



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Faculdade de Engenharia

Camilla Fernandes França Fonseca Morgado

**CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS (PLA/HDPE-g-
AM/HDPE-VERDE/n-CaCO₃)**

Rio de Janeiro

2019

Camilla Fernandes França Fonseca Morgado

**Caracterização de Nanocompósitos
(PLA/HDPE-g-AM/HDPE- VERDE/n-CaCO₃)**



Dissertação apresentada, como requisito para obtenção do título de mestre, ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Mecânica dos sólidos.

Orientadora: Prof. Dra. Marília Garcia Diniz

Coorientadora: Prof. Dra. Ana Maria Furtado de Sousa

Rio de Janeiro

2019

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/B

M847 Morgado, Camilla Fernandes França Fonseca.
Caracterização de nanocompósitos (PLA/HDPE-g-AM/HDPE-
VERDE/n-CaCO₃) / Camilla Fernandes França Fonseca
Morgado. – 2019.
63f.

Orientadora: Marília Garcia Diniz.
Coorientadora: Ana Maria Furtado de Sousa.
Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado do Rio de
Janeiro, Faculdade de Engenharia.

1. Engenharia mecânica - Teses. 2. Nanocompósitos
(Materiais) - Teses. 3. Polietileno - Teses. 4. Resistência de
materiais - Teses. 5. Compostos poliméricos - Teses. I. Diniz,
Marília Garcia. II. Sousa, Ana Maria Furtado de. III. Universidade
do Estado do Rio de Janeiro, Faculdade de Engenharia. IV.
Título.

CDU 620.178

Bibliotecária: Júlia Vieira – CRB7/6022

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial
desta tese, desde que citada a fonte.

Assinatura

Data

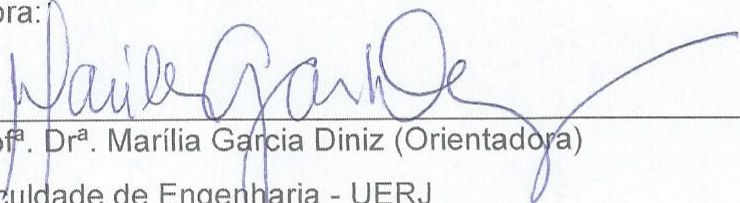
Camilla Fernandes França Fonseca Morgado

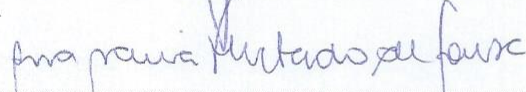
**CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS (PLA/HDPE-g-AM/HDPE-
VERDE/n-CaCO₃)**

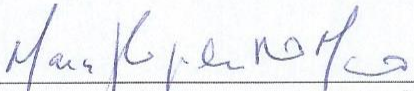
Dissertação apresentada, como requisito para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Mecânica dos sólidos.


Aprovado em 05 de Julho de 2019.

Banca Examinadora:


Prof. Dr.ª Marília Garcia Diniz (Orientadora)
Faculdade de Engenharia - UERJ


Prof. Dr.ª Ana Maria Furtado de Sousa (Co-orientadora)
Instituto de Química - UERJ


Prof. Dr. Marcos Henrique de Pinho Mauricio
Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro – PUC


Prof. Dr. Gerônimo Perez
Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia - INMETRO

Rio de Janeiro

2019

AGRADECIMENTOS

A Conclusão deste trabalho não teria sido possível sem a colaboração, o incentivo e ajuda de algumas pessoas. Por isso, gostaria de agradecer a todos aqueles que, direta ou indiretamente, contribuíram de alguma forma para esta dissertação. Manifesto a todos meus sinceros agradecimentos.

À Deus, pois sem ele nada seria possível.

Ao meu marido Diego Morgado, por estar sempre ao meu lado, me apoiando e me incentivando. Obrigada por tudo.

À minha filha Clara, à quem dedico todo meu esforço, que chegou no meio dessa caminhada, e que me deu ainda mais força para continuar em frente.

Aos meus pais, pelo apoio, pelo incentivo, e por toda confiança que sempre depositaram em mim.

Aos amigos Diego Gomes e Pamella Kessler, por todo apoio, incentivo e amizade.

