do PEBD e PEAD.

O polietileno de alta densidade (PEAD) apresenta boas propriedades de resistência à tração e ductilidade à temperatura ambiente, entretanto sob condições severas de alta pressão, baixa temperatura e altas velocidades de deformação, torna-se quebradiço (GUIMARÃES, 2002). Segundo Souza e colaboradores (2014), devido a sua resistência mecânica e à corrosão, o PEAD é utilizado em sistemas para contenção de líquidos, filmes aplicados para sacolas de sustentação de carga e engradados, entre outras aplicações. Já a estrutura molecular da resina do polietileno de baixa densidade (PEBD) contém concentrações expressivas de ramificações, tornando-o menos cristalino e, conseqüentemente, mais flexível quando comparado com o PEAD. Estas propriedades o tornam adequado para a produção de filmes tubulares, aplicado principalmente na produção de embalagens.

Spinacé (2005) e colaboradores fizeram um levantamento dos principais polímeros encontrados nos resíduos sólidos urbanos, os quais são o polietileno de alta e baixa densidade (PEAD e PEBD), o PET, o PVC e o PP.

No Brasil são produzidos cerca de 3 milhões de toneladas de plástico, dos quais cerca de 210 mil toneladas são utilizadas como matéria-prima para produção de sacos plásticos. Este volume representa cerca de 10% do lixo gerado no país e estima-se que cada brasileiro utilize 19 quilos de sacolas por ano. Quando abandonados em aterros, esses sacos plásticos impedem a passagem da água retardando a decomposição dos materiais biodegradáveis e dificultando a compactação dos detritos (OLIVEIRA, 2012).

## 2.4 COMPÓSITOS POLIMÉRICOS

Segundo Fonseca (2005), os materiais compósitos podem ser definidos como uma mistura não solúvel de dois ou mais constituintes. Geralmente, um compósito é formado por uma fase contínua, a matriz, e por uma fase dispersa, o reforço. Portanto, na ciência dos materiais chama-se de carga ou reforço todo componente que quando é adicionado ao polímero (matriz), modifica uma ou mais propriedades do polímero puro, dando origem a um compósito (FACTORI, 2009).

As cargas são definidas como materiais que são adicionados a uma formulação de polímero para reduzir o custo do composto ou melhorar suas propriedades. De modo geral, diversas características de carga mineral influenciam nas propriedades do compósito, porém, as mais importantes são o formato e o tamanho das partículas. (MÓCZÓ, 2016). Os reforços mais usados na indústria incorporados na matriz polimérica são cinzas, mica, talco, carbonato

de cálcio, sulfato de cálcio, hidróxido de cálcio, grafite, negro de fumo, entre outros (IDOWU, 2011).

Os compósitos baseados em poliolefinas e cargas minerais têm sido extensivamente estudados, com destaque para aqueles baseados em polietileno e cargas inorgânicas (TEIXEIRA *et al*, 2006). O uso em larga escala desses minerais está associado a facilidade de ser encontrado e sua abundância na natureza, apresentando baixos custos de extração e disponibilidade no mercado a preços relativamente baixos.

### 2.4.1 Carbonato de Cálcio (CaCO<sub>3</sub>)

O carbonato de cálcio é um composto inorgânico com fórmula CaCO<sub>3</sub> obtido naturalmente 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 (OLIVEIRA, 2009)

Devido a abundância e o baixo custo, o CaCO<sub>3</sub> é um dos minerais utilizados em maior volume na indústria de polímeros. Além disso, pode ser encontrado em diferentes formatos e tamanho (macro, micro e nano) de partículas (RABEH, 2010).

Em seu trabalho, Teixeira (2015) investigou as propriedades térmicas, reológicas, morfológicas e mecânicas de compósitos de polietileno de alta densidade (PEAD) com a incorporação de diferentes teores de CaCO<sub>3</sub> (variando de 0 a 15% em peso) com diferentes diâmetros de partícula (2,5 e 4 µm). Os resultados mostraram que a adição da carga provocou uma diminuição nas propriedades de resistência ao impacto, tensão na ruptura e tensão de escoamento em relação ao PEAD puro. Observou-se também um aumento consequente no módulo de elasticidade, indicando um aumento na rigidez do compósito. Segundo Teixeira (2005), à medida que o CaCO<sub>3</sub> foi adicionado, verificou-se uma tendência a aumentar a tenacidade e a viscosidade dos compósitos, devido as partículas de CaCO<sub>3</sub> tenderam a se aglomerar, especialmente as partículas de menor tamanho.

Atikler e colaboradores (2006), estudaram as propriedades mecânicas e morfológicas de compósitos constituídos de polietileno reciclado de alta densidade (PEAD) preenchido com carbonato de cálcio e cinzas. Com o intuito de melhorar a compatibilidade da matriz com as cinzas, a superfície da mesma das foi tratada com 3-aminopropiltriétoxissilano. Os autores verificaram que os compósitos de PEAD preenchidos com cinzas têm propriedades mecânicas comparáveis aos compósitos com carbonato de cálcio. Analisou-se também o impacto nas propriedades mecânicas dos compósitos com cinzas modificadas superficialmente, indicando

melhorias significativas nas propriedades mecânicas destes compósitos, evidenciando uma melhor adesão interfacial via tratamento de superfície.

### 2.4.2 Nanosílica

Os nanocompósitos são materiais híbridos em que pelo menos um dos componentes tem dimensões nanométricas. Tal como acontece nos compósitos tradicionais, um dos componentes serve de matriz, na qual as partículas do segundo material se encontram dispersas. Devido às cargas possuírem dimensões nanométricas, sua área de superfície é elevada, o que pode promover uma melhor dispersão na matriz polimérica e por isso uma melhoria das propriedades físicas do compósito que dependem da homogeneidade do material. A adição de nanocargas a matriz polimérica permite, ainda, encontrar uma melhor relação de custo-benefício para o material fabricado, pois em razão do baixo volume de carga usado é possível obter um material com elevado nível de desempenho como resultado da sinergia entre os componentes (ESTEVEES, 2004).

As nanopartículas de sílica ganham destaque quando aplicadas como cargas ou reforços em materiais poliméricos devido a capacidade de obter uma dispersão de carga homogênea. Nos processos de mistura por fusão, as moléculas de polímero ganham maior mobilidade através da energia térmica e são misturadas mecanicamente com as cargas (RAHMAN, 2012). Visto isso, Ziegmann *et. al* (2014), Ruan *et. al* (2006) utilizaram sílica nanoparticulada para alterar propriedades mecânicas, térmicas e reológicas em compósitos de matriz polimérica. Os compósitos obtidos nesses trabalhos se destacam pela forte interação entre a nano-sílica e a matriz. Ruan (2006), revestiu partículas de sílica de tamanho nanométrico com poli(metacrilato de glicidila) (PGMA) por polimerização de radical livre em solução e, posteriormente, estas nanopartículas de sílica foram fundidas com polipropileno (PP), resultando em um compósito com maior resistência à tração e ao impacto com baixo teor de carga. Já Ziegmann (2014), injetou nanopartículas de sílica tanto na superfície como entre os feixes de fibras de sisal, de maneira uniforme. O material obtido mostrou uma redução significativa na absorção de umidade em 50% do valor inicial.