À todos os meus amigos do PPGEM, que ajudaram a tornar essa caminhada mais leve.

À Prof^a. Dr^a. Marília Garcia Diniz, pela orientação, pela dedicação, por todo conhecimento passado, por todo apoio, compreensão. Obrigada por não permitir que eu desistisse mesmo diante de tantas dificuldades.

Ao Prof. Dr. Marcos Henrique de Pinho Mauricio pela colaboração prestada durante a realização deste trabalho. Por todo suporte e disponibilidade para me auxiliar nos experimentos.

Ao Prof. Dr. Gerônimo Perez, pela colaboração prestada durante a realização deste trabalho.

À Prof^a. Dr^a. Ana Maria Furtado de Sousa, pela co-orientação, pelo profissionalismo, por todo tempo dedicado, por todo apoio e suporte.

À todos os meus familiares que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

Os agradecimentos são extensivos a CAPES. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

RESUMO

MORGADO, Camilla Fernandes França Fonseca. *Caracterização de nanocompósitos PLA/HDPE-g-AM/HDPE-Verde/n-CaCO₃*. 63f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2019.

Existe uma imperiosa necessidade de desenvolvimento de polímeros e seus compósitos que utilizem matéria prima de fontes renováveis, por questões ecológicas e ambientais diversas. Considerando o contexto da procura por materiais ambientalmente amigáveis, uma possível alternativa para solução dos graves problemas apresentados ao problema relacionado ao descarte e inutilização de polímeros oriundos de fontes fósseis é o uso dos polímeros biodegradáveis obtidos por meio de recursos renováveis (biopolímeros) como matéria prima para itens de consumo. Este trabalho objetivou a caracterização microestrutural por luz polarizada, medidas de microdureza Vickers (HV) e a obtenção da taxa de desgaste, através do ensaio de abrasão, de nanocompósitos obtidos através de misturas ou blendas poliméricas e nanopartículas de carbonato de cálcio (PLA/HDPE-g-AM/HDPE-Verde/n-CaCO₃) com propriedades para aplicação no setor de embalagens. A produção desses nanocompósitos ocorreu por meio de uma mistura de PLA (poliácido láctico) e polietileno de alta densidade proveniente de fonte renovável (HDPE-Verde), viabilizada pela ação do agente compatibilizante polietileno enxertado com anidrido maleico (HDPE-g-AM) e do aditivo carbonato de cálcio nanoparticulado (n-CaCO₃). Uma análise qualitativa dos resultados obtidos por microscopia de luz polarizada transmitida em amostras finas mostrou a presença de regiões cristalinas nos compósitos e alguns locais com forte orientação preferencial. Os resultados das medidas de dureza sugerem que apesar dos valores desta propriedade mecânica nos compósitos estarem próximas ao valor da matriz (HDPE), há indício de que a fase dispersa (PLA) teve influência na alteração dos valores. Os compósitos que apresentaram maiores valores de dureza foram justamente aqueles que possuíam maior teor de PLA. Os resultados do ensaio de abrasão quando comparados com o ensaio de dureza mostraram que o material que apresentou maior valor de dureza também foi aquele que apresentou maior taxa de desgaste, isto é, o PLA puro. A análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) de apenas uma das condições testadas, mostrou a existência de regiões com aglomerados de nanopartículas de carbonato de cálcio distribuídas pelo compósito que não pareceram contribuir para a fragilidade do material mediante um processo de fratura. Os resultados obtidos por luz polarizada refletida foram inconclusivos.

Palavras-chave: Nanocompósitos; HDPE-Verde; PLA; luz polarizada; microdureza Vickers; desgaste por abrasão.

ABSTRACT

MORGADO, Camilla Fernandes França Fonseca. *Characterization of nanocomposites PLA/HDPE-g-AM/green-HDPE/n-CaCO₃*. 63p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2019.

There is an imperative need for the development of polymers and their composites that use raw materials from renewable sources, due to ecological and environmental issues. Considering the context of the search for environmentally friendly materials, a possible alternative to solve the serious problems presented to the problem related to the disposal and disuse of polymers from fossil sources is the use of biodegradable polymers obtained by means of renewable resources (biopolymers) as raw material for consumer items. This work aimed at the microstructural characterization by polarized light, Vickers microhardness (HV) measurements and the attrition rate, through the abrasion test, of nanocomposites obtained through blends or polymeric blends and calcium carbonate nanoparticles (PLA / HDPE -g-AM / HDPE-Green / n-CaCO₃) with properties for application in the packaging sector. The production of these nanocomposites occurred through a mixture of PLA (polylactic acid) and high density polyethylene from renewable source (HDPE-Green), made possible by the action of the compatibilizing agent maleic anhydride grafted polyethylene (HDPE-g-AM) and of the nanoparticulate calcium carbonate additive (n-CaCO₃). A qualitative analysis of the results obtained by microscopy of polarized light transmitted in thin samples showed the presence of crystalline regions in the composites and some places with strong preferential orientation. The results of the hardness measurements suggest that although the values of this mechanical property in the composites are close to the matrix value (HDPE), there is an indication that the dispersed phase (PLA) had an influence on the values change. The composites with the highest hardness values were those with the highest PLA content. The results of the abrasion test when compared to the hardness test showed that the material with the highest hardness value was also the one with the highest wear rate, that is, the pure PLA. Scanning electron microscopy (SEM) analysis of only one of the tested conditions showed regions with agglomerates of calcium carbonate nanoparticles distributed by the composite that did not appear to contribute to the fragility of the material through a fracture process. The results obtained by reflected polarized light were inconclusive.

Keywords: Nanocomposites; HDPE-Green; PLA; polarized light; Vickers microhardness; abrasion wear.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	-	Enantiômeros L-(+) e D-(-) do ácido láctico	16
Figura 2	-	Reação de desidratação do etileno.....	18
Figura 3	-	Esferulitos observados através de microscópio óptico de luz polarizada.....	23
Figura 4	-	Estrutura esferulítica de materiais poliméricos.....	23
Figura 5	-	Configuração do microscópio de luz polarizada.....	26
Figura 6	-	Luz que passa através de polarizadores cruzados	28
Figura 7	-	Exemplo de Amostras finas (espessura de 6 micrometros)	37
Figura 8	-	Exemplo de corpo de prova embutido em resina com amostras no sentido longitudinal e transversal de uma das condições testadas para medidas de microdureza HV	38
Figura 9	-	Esquema dos movimentos sofridos por corpo de prova contra a superfície abrasiva (lixa 1200) na máquina de ensaio de abrasão	40
Figura 10	-	Ensaio para determinar a densidade do experimento pelo método hidrostático segundo a norma ASTM D297.....	41
Figura 11	-	Amostras finas sob luz polarizada.....	45
Figura 12	-	Resultados de dureza para os compósitos testados, HDPE puro e PLA puro	53
Figura 13	-	Taxas Ws de desgaste por abrasão para todos os materiais testados.....	55
Figura 14	-	Amostras lixadas e polidas sob luz polarizada para as condições longitudinal e transversal, respectivamente do EXP 02	57
Figura 15	-	Aspecto fractográfico do compósito EXP1 e espectros de EDS das regiões 1 e 2	58

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades típicas do PLA INGEO 2003D	34
Tabela 2 - Propriedades típicas do HDPE-Verde SHD 7255 LSL	35
Tabela 3 - Propriedades típicas do HDPE-g-MA (Polibond 3009).....	35
Tabela 4 - Composição % em peso utilizada confecção dos corpos de prova testados.....	36
Tabela 5 - Resultados do grau de cristalinidade (χ_c) da fase dispersa e matriz..	43
Tabela 6 - Valores de microdureza HV para cada condição testada: seção longitudinal (LONG) e transversal (TRANS) de laminação dos compósitos	52
Tabela 7 - Resultados obtidos para a perda de massa simples	54
Tabela 8 - Resultados obtidos de desgaste por abrasão	55