Em outro estudo, Fernandes e colaboradores (2017) reportaram a influência de nanopartículas de sílica na compatibilidade entre fibras de sisal e polietileno de alta densidade, utilizados na preparação de compósitos. Para tanto, as fibras de sisal foram tratadas quimicamente e recobertas com nanopartículas de sílica e, posteriormente, compósitos foram elaborados com diferentes quantidades de fibras. Neste estudo, foi

observado que as propriedades térmicas do polietileno não são afetadas pela presença das fibras e nanopartículas. Os diferentes tratamentos químicos e a presença de sílica nas fibras de sisal resultaram em propriedades mecânicas melhoradas e foram preponderantes para a diminuição da absorção de água nos compósitos, comparados ao polietileno.

Nanopartículas de  $\text{SiO}_2$  também podem ser utilizadas junto com outras cargas inorgânicas para modificar alguma propriedade de polímeros. Deste modo, Jaramillo e colaboradores, (2013) estudaram compósitos de polietileno de baixa densidade (PEBD) com nanocargas de  $\text{CaCO}_3$  e  $\text{SiO}_2$  entre 2 e 5% em peso, utilizando anidrido maleico como agente compatibilizante. A adição dos reforços à matriz polimérica resultou em um aumento da viscosidade, do módulo de elasticidade e da resistência à tração. Além disso, não houve variações significativas nas temperaturas de processamento e na cristalinidade do material.

### 2.4.3 Plastificantes

Dentre as classes de aditivos utilizadas na indústria de polímeros, os plastificantes são os mais utilizados e, durante a última década, a produção mundial de plastificantes foi em torno de 6,4 milhões de toneladas por ano (BOCQUÉ, 2016). Dentre os plastificantes mais utilizados podem ser destacados os ftalatos, adipatos, azelatos, triésteres, poliésteres e fosfatos (RAHMAN, 2004).

Os plastificantes são compósitos de baixa massa molar que são adicionados aos polímeros que possuem uma característica frágil e quebradiça, com o intuito de modificar suas propriedades térmicas e mecânicas. Eles atuam entre as cadeias do polímero da fase amorfa de modo a diminuir as interações polímero-polímero e aumentar o volume livre entre essas cadeias. O aumento do volume livre entre as cadeias facilita a mobilidade das macromoléculas e, portanto, aumenta a flexibilidade do polímero (SANTOS, 2016).

## 2.5 PREPARAÇÃO DOS COMPÓSITOS

Vários processos de transformação de termoplásticos têm sido usados na produção de compósitos poliméricos. Em se tratando de compósitos de matriz polimérica termoplástica, como neste caso, os processos no estado fundido utilizados são: injeção (na confecção de utensílios plásticos em geral, como bacias, tampas, caixas, pára-choques e calotas); extrusão (principalmente na obtenção de filmes de PEBD, para uso como saco plástico, ou tubos de PVC); sopro (na confecção de peças ocas, como bolsas, frascos ou garrafas); rotomoldagem

(na produção de caixas d'água e tanques) e termoformagem (na produção de embalagens rígidas) (ABDI, 2008)

O processamento preliminar do material em câmara de mistura acoplada a um reômetro de torque é capaz de fornecer um indicativo das condições iniciais a serem utilizadas no processo de extrusão, o que permite a sua otimização. Além disso, trata-se de um método vantajoso, uma vez que fornece respostas imediatas com volume menor de amostra quando comparado com o processamento em extrusora (ANDRADE, 2004).

### 3 OBJETIVO

O objetivo geral deste trabalho tecnológico foi o desenvolvimento de um material compósito a partir adição de carga mineral no processo de reciclagem de sacolas plásticas de PE.

#### 3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Este trabalho teve como objetivos específicos:

- Investigar a quantidade de carbonato de cálcio adequada a ser adicionada ao polímero durante o processamento do material reciclado;
- Estudar o efeito da adição de uma nanocarga de sílica nas propriedades do material;
- Investigar o efeito da adição de um plastificante ao compósito que apresentar as melhores propriedades;
- Caracterizar os compósitos obtidos com relação às suas propriedades de processabilidade, mecânicas e térmicas.

## 4 PROPOSTA TECNOLÓGICA

Desde o fim da Segunda Guerra Mundial, a síntese de novos materiais foi revolucionada pelo surgimento dos polímeros sintéticos. Os materiais poliméricos obtiveram destaque no mercado através da substituição de outros insumos, como papel, madeira e metais, e, desta forma, atendem as demandas em tudo, desde os setores de vestuário e automotivo até a fabricação de equipamentos médicos e eletrônicos (CALLISTER, 2007).

Concomitante ao uso, a geração mundial de resíduos sólidos plásticos aumenta diariamente e, devido a exigências ecológicas e ambientais, a partir do século 21, a reciclagem de plástico tem atraído mais e mais atenção com o intuito de reduzir a quantidade de resíduos enviados para aterros sanitários, bem como a extração de matéria-prima (ATIKLER, 2006). Segundo o Sindicato Nacional das Empresas de Limpeza Urbana (SELURB), em 2016, o Brasil produziu mais de 78,3 milhões de toneladas de resíduos, sendo que 10,5 milhões de toneladas são de plásticos.

As poliolefinas, principalmente polietileno, são os materiais plásticos encontrados em maior quantidade nos resíduos urbanos. O grande interesse no reaproveitamento desses polímeros tem levado ao desenvolvimento de várias técnicas de reciclagem, dando origem a materiais reciclados com diversas aplicações práticas, como seu emprego para a obtenção de compósitos (DINTCHEVA, 1997). De acordo com a DataMarck, em 2014, a indústria brasileira de embalagem atingiu US\$35 bilhões (10,8 milhões de toneladas), o equivalente a 1,5% do PIB.

Diferentes cargas são introduzidas em matrizes poliméricas diminuindo o custo do produto obtido e aperfeiçoando suas propriedades mecânicas. O problema mais importante encontrado nos compósitos poliméricos de poliolefinas é a incompatibilidade entre cargas hidrofílicas e a matriz polimérica hidrofóbica. Além disso, o tamanho das partículas de cargas minerais é um fator essencial para os recicladores plásticos, não apenas para a melhoria das propriedades mecânicas, mas também para permitir que a usina de reciclagem funcione economicamente (NGOTHAI, 2009).

Tendo em vistas estas considerações, o objetivo deste trabalho foi investigar a viabilidade tecnológica e econômica de se confeccionar compósitos com matriz de polietileno reciclado, reforçada com carbonato de cálcio, nanopartículas de sílica e com a adição de um plastificante.

## 5 METODOLOGIA

### 5.1 MATERIAIS UTILIZADOS

Os materiais utilizados para a síntese dos compósitos foram:  $\text{CaCO}_3$  fornecido pela empresa Synth, o  $\text{CaO}$  pela empresa Dinâmica e a nanosílica (Aerosil 200) pela empresa Degussa Brasil. O plastificante utilizado foi sintetizado e gentilmente cedido pela doutoranda Talita dos Santos (SANTOS, 2016) durante o seu mestrado. As sacolas plásticas de PE foram obtidas de fontes comerciais. Todos os materiais foram utilizados como recebidos.

### 5.2 OBTENÇÃO DOS COMPÓSITOS

Para a obtenção dos diferentes compósitos reciclados utilizou-se um misturador dinâmico Thermo Scientific Haake Rheomix, a uma temperatura de  $160\text{ }^\circ\text{C}$ , com rotação de 50 rpm. Inicialmente, sacolas plásticas foram introduzidas ao equipamento e, após a fusão do polímero (cerca de 2 minutos), incorporou-se ao sistema os aditivos utilizados, em diferentes porcentagens, conforme especificado na Tabela 1. Os termoplásticos recuperados contêm frequentemente quantidades significativas de água, dessa forma foi adicionado 1% de óxido de cálcio ( $\text{CaO}$ ) como dessecante em todos os compósitos (MURPHY, 2001). Para todas as amostras preparadas a massa total dos componentes foi 48 g.