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

$A_{0(eff)}$	área de contato real entre superfícies de contato
A	Área de contato
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
CaCO ₃	carbonato de cálcio
CO ₂	dióxido de carbono
CP	corpo de prova
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
EDS	espectroscopia de energia dispersiva
EXP	experimento
FEG	<i>Field Emission Gun</i>
F_N	Força Normal
FT-IR	espectrometria no infravermelho por transformada de Fourier
H	dureza de penetração da superfície do material desgastado
HDPE	polietileno de alta densidade
HDPE-g-MA	polietileno de alta densidade modificado com anidrido maleico
HV	microdureza Vickers
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
L	distância de deslizamento
MA	<i>masterbatch</i>
MEV	microscopia eletrônica de varredura
MOLP	microscopia de luz polarizada
n-CaCO ₃	carbonato de cálcio nanoparticulado
p	pressão normal aparente
PA	poliamida
PE	polietileno
PEBD	polietileno de baixa densidade
PELBD	polietileno linear de baixa densidade
PEUAPM	polietileno de ultra alto peso molecular
PLA	poli (ácido láctico)

SiO_2	dióxido de silício
TiO_2	dióxido de titânio
W^{-1}	resistência ao desgaste
\dot{W}	taxa de desgaste adimensional
\dot{W}_s	taxa de desgaste específica
ρ	massa específica
χ c	grau de cristalinidade
Δm	diferença entre as massas inicial e final
ΔV	variação de volume desgastado
$\frac{dx}{dy}$	taxa de desgaste linear
k	constante adimensional

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	12
1	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
1.1	Conceito de Polímero	14
1.2	Biopolímero	14
1.2.1	Polímeros biodegradáveis	14
1.2.2	Polímeros Verde	15
1.3	Poli (ácido láctico) (PLA)	15
1.3.1	Monômero	15
1.3.2	Propriedades PLA	16
1.3.3	Cristalinidade do PLA.....	16
1.4	Polietileno de Alta Densidade (HDPE)	18
1.5	Aditivos	20
1.5.1	Tipos de Aditivos	20
1.5.3	Carbonato de Cálcio (CaCO ₃).....	21
1.6	Microscopia de luz polarizada	25
1.6.1	O microscópio de Luz Polarizada	25
1.7	Desgaste por abrasão	30
1.7.1	Equações de desgaste.....	30
2	MATERIAIS E METÓDOS	34
2.1	Produção dos Nanocompósitos	34
2.1.2	Procedimentos experimentais para a obtenção dos nanocompósitos	36
2.2	Procedimentos Experimentais	37
2.2.1	Luz polarizada transmitida.....	37
2.2.2	Medidas de microdureza Vickers (HV)	37
2.2.3	Ensaio de Abrasão	38
2.2.3.1	Máquina de ensaio de abrasão.....	38
2.2.3.2	Metodologia do ensaio.....	40
2.2.4	Luz polarizada refletida.....	41
2.2.5	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) por (FEG)	42
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	43

3.1	Análise dos resultados por Luz Polarizada Transmitida	43
3.2	Análise dos resultados de dureza.....	52
3.2	Análise dos resultados obtidos pela taxa de desgaste WS.....	53
3.3	Análise dos resultados por Luz polarizada refletida.....	56
3.4	Análise dos resultados para (MEV) por (FEG).....	57
4	CONCLUSÕES.....	59
5	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	60
	REFERÊNCIAS	61

INTRODUÇÃO

Os biopolímeros são polímeros ou copolímeros produzidos a partir de matérias-primas de fontes renováveis, como: milho, cana-de-açúcar, celulose, quitina e outras. As fontes renováveis são assim conhecidas por possuírem um ciclo de vida mais curto comparado com fontes fósseis como o petróleo o qual leva milhares de anos para se formar. Alguns fatores ambientais e sócio-econômicos que estão relacionados ao crescente interesse pelos biopolímeros em detrimento dos polímeros obtidos a partir de fontes fósseis são: os grandes impactos ambientais causados pelos processos de extração e refino utilizados para produção dos polímeros provenientes do petróleo, a escassez do petróleo e aumento do seu preço (CANEVALORO, 2002)

Os polímeros que tem atraído mais atenção, entre os polímeros que são biodegradáveis, são os obtidos a partir de matéria prima de fontes renováveis, isto é, os biopolímeros biodegradáveis, devido ao menor impacto ambiental causado com relação a sua origem, o balanço positivo de dióxido de carbono (CO₂) após compostagem, e a possibilidade de formação de um ciclo de vida fechado (BRITO et. al, 2011)