Tabela 1 – Formulação das diferentes composições.

Amostra	$\text{CaCO}_3$ (%)	nano- $\text{SiO}_2$ (%)	Plastificante (%)
$\text{PE}_{\text{proc}}$	0	0	0
10% CC	10	0	0
20% CC	20	0	0
30% CC	30	0	0
20% CCSi	20	2	0
20% CCSiP	20	2	5

Após 10 minutos de mistura, atingiu-se o torque de estabilização, o que é um indicativo que os aditivos estão homogeneamente distribuídos na matriz.

Após a retirada do compósito do misturador foram preparados filmes de cada uma das formulações através da sua moldagem por compressão em uma prensa hidráulica com

aquecimento, modelo SL11, Solab. Para isso, se utilizou 5 gramas de material, os quais foram inicialmente aquecidos a 150 °C, sem pressão, por 2 minutos para evitar a formação de bolhas e em seguida utilizou-se 5000 psi de pressão, mantendo a esta mesma temperatura durante 3 min. O filme obtido foi retirado da prensa e resfriado à temperatura ambiente.

O plastificante FDLau utilizado neste trabalho foi desenvolvido pela Talita Portes dos Santos e obtido a partir da reação do ácido 2,5-furanodicarboxílico (FDCA) e do dodecanol na proporção molar de 1:3, em excesso em relação ao FDCA. A sua estrutura está representada na Figura 2.

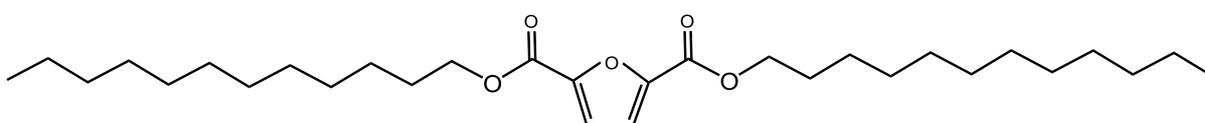


Figura 2 – Estrutura do plastificante 2,5-furanodicarboxilato de didodecila (FDLau) utilizado neste trabalho.

### 5.3 CARACTERIZAÇÃO

#### 5.3.1 ENSAIOS MECÂNICOS

Os compósitos foram caracterizados por sua resistência à tração na ruptura quando submetidos a uma força constante em uma máquina de ensaios universal, modelo DL-10000 (Fabricante *EMIC, Equipamentos e sistemas de ensaio LTDA*). Para isso, 5 filmes retangulares destes compósitos (8 cm de comprimento, 1 cm largura e com espessura média de 0,42 mm) foram submetidos a uma deformação constante de 50 mm.min<sup>-1</sup>, utilizando uma célula de carga de 500 N, até o rompimento da amostra. As condições de análise empregadas obedeceram a norma ASTM-D882, específica para análise de filmes plásticos.

#### 5.3.2 ANÁLISES TÉRMICAS

##### 5.3.2.1 Calorimetria diferencial exploratória (DSC)

O efeito da adição de cargas minerais sobre as temperaturas de fusão ( $T_m$ ) e de cristalização ( $T_c$ ) do polietileno reciclado foram investigadas por DSC. Assim, de 7 a 9 mg de cada compósito foram colocados em porta-amostras de alumínio e submetidas à seguinte

programação de temperatura: aquecimento de 20 a 180 °C a uma taxa de 20 °C.min<sup>-1</sup>, seguido do resfriamento até 20 °C sob a mesma taxa de resfriamento (primeiro ciclo); em seguida, a amostra foi novamente aquecida de 20 a 180 °C a uma taxa de 20 °C.min<sup>-1</sup>, seguido de novo resfriamento até 20 °C sob a mesma taxa. A realização do primeiro ciclo tem por finalidade apagar a história térmica do material, enquanto que do segundo ciclo foram retirados os valores das temperaturas de fusão e de cristalização com o auxílio do programa *Universal Analysis*. Todos estes ensaios foram realizados em um calorímetro diferencial de varredura, modelo DSC Q20 (*TA Instruments*).

#### 5.3.2.2 Análise termogravimétrica (TGA)

O percentual de carga adicionada ao polímero foi determinado através de análises termogravimétricas. Cerca de 8-12 mg de amostra de cada compósito preparado, além de uma amostra de PE puro, foram submetidas a esta análise. Cada amostra foi colocada em um porta-amostras de platina e submetidas a um aquecimento de 30 a 800 °C sob uma taxa de aquecimento de 20 °C.min<sup>-1</sup> sob atmosfera inerte. Estes ensaios foram realizados em um analisador termogravimétrico, modelo Q50 (*TA Instruments*) e os resultados foram expressos na forma de gráficos de perda de massa *versus* temperatura.

#### 5.3.2.3 Análise estatística

Os resultados para os ensaios de tração foram representados através de médias e desvio padrão das análises, as quais foram avaliadas por ANOVA (One Way) e como pós-teste foi utilizado o teste de Tukey. Para critérios de decisão foi utilizado o nível de significância de 5% ( $p < 0,05$ ). Os resultados foram gerados pelo programa PAST

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 6.1 INFLUÊNCIA DO CARBONATO DE CÁLCIO

Os efeitos da adição de carbonato de cálcio sobre as propriedades mecânicas e térmicas do polietileno foram investigadas. Porém, neste trabalho não foi considerado o tamanho de partícula do  $\text{CaCO}_3$  utilizado, uma vez que o objetivo foi preparar um compósito com o menor custo possível.

Inicialmente, ensaios de tração dos compósitos de polietileno reciclado produzidos foram conduzidos com o intuito de determinar como as propriedades mecânicas foram influenciadas pela presença de carbonato de cálcio.

Na Figura 3 estão apresentados as médias dos resultados obtidos de resistência à tração para o PE reciclado puro ( $\text{PE}_{\text{proc}}$ ) e para os compósitos com 10, 20 e 30% de carga.

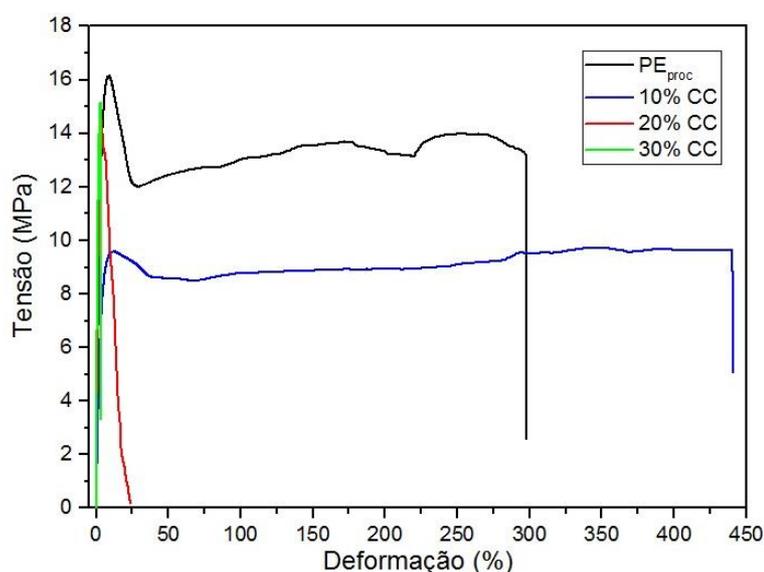


Figura 3 – Resistência a tração das amostras de PE sem carga e com 10%, 20% e 30% de reforço.

Pode-se observar que quando é adicionado 10% em peso de carbonato de cálcio houve um aumento na deformação máxima da amostra em relação ao  $\text{PE}_{\text{proc}}$  e uma visível diminuição na tensão ao escoamento. Este resultado pode indicar que o carbonato de cálcio esteja atuando como um plastificante no compósito. Em contrapartida, ao aumentar a proporção de carga para 20 e 30%, se observou uma significativa diminuição da deformação

do material, sugerindo que os compósitos tornaram-se mais rígidos e quebradiços pela adição de uma maior quantidade de carga. Isto poderia, ainda, indicar uma má distribuição das partículas na matriz em razão de aglomeração destas (TEIXEIRA, 2006).

O aumento da rigidez fica mais evidente quando se avalia os valores do módulo de elasticidade (módulo de Young) mostrados no gráfico da Figura 4a. Se observa que há um aumento significativo quando aumenta-se de 10% para 20% de  $\text{CaCO}_3$  e também de 20% para 30%. Em relação ao  $\text{PE}_{\text{proc}}$ , houve um aumento significativo apenas para a amostra contendo 30% de  $\text{CaCO}_3$ . A tensão no escoamento para as amostras contendo 20 e 30% de carga apresentaram valores próximos ao do  $\text{PE}_{\text{proc}}$ , diferentemente da amostra contendo 10% que se mostrou com a menor tensão (Figura 4b).

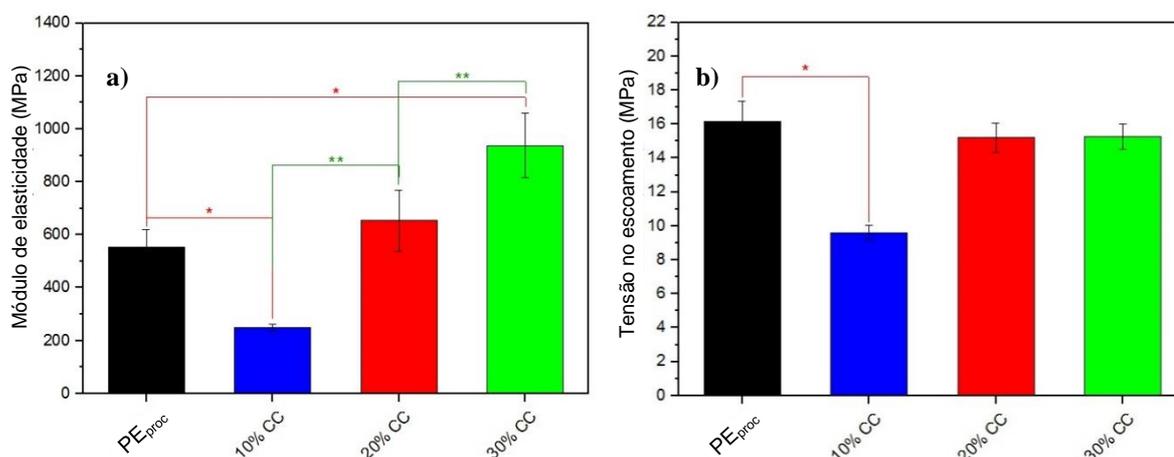


Figura 4 - Curvas de a) módulo de elasticidade e b) tensão no escoamento em função da variação de teor de carbonato de cálcio no PE.

A fim de verificar a influência da adição do carbonato de cálcio ao polímero, foram realizadas análises de calorimetria diferencial exploratória, onde os termogramas das amostras podem ser visualizados nas Figuras 5a e 5b e os valores das transições estão contidos na Tabela 2. Em relação a estas análises, pode se concluir que a adição de 20% e 30% de carga não afetaram os valores das temperaturas de fusão e de cristalização do material sem carga.

Contudo, para a amostra contendo 10% de  $\text{CaCO}_3$  houve o surgimento de um segundo pico de fusão e cristalização, bem como um deslocamento destes picos para temperaturas mais baixas em relação às demais amostras. Uma vez que todas as amostras foram processadas nas mesmas condições, além do rigoroso controle das sacolas plásticas que foram utilizadas no trabalho, não é possível saber quais os motivos para o comportamento térmico

apresentado por esta amostra. Um outro processamento nas mesmas condições e quantidades de material utilizado será necessário para confrontar com os resultados obtidos.

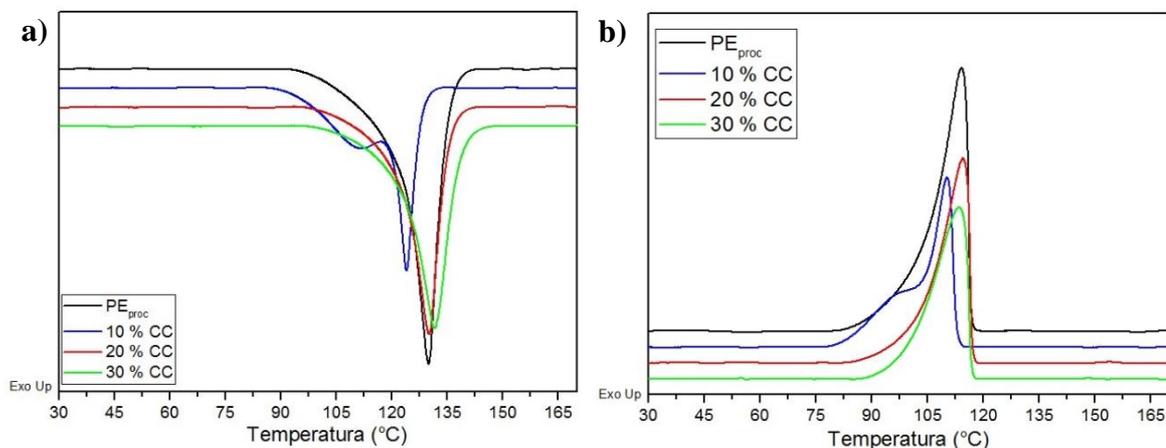


Figura 5 - Curvas de DSC para o PE puro e os compósitos com 10, 20 e 30% de  $\text{CaCO}_3$  a) os picos endotérmicos associados à  $T_m$ ; b) Os picos exotérmicos associados à  $T_c$ .

Tabela 2 - Valores de temperatura de cristalização e fusão do PE e compósitos contendo PE e 10, 20 e 30% de carga, obtidos através da técnica de DSC.

Amostra	$T_m$ (°C)	$T_c$ (°C)
PE <sub>proc</sub>	130	114
10% CC	124	111
20% CC	130	115
30% CC	132	114

A partir dos resultados de tração à ruptura se optou por dar continuidade às demais investigações em amostras de PE reciclado com 20% de  $\text{CaCO}_3$ . Esta decisão se embasou no fato de que para a amostra contendo 10% de carga houve um aumento muito grande na plasticidade do material e diminuição da resistência à deformação. Assim, foi priorizado a investigação dos efeitos de uma nanocarga e de um plastificante nas propriedades de compósitos contendo 20% de  $\text{CaCO}_3$  nas formulações. Outro motivo encontrado foi o comportamento ambíguo para a análise de DSC da amostra 10% CC.

## 6.2 INFLUÊNCIA DA NANOCARGA E DO PLASTIFICANTE

Após determinar a melhor proporção de carbonato de cálcio a ser adicionada ao polietileno reciclado, se prosseguiu com os estudos de adição de uma nanosílica e de um plastificante proveniente de fontes renováveis. Assim como para os compósitos contendo diferentes proporções de  $\text{CaCO}_3$ , estas amostras foram caracterizadas em relação a sua resistência à tração e às propriedades térmicas.