Entretanto, nem todo biopolímero é biodegradável. O termo polímero verde é atribuído aos polímeros que outrora eram sintetizados a partir de matéria-prima proveniente de fontes fósseis, mas que, devido a avanços tecnológicos passaram também a ser sintetizados a partir de matéria-prima proveniente de fontes renováveis. Desta forma para diferenciar o polímero obtido a partir de matéria-prima de fonte renovável do obtido a partir de matéria-prima de fontes fósseis, o adjetivo verde foi acrescentado ao nome do polímero. Exemplo de polímero verde é o polietileno verde (PE verde), o qual mantém as mesmas características dos polímeros obtidos de fontes fósseis. O PE não é biodegradável, entretanto, pelo fato de ser proveniente de fonte renovável, é classificado como biopolímeros (CANEVALORO, 2002).

O poli (ácido láctico), PLA, é um poliéster alifático, termoplástico, semicristalino ou amorfo, biocompatível e biodegradável, sintetizado a partir do ácido láctico obtido de fontes renováveis. Podem ser produzidos por meio de sistemas naturais (microrganismos, plantas e animais), também chamados de polímeros naturais, ou

sintetizados quimicamente usando como matéria-prima materiais biológicos (ex: açúcar, óleos, gorduras, etc) (CANEVALORO, 2002).

O PLA apresenta propriedades mecânicas comparáveis com as dos polímeros provenientes de fontes fósseis, especialmente, elevado módulo de elasticidade, rigidez, transparência, comportamento termoplástico, biocompatibilidade e boa capacidade de moldagem (FARAH, 2016).

Produtos de PLA se degradam rapidamente tanto em condições aeróbicas como em condições anaeróbicas de compostagem. Sob condições normais de uso, o PLA é muito estável e mantém a sua massa molecular e propriedades físicas durante anos. Devido apresentar elevada transparência com taxa de cristalização relativamente baixa, o PLA é um candidato promissor à fabricação de filmes orientados biaxialmente, embalagens termoformadas e garrafas moldadas por injeção sopro. O PLA também pode ser aplicado na confecção de fibras para indústria têxtil, sacolas plásticas, filmes para agricultura, e outras aplicações (CANEVALORO, 2002).

Em determinadas aplicações, alguns biopolímeros apresentam grande potencial para substituição dos polímeros provenientes de fontes fósseis (SAEIDLOU, 2012). Apesar de todas as vantagens, os biopolímeros possuem algumas limitações técnicas que tornam difícil sua processabilidade e seu uso como produto final (CANEVALORO, 2002). Assim, muitos grupos de pesquisa vêm se dedicando ao estudo da modificação dos biopolímeros, para viabilizar o processamento e o uso em diversas aplicações. Para isso, blendas, compósitos e nanocompósitos têm sido estudados no intuito de se obter um produto com processamento mais fácil e melhores propriedades térmica, mecânicas e reológicas. Dentro deste contexto, este trabalho objetivou a caracterização de nanocompósitos obtidos por diferentes misturas de PLA/HDPE-g-AM/HDPE-Verde/n-CaCO₃ através de técnica de microscopia óptica que permitisse identificar a existência de fases / regiões cristalinas nestes materiais, avaliar a propriedade mecânica de microdureza, a resistência ao desgaste por abrasão e verificar a existência de correlação entre estes parâmetros.

1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 Conceito de Polímero

A palavra polímero origina-se do grego poli (muitos) e mero (unidades de repetição). Assim um polímero é uma macromolécula composta por muitas (dezenas de milhares) de unidades de repetição denominadas meros, ligadas por ligação covalente. A matéria prima para a produção de um polímero é o monômero. Dependendo do tipo do monômero (estrutura química), do número de meros por cadeia e do tipo de ligação covalente, poderemos dividir os polímeros em três grandes classes: Plásticos, Borrachas e Fibras (CANEVALORO, 2002)