A Figura 6 apresenta os efeitos dos diferentes aditivos sobre as propriedades mecânicas, verificando sua resistência à tração quando submetidos a uma força constante para as amostras com 20% de carga, nanosílica e o plastificante.

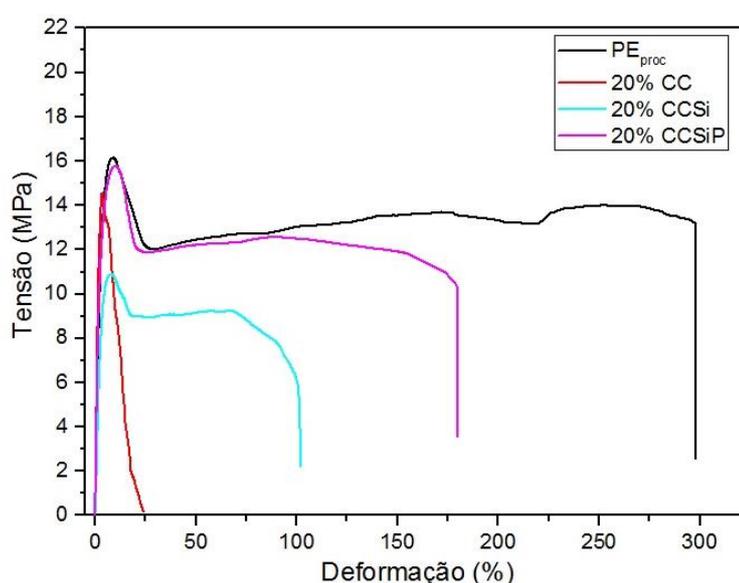


Figura 6 - Resistência a tração das amostras PE<sub>proc</sub>, 20% de  $\text{CaCO}_3$  (20% CC), nanosílica (20% CCSi) e plastificante (20% CCSiP).

Observa-se que a adição de apenas 2% de nanosílica na formulação, em relação à amostra 20% CC, resultou em uma melhoria em relação à plasticidade do material, uma vez que houve um aumento na deformação plástica em mais de 100%. A partir deste resultado é possível inferir que as dimensões nanométricas da sílica permitiram uma melhor compatibilização entre o carbonato de cálcio e a matriz polimérica, resultando em uma distribuição mais uniforme. Apesar do  $\text{CaCO}_3$  não possuir dimensões nanométricas, o efeito sinérgico entre as duas cargas proporcionou um aumento na deformação do compósito.

A fim de aprimorar ainda mais as características do compósito, foi adicionado 5% de um plastificante não-comercial à formulação (amostra 20% CCSiP). O efeito desta adição pode ser claramente visualizado na Figura 6 (linha rosa), na qual se observou um aumento

ainda maior na deformação do filme de compósito. Este resultado é bastante satisfatório, pois a deformação aumentou de cerca de 25% do filme contendo apenas  $\text{CaCO}_3$ , para um pouco mais 175% para o compósito contendo  $\text{CaCO}_3$ , nano- $\text{SiO}_2$  e plastificante.

Apesar da notória melhoria das propriedades mecânicas com a adição da nanosilica e do plastificante, o resultado de deformação plástica ainda ficou abaixo do desempenho apresentado para o filme contendo apenas o polietileno reciclado.

Na Figura 7 são apresentados os gráficos comparativos do módulo de elasticidade e da tensão no escoamento dos filmes analisados. Embora a adição da nano- $\text{SiO}_2$  tenha aumentado a deformação plástica do filme de polietileno reciclado, houve uma significativa diminuição tanto na tensão de escoamento, quanto no módulo de elasticidade em comparação com aquele contendo apenas 20% de  $\text{CaCO}_3$ , sugerindo que o filme se tornou mais dúctil.

Quando se compara o efeito da adição do plastificante na amostra 20% CCSiP em relação às demais, se observa que não há diferenças significativas entre os módulos de elasticidade das amostras contendo apenas  $\text{CaCO}_3$  e  $\text{CaCO}_3$  + nano- $\text{SiO}_2$  (Figura 7a). Entretanto, a adição do plastificante resultou em um aumento na tensão no escoamento em relação à amostra contendo a nanosilica. Este comportamento não era esperado, pois a adição de um plastificante teria uma tendência de diminuição desta medida. Para elucidar melhor este comportamento, avaliações adicionais precisam ser realizadas.

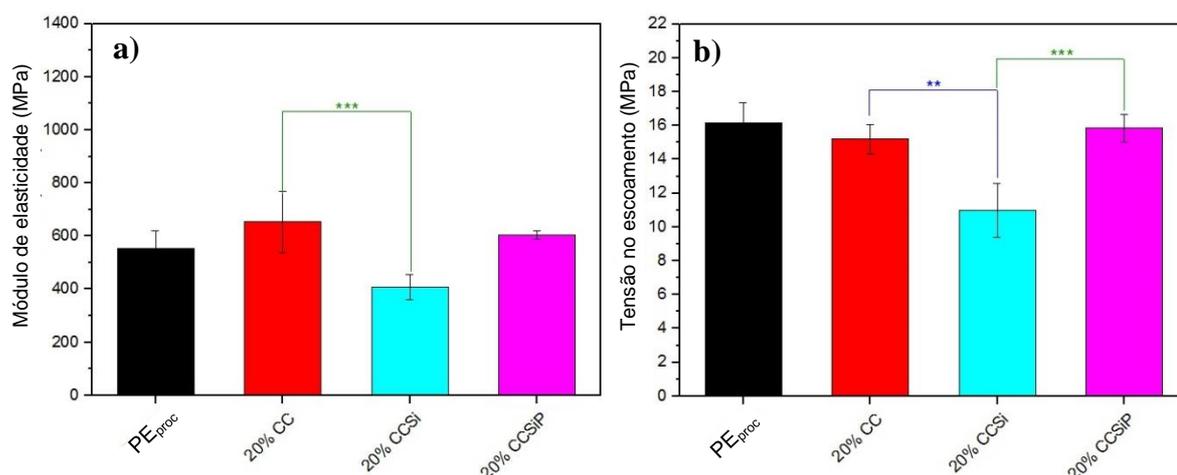


Figura 7 - Curvas de a) módulo de elasticidade e b) tensão no escoamento para os compósitos 20% CC, 20% CCSi, 20% CCSiP.

As propriedades térmicas dos filmes contendo nanosilica e plastificante também foram analisadas por DSC (Figura 8). A adição destes componentes aos compósitos apresentou um

resultado dúbio: enquanto que a adição da nano-SiO<sub>2</sub> alterou o perfil do termograma em relação à amostra com 20% de CaCO<sub>3</sub>, a incorporação de plastificante manteve quase idênticas as propriedades térmicas. A partir destes dados, não foi possível encontrar argumentos plausíveis que expliquem as semelhanças entre os termogramas das amostras 10% CC e 20% CCSi. Seria necessário refazer os dois experimentos e reanalisar os filmes destes materiais para conseguir determinar a causa dos comportamentos observados.

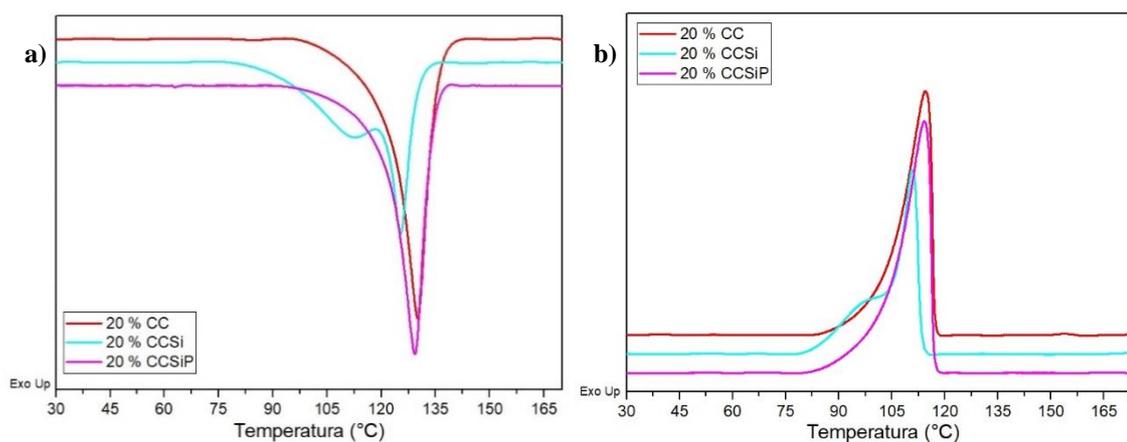


Figura 8 - Curvas de DSC para o PE puro e os compósitos 20% CC, 20% CCSi, 20% CCSiP a) os picos endotérmicos associados à  $T_m$ ; b) Os picos exotérmicos associados à  $T_c$

Na Tabela 3 se encontram os valores obtidos através da análise de DSC, temperatura de fusão e cristalização. Os resultados exibem picos endotérmicos e exotérmicos com valores semelhantes aos encontrados para as amostras da Tabela 2.

Tabela 3 - Valores de temperatura de cristalização e fusão do PE e compósitos 20% CC, 20% CCSi, 20% CCSiP, obtidos através da técnica de DSC.

Amostra	$T_m$ (°C)	$T_c$ (°C)
PE <sub>proc</sub>	130	114
20% CC	130	115
20% CCSi	125	111
20% CCSiP	129	114

### 6.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

Os compósitos estudados foram submetidos a análise termogravimétrica e as curvas obtidas estão representados na Figura 9.

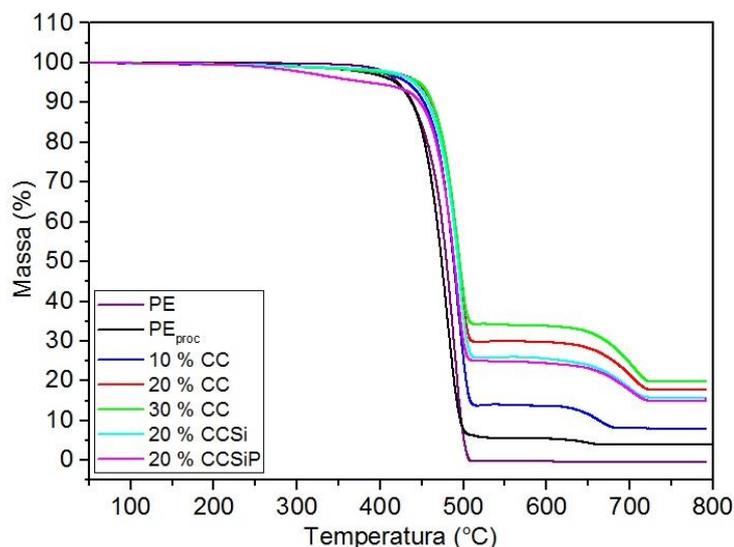


Figura 9 – Análise termogravimétrica dos compósitos obtidos e do PE puro.

As amostras apresentaram estabilidade térmica até cerca de 350 °C, onde a partir desta temperatura a perda de massa vai se acentuando e começa a ocorrer a degradação estrutural do polietileno, com um máximo próximo a 490 °C. Para as amostras contendo  $\text{CaCO}_3$  se observa uma perda de massa a partir de 640 °C, a qual é atribuída a decomposição do  $\text{CaCO}_3$  em  $\text{CaO}$  e  $\text{CO}_2$  (IOZZI, 2004). Os valores de perda de massa estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Resultado das porcentagens de perda de massa obtidos a partir da análise termogravimétrica.

Amostra	$T_{m1}^*$	% de perda	$T_{m2}^{**}$	% de perda	% de resíduo
PE	490	100	-	-	0,1
PE <sub>proc</sub>	480	94	650	1,7	3,9
10% CC	492	86	663	5,9	8,2
20% CC	495	70	705	12,1	17,9
30% CC	494	66	706	14,5	19,9
20% CCSi	496	74	700	10	15,9
20% CCSiP	493	70	700	10,1	14,9

\*  $T_{m1}$ : temperatura de máxima taxa de degradação do evento térmico 1

\*\*  $T_{m2}$ : temperatura de máxima taxa de degradação do evento térmico 2

Para a amostra contendo o plastificante em sua formulação é possível observar que um outro evento de degradação térmica se inicia em cerca de 250°C (Figura 10). A perda de massa calculada para esta degradação foi de 4,9%, muito próxima à quantidade de plastificante adicionada ao compósito.

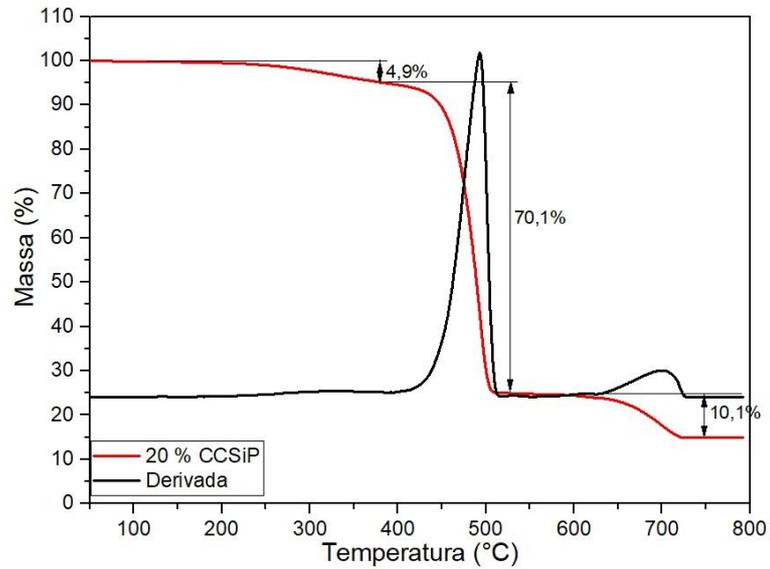


Figura 10 – Termograma da amostra 20 % CCSiP com sua derivada.

## 7 RELAÇÃO DE CUSTOS

Um método com viabilidade econômica disponível no Brasil para a reciclagem de materiais plásticos envolve a transformação mecânica do resíduo em novos materiais ou produtos. Este processo consiste na desestruturação mecânica dos resíduos poliméricos, submetidos posteriormente a um processo de extrusão, seguido de resfriamento brusco que, após moídos e secados, originam o material reciclado, o qual é vendido para a indústria de plásticos para a fabricação de novos produtos ou outros materiais (FORLIN, 2002).

Visto isso, foi realizada uma relação de custos para o processo de transformação de mecânica de sacolas plásticas no Rio Grande do Sul para o composto contendo 20% de  $\text{CaCO}_3$  com o auxílio de um representante comercial da área (BIRÔ, 2018).