Muitas propriedades físicas são dependentes do comprimento da molécula, isto é, sua massa molar. Como polímeros normalmente envolvem uma larga faixa de valores de massa molar é de se esperar grande variação em suas propriedades. Alterações no tamanho da molécula, quando esta é pequena, provocam mudanças nas suas propriedades físicas. Estas alterações tendem a ser menores com o aumento do tamanho da molécula, sendo que para polímeros estas diferenças ainda existem, mas são pequenas. Isto é vantajosamente usado, produzindo-se comercialmente vários tipos (grades) de polímeros, para atender às necessidades particulares de uma dada aplicação ou técnica de processamento

1.2 Biopolímero

Biopolímeros são polímeros produzidos por fontes naturais renováveis e são, frequentemente, biodegradáveis e não tóxicos. Alguns biopolímeros apresentam grande potencial para substituição, em determinadas aplicações, de polímeros provenientes de fontes fósseis (BRITO et. al, 2016).

1.2.1 Polímeros biodegradáveis

São polímeros que sofrem degradação devido a ação de microrganismos de ocorrência natural como bactérias, fungos e algas, podendo ser consumidos em semanas ou meses sob condições favoráveis de biodegradação (STROMBERG e KARLSSON, 2009).

1.2.2 Polímeros Verde

São polímeros que eram obtidos pela sintetização de matéria-prima proveniente de fonte fósseis, mas que devido a avanços tecnológicos passaram também a ser sintetizados a partir de matéria prima proveniente de fontes renováveis (OLIVEIRA, 2015).

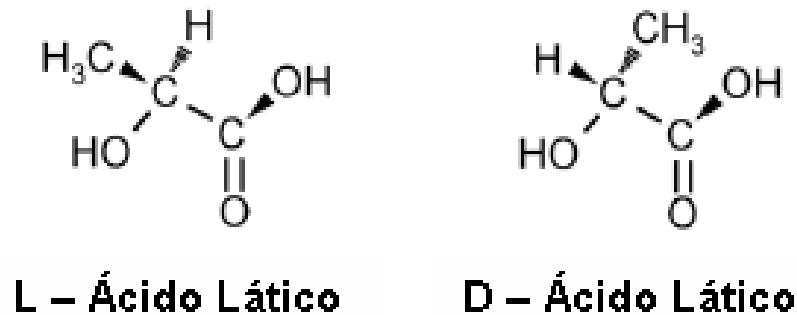
1.3 **Poli (ácido láctico) (PLA)**

O PLA tem como base o ácido láctico e é um dos principais biopolímeros da categoria dos polímeros biodegradáveis, devido às propriedades físicas e mecânicas apresentada por ele. As aplicações do PLA vão desde filmes, bandejas termoformadas de frutas e legumes, sacos de lixo biodegradáveis, até a produção de cápsulas para a liberação temporária de fertilizantes e pesticidas no solo (SILVA, 2014).

1.3.1 Monômero

A obtenção do poliéster linear alifático, PLA, se dá por meio de uma polimerização tendo como monômero inicial o ácido láctico [3]. O ácido 2-hidroxiopropanóico – nome oficial do ácido láctico pela IUPAC – é utilizado como matéria prima em diversos tipos de indústrias, como a farmacêutica e de cosméticos, por exemplo. Sua produção natural se dá por meio de animais, plantas e microrganismos. Os isômeros L-(+) e D-(-) (Figura 1) podem ser encontrados nos ácidos produtos bacterianos, enquanto os mamíferos produzem apenas o isômero L-(+), motivo pelo qual é o mais facilmente assimilado pelo organismo (BRITO et. al, 2011).

Figura 1 – Enantiômeros L-(+) e D-(-) do ácido láctico.



Fonte: (OLIVEIRA, 2015)

1.3.2 Propriedades PLA

As propriedades mecânicas do PLA podem variar em uma larga escala, desde plásticos macios e flexíveis, até materiais rígidos e de alta resistência mecânica.

O PLA tem a Tg (temperatura de transição vítrea) por volta de 60°C, e a Tm (temperatura de fusão) de 155°C. Observa-se que esta Tg tem o valor acima da temperatura ambiente, apresentando este material, comportamento frágil e vítreo nesta temperatura (SILVA, 2014).