Na Tabela 5 estão apresentados os valores médios dos custos do processo de reciclagem de sacolas plásticas provenientes de resíduos industriais e pós-consumo, bem como o valor médio de compra desses resíduos.

Tabela 5 – Relação de custos do processo de reciclagem e da matéria-prima.

	Pós-consumo Valor (R\$/ton)	Industrial Valor (R\$/ton)
Processo de Reciclagem	1800	1300
Matéria-Prima	900	1650

A partir dos valores expostos na Tabela 5 foi possível calcular o custo para reciclar sacolas plásticas provenientes de resíduos industriais e pós consumo. Como um comparativo, também estimou-se o custo necessário para reciclar sacolas plásticas com a adição de 20% de carbonato de cálcio e 1% óxido de cálcio ao processo que custam 60 R\$/ton e 200 R\$/ton, respectivamente (MFRURAL, 2018). Os valores obtidos estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 – Relação de custos para o reprocessamento de 1 tonelada de sacolas plásticas e de sacolas plásticas com adição de carga mineral.

Reciclagem	Pós-consumo Total (R\$/ton)	Industrial Total (R\$/ton)
Sacolas Plásticas	2700	2950
Sacolas Plásticas com CaCO <sub>3</sub> e CaO	2525	2617

Através da Tabela 6 pode-se observar que a adição de CaCO<sub>3</sub> e CaO diminuiu o custo total para reciclar sacolas plásticas.

A comercialização de resinas poliméricas ocorrer a partir da venda de pallets, caminhões tipo trucks e carretas contendo 1,25, 12 e 25 toneladas, respectivamente. Dessa forma, foi possível calcular o custo para reciclar sacolas plásticas com e sem a adição de cargas minerais para as diferentes. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 – Comparativo dos custos para processar sacolas plásticas pós-consumos e indústrias com e sem a adição de carga mineral e a economia gerada.

Reciclagem	Pós-consumo R\$			Industrial R\$		
	Pallets	Truck	Carretas	Pallets	Truck	Carretas
Tipo de comercialização						
Sacolas Plásticas	3375	32400	67500	3687	35400	73750
Sacolas Plásticas com CaCO <sub>3</sub> e CaO	3156	30300	63125	3271	31404	65425
Economia	219	2100	4375	416	3996	8325

É possível observar na Tabela 7 que, ao adicionarmos carga mineral ao processos de reciclagem, pode-se obter uma economia de até 11,3% para resíduos industriais e 6,5% para resíduos pós consumo. A economia obtida fica mais evidente ao compararmos as diferentes formas de comercialização de materiais poliméricos. Para resíduos domésticos, pode-se economizar mais de 4000 reais por carreta contendo 25 toneladas de plástico, valor semelhante ao obtido para uma carga de Truck de resíduos indústrias.

Também foi realizada uma estimativa dos de custos para o processo de transformação de mecânica de sacolas plásticas no Rio Grande do Sul para os compósitos com 20% de carga mineral e nano-sílica.

A partir da Tabela 5 também foi possível calcular o custo para reciclar sacolas plásticas provenientes de resíduos industriais e pós consumo com a adição de 20% de

carbonato de cálcio, 1% óxido de cálcio e 2% de nano-sílica (90.000 R\$ por tonelada). Os valores obtidos estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 – Relação de custos para o reprocessamento de 1 tonelada de sacolas plásticas e de sacolas plásticas com adição de carga mineral e nano-sílica.

Reciclagem	Pós-consumo Total (R\$/ton)	Industrial Total (R\$/ton)
Sacolas Plásticas	2700	2950
Sacolas Plásticas com CaCO <sub>3</sub> , CaO e nano-SiO <sub>2</sub>	4307	4384

Pode-se observar na Tabela 8, um aumento do custo para reciclar sacolas plásticas de aproximadamente 50% do valor com a adição de CaCO<sub>3</sub>, nano-SiO<sub>2</sub> e CaO. Esse aumento pode ser explicado devido a comercialização do Aerosil 200, nome comercial das nanopartículas de sílica, ocorrer apenas em pequena quantidade tonando a venda do compósito contendo nano-sílica comercialmente inviável.

O plastificante utilizado neste trabalho foi sintetizado apenas em escala laboratorial. Sendo assim, impraticável verificar seu impacto no custo para a transformação mecânica de sacolas plásticas.

## 8 CONCLUSÃO

Investigou-se os efeitos da adição de carbonato de cálcio sobre as propriedades mecânicas e térmicas do polietileno reciclado. Foi observado um aumento na deformação máxima do compósito contendo 10% de  $\text{CaCO}_3$  e, para os compósitos com 20 e 30% de carga ocorreu significativa diminuição da deformação do material devido à uma possível aglomeração das partículas na matriz. No entanto, verificou-se através das análises térmicas, que a incorporação da carga mineral não afetou de forma expressiva o perfil de degradação do polietileno nem os valores das temperaturas de fusão e de cristalização do material.

Sendo assim, estimou-se a economia gerada devido a adição de 20% carbonato de cálcio ao processo de reciclagem. Observou-se que a carga adicionada diminuiu em 11,3% o custo para reciclar resíduos industriais e 6,5% para resíduos pós consumo, o que equivale a 8325,00 reais e 4375,00 reais, respectivamente por carreta de resíduo reciclado.

No presente estudo também foi avaliado o efeito da adição de nano partículas de sílica e de um plastificante ao compósito contendo 20% de  $\text{CaCO}_3$  sobre as propriedades mecânicas e morfológicas. Verificou-se que a adição de apenas 2% de nanosílica e 5% de um plastificante na formulação resultou em uma melhoria em relação à plasticidade do material, de 25% para a amostra contendo 20% de  $\text{CaCO}_3$  para um pouco mais 175% para o compósito contendo  $\text{CaCO}_3$ , nano- $\text{SiO}_2$  e plastificante mantendo as características térmicas do PE reciclado. Porém, a incorporação da nano-sílica durante o processo de reciclagem torna o processo comercialmente inviável, aumentando o custo da reciclagem em 50%.

## REFERÊNCIAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM) Recycled Plastic, 1991.

ABDI. Relatório de acompanhamento setorial transformados plásticos: transformados plásticos. Disponível em: <[https://www.eco.unicamp.br/Neit/images/stories/arquivos/RelatorioABDI/transformados-plasticos\\_vol-I\\_dezembro2007.pdf](https://www.eco.unicamp.br/Neit/images/stories/arquivos/RelatorioABDI/transformados-plasticos_vol-I_dezembro2007.pdf)>. Acesso em: 19 de dezembro de 2018.

ANDRADE, C. *et al.* Processamento de amido de milho em câmara de mistura. **Ciênc. Tecnol. Alimentos**. Campinas. v. 24, p. 303-310, 2004.

AKCELRUD, L. **Fundamentos da ciência dos polímeros**. São Paulo: Editora Manole, 2007. 288 p.

ARAKI, K. Estratégia supramolecular para a nanotecnologia. **Química Nova**, v. 30, p.1484-1490, 2007.

ATIKLER, U. *et al.* Mechanical and Morphological Properties of Recycled High-Density Polyethylene, Filled with Calcium Carbonate and Fly Ash. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 102, p. 4460-4467, 2006.

BIRÔ, I. Atendimento técnico e comercial de matérias primas, aditivos e pigmentos e a indústria transformadora do setor plástico. Disponível em: <<https://www.biroindustrial.com.br/nossa-historia>>. Acesso em: 24 novembro 2018.

BOCQUÉ, M. *et al.* Petro-Based and Bio-Based Plasticizers: Chemical Structures to Plasticizing Properties. **Journal of Polymer Science**, v. 54, p. 11-33, 2016.

CALLISTER, W.D. **Materials Science and Engineering – An Introduction**, 7 ed. Nova York, John Wiley & Sons, 2007, 201 p.

CANDIAN, L. M. **Estudo do polietileno de alta densidade reciclado para uso em elementos estruturais**. 2007. 153 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Estruturas) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

CANEVAROLO JR, S. V. **Ciência dos Polímeros**: um texto básico para tecnólogos e engenheiros. 1.ed. São Paulo. ArtLiber Editora, 2002, 280 p.

COUTINHO, M. B. F., *et al.* Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Rio de Janeiro, vol. 13, nº 1, p. 1-13, 2003.

DATAMARK: banco de dados. Disponível em: <<http://www.datamark.com.br/dados-gerais/>> Acesso em: 15 de junho de 2018.

DINTCHEVA, N.T., *et al.* Recycling of plastics from packaging. *Polymer Degradation and Stability*, v. 57, p. 191, 1997.

ESTEVES, A. C. C., *et al.* Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos. **Química Nova**, v. 27, p. 798-806, 2004.

FACTORI, I. M. **Processamento e propriedades de compósitos de poliamida 6.6 reforçadas com partículas de vidro reciclado**. 2009. 64 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Escola politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

FERNANDES, J. R., *et al.* Silanized silica nanoparticles as compatibilizer of sisal fibers/polyethylene composites. **Polímeros**, v. 27, p. 61-69, 2017.

FONSECA, S. B. C. **Materiais compósitos de matriz polimérica reforçada com fibras usados na engenharia civil: características e aplicações**. Ed. LNEC, 2006, 166 p.

FORLIN, F. S.; FARIA, J. A. F. Reciclagem de embalagens plásticas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. Campinas. v. 12, p. 1-10, 2002.

GLEIZE, P. J. P. Nanotecnologia e materiais de construção. *In: MATERIAIS DE CONSTRUÇÃO CIVIL E PRINCÍPIOS DE CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS*. 2007, São Paulo: IBRACON, v. 2, 2007. Cap. 50, p. 1712.

GUIMARÃES, M. J. O. C. *et al.* Polietileno de Alta Densidade Tenacificado com Elastômero Metalocênico: 1. Propriedades Mecânicas e Características Morfológicas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 12, p. 76-84, 2002.

IDOWU I. A.; ADEKOYA L. O.; **Effects of filler on some mechanical properties of recycled low-density polyethylene composites**. *In: PROCEEDINGS OF THE OAU FACULTY OF TECHNOLOGY CONFERENCE*, 2015, Nigeria, Ile-Ife: DEPARTMENT OF MECHANICAL ENGINEERING OBAFEMI AWOLOWO UNIVERSITY

IOZZI, M. A. *et al.* Propriedades de compósitos híbridos de borracha nitrílica, fibras de sisal e carbonato de cálcio. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 14, n. 2, p. 93-98, 2004.

JARAMILLO, L. *et al.* Evaluación de compuestos de polietileno con cargas de CaCO<sub>3</sub> Y SiO<sub>2</sub>. **Revista Colombiana de Materiales**. p. 228-234, 2013.

KUMAR, S. *et al.* A review on tertiary recycling of high-density polyethylene to fuel. **Resources, Conservation and Recycling**, Índia, v. 55, p. 893-910, 2011.

MFRURAL. Anuncio de produtos para o agronegócio. Disponível em: <<http://www.mfrural.com.br/produtos.aspx>>. Acesso em 24 de novembro de 18.

MÓCZÓ J., PUKÁNSZKY B. Particulate Fillers in Thermoplastics. *In: POLYMERS AND POLYMERIC COMPOSITES: A REFERENCE SERIES*; 2016, S. Paule (szerk.). Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, p. 1-43.

MURPHY, J. **Additives for Plastics Handbook**. 2 ed. New York. Elsevier Adanced Technology, 2001.

NGOTHAI, Y. *et al.* Effect of CaCO<sub>3</sub> size on the mechanical properties of recycled HDPE. Disponível em: <<https://www.researchgate.net/publication/244992207>>. Acessado em: 11 de novembro de 2018.

OLIVEIRA, F. V.; MARTINS A. H. Precipitação de carbonato de cálcio para aplicação industrial. **REM: R. Esc. Minas**, Ouro Preto, v. 62, p. 175-183, 2009.

OLIVEIRA, L. L. *et al.* Impactos ambientais causados pelas sacolas plásticas: o caso campina grande – PB. **BioFar**. v. 07, p. 1983-4209, 2012.

RABEH, H. E. *et al.* High Density Polyethylene/Micro Calcium Carbonate Composites: A Study of the Morphological, Thermal, and Viscoelastic Properties. **Journal of Applied Polymer Science**. v. 117, p. 2413-2421, 2010.

RAHMAN, M.; BRAZEL C. S. The plasticizer market: an assessment of traditional plasticizers and research trends o meet new challenges. **Progress in Polymer Science**, v. 29, p. 1223-1248, 2004.

RAHMAN, I. A.; PADAVETTAN, V. Synthesis of Silica Nanoparticles by Sol-Gel: Size-Dependent Properties, Surface Modification, and Applications in Silica-Polymer Nanocomposites - A Review. **Journal of Nanomaterials**. 2012.

REDECENTER. Distribuidora Oficial. Disponível em: <[https://www.redelease.com.br/aerosil-agente-tixotropico-espessante-01-kg.html?gclid=CjwKCAiAiuTfBRAaEiwA4itUqNj2be8mG0Tdh0XJCcaefles9BmeLbg0KY141fFZUDLF9J0xRFUbTRoCItkQAvD\\_BwE](https://www.redelease.com.br/aerosil-agente-tixotropico-espessante-01-kg.html?gclid=CjwKCAiAiuTfBRAaEiwA4itUqNj2be8mG0Tdh0XJCcaefles9BmeLbg0KY141fFZUDLF9J0xRFUbTRoCItkQAvD_BwE)>. Acesso em: 24 de novembro de 2018.

ROSA, D. S. *et al.* Biodegradabilidade e Propriedades Mecânicas de Novas Misturas Poliméricas. **Revista Ciência e Tecnologia**, v. 11, p. 82-88, 2001.

RUAN, W. H. *et al.* Preparation of nano-silica/ polypropylene composites using reactive compatibilization. **Key Engineering Materials**, v. 312, p. 229-232, 2006.

SANTOS, T. P. **Síntese de ésteres do ácido 2,5-furanodicarboxílico e estudo dos seus efeitos plastificantes em poli(ácido láctico) e poli(3-hidroxitirato)**. 2016. 97 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

SPINACÉ, M. A. S.; DE PAOLI, M. A. A Tecnologia da Reciclagem de Polímeros. **Química Nova**. Campinas, v. 28, p. 65-72, 2005.

TEIXEIRA, S. C. *et al.* Composites of High Density Polyethylene and Different Grades of Calcium Carbonate: Mechanical, Rheological, Thermal, and Morphological Properties. **Journal of Applied Polymer Science**. Rio de Janeiro, v. 101, p. 2559-2564, 2006.

ZANIN, M.; MANCINI, SD. **Resíduos plásticos e reciclagem: aspectos gerais e tecnologia**. 2. ed. São Carlos: EdUFSCar, 2015, 138 p.

ZIEGMAN, G. *et al.* Developing a new generation of sisal composite fibres for use in industrial applications. **Composites. Part B, Engineering**, v. 66, p. 287-298, 2014.