1.3.3 Cristalinidade do PLA

Uma propriedade muito importante dos polímeros é a taxa de cristalinidade onde a cristalinidade é a indicação da quantidade da região cristalina no polímero em relação ao conteúdo amorfo. A cristalinidade influencia muitas propriedades do polímero, incluindo dureza, resistência à tração, rigidez e pontos de fusão. Assim, ao selecionar um polímero para uma aplicação requerida, sua cristalinidade desempenha o papel principal (FARAH, 2016)

O controle da cristalinidade do PLA é fundamental para estender sua aplicação. Compreender o comportamento de cristalização é crucial para controlar a

taxa de degradação do PLA, resistência térmica e ótica e as propriedades mecânicas e de barreira (SAEIDLOU, 2012).

Foram feitas inúmeras investigações sobre a nucleação e a plastificação heterogênea como meio de melhorar a cinética de cristalização. Importantes melhorias na taxa de nucleação podem ser obtidas com adição de minerais tal como o talco, e com compostos orgânicos, tais como compostos de hidrazida. As maiores taxas de cristalização foram obtidas ao adicionar tanto agentes nucleantes, quanto plastificantes ao PLA. Isso amplia a janela de cristalização e permite que a cristalização ocorra a altas taxas de resfriamento. Essas melhorias permitem o desenvolvimento e produção de peças de PLA extrudadas ou moldadas por injeção com maior resistência térmica (SAEIDLOU, 2012).

A cristalinidade do PLA é diretamente dependente da quantidade de D e L-lactídeos e ácido L-lático presente na estrutura polimérica. É possível encontrar polímeros totalmente amorfos quanto semicristalinos com até 40% de cristalinidade. Resinas de PLA com um teor de ácido L-lático acima de 93% são semicristalinas. Já as resinas com um teor entre 50-93% de ácido L-lático são totalmente amorfas, devido a imperfeições que este estereoisômero promove na estrutura cristalina das cadeias, reduzindo a cristalinidade dos polímeros (AURAS, 2003)

PLA é caracterizado por excelentes propriedades ópticas e alta resistência à tração, mas infelizmente, é rígido e quebradiço à temperatura ambiente devido à sua $T_g \sim 60^\circ \text{C}$. Potencialmente, o PLA cumpre as exigências da indústria de embalagem para a maioria dos objetos rígidos, mas o polímero precisa ser plastificado para ser usado como filmes macios. De fato, desenvolver materiais de embalagem exigem alta flexibilidade e, portanto, não há tolerância para o filme polimérico rasgar ou rachar quando submetido a estresse durante a fabricação ou uso da embalagem. Em contrapartida, outros requerimentos que incluem transparência, baixa cristalinidade e propriedades de barreira também são relevantes para estas aplicações, o que torna um desafio o desenvolvimento desses materiais. Plastificantes são amplamente utilizados para melhorar a processabilidade, flexibilidade e ductilidade de polímeros (FARAH, 2016).

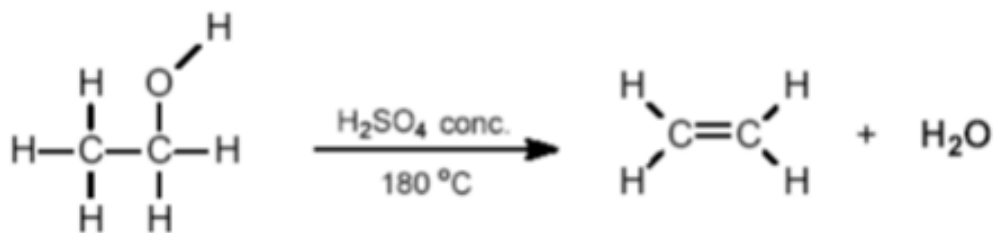
1.4 Polietileno de Alta Densidade (HDPE)

O polietileno de alta densidade também conhecido como HDPE (high density polyethylene) é um polímero etilênico, não tóxico, flexível, parcialmente cristalino (COUTINHO, 2003).

O HDPE consiste em um polímero obtido por meio de polimerizações de adição a partir do monômero etileno. Oficialmente nomeado como eteno, o monômero etileno também é usado como matéria prima não só para a obtenção do HDPE como também de outros produtos, como borrachas sintéticas, inseticidas, explosivos, dentre outros (OLIVEIRA, 2015).

A síntese do etileno é realizada por meio de uma reação de desidratação do álcool etílico (Figura 2), à 180°C, contando normalmente com o uso de um ácido como catalisador (OLIVEIRA, 2015).

Figura 2 – Reação de desidratação do etileno.



Fonte:(OLIVEIRA, 2015)

O verdadeiro avanço tecnológico apresentado ao mercado polimérico atualmente é a possibilidade de uso do bioplástico polietileno verde (PE-verde) que está disponível no mercado desde 2017. O PE-Verde apresenta a grande vantagem de ser sintetizado a partir do etanol proveniente da cana de açúcar, ou seja, a partir de fontes renováveis abundantes no Brasil ao invés de combustíveis fósseis (OLIVEIRA, 2015).

1.4.1 Propriedades HDPE

As propriedades do HDPE são influenciadas por sua massa molar e por sua cristalinidade. O polietileno de alta densidade possui densidade entre 0,95 e 0,97 g/cm³. e cristalinidade acima de 90%. Devido a essa alta cristalinidade a fusão do HDPE ocorre em temperaturas altas (entre 130 e 141 °C) (CANEVALORO 2002). Portanto a orientação, o alinhamento e o empacotamento das cadeias são mais eficientes e as forças intermoleculares agem mais intensamente (COUTINHO, 2003).

As propriedades mecânicas do polímero são influenciadas fortemente pela cristalinidade, peso molecular, teor de ramificação, estrutura morfológica e orientação. As propriedades mais relevantes são elevada resistência a tração, elevadas características de rigidez, abrasão e impacto (CANDIAN, 2007).

Quanto à resistência ao impacto, os polímeros com baixa massa mol são mais frágeis enquanto os polímeros com alta massa molecular são menos frágeis (COUTINHO, 2003).

A existência de ramificações e a orientação das cadeias também são determinantes para as propriedades mecânicas. Enquanto o maior número de ramificações possibilita maior alongamento e conseqüentemente, redução à resistência a tração, o aumento na orientação favorece maior empacotamento do polímero lhe atribuindo maior rigidez. CABRAL (2016) em seu trabalho sobre caracterização de amostras de polietileno de alta densidade (HDPE), objetivou analisar o módulo de elasticidade, tensão de escoamento por meio de ensaio de tração, analisar microestrutura das amostras por meio de microscopia ótica e eletrônica de varredura, comparar os dados auferidos entre amostras e confrontar com valores disponíveis na literatura. Os resultados obtidos comprovaram que os PEAD apresentam maior módulo de elasticidade, 125 MPa e tensão de escoamento 15 MPa, o que lhes confere melhores propriedades mecânicas e maior resistência à deformação.

Análises microscópicas comprovaram que o HDPE, que apresentam uma estrutura semicristalina, capaz de absorver grande quantidade de energia e aferir ao material uma maior resistência à deformação, quando submetido à situação de fratura (CABRAL, 2016).

1.5 Aditivos

São adicionados aditivos às composições poliméricas a fim de se obter polímeros com maior estabilidade durante processamento e o uso, menor custo, melhora das propriedades específicas, e outros objetivos (RABELLO, 2007).

Os aditivos devem atender os seguintes requisitos:

- Eficientes em sua função – quanto menor a quantidade necessária para que o aditivo confira aos produtos as propriedades exigidas, melhor.
- Estáveis na condição de processamento – Os polímeros geralmente são processados em temperaturas elevadas, o que pode provocar decomposições em aditivos termicamente sensíveis.
- De fácil dispersão – O desempenho do produto diminui muito em composições com dispersão deficiente.
- Não migrar.
- Ser atóxico e não provocar gosto ou odor.
- Não afetar negativamente as propriedades do polímero.
- Ser de baixo custo.

1.5.1 Tipos de Aditivos

Conforme dito anteriormente, os aditivos muitas vezes são necessários para alterar as propriedades dos polímeros, tornando-os mais rígidos ou flexíveis ou até mesmo mais baratos. Eles também podem ser usados para conferir estabilidade ao material durante o serviço e/ou durante o processamento. Em vista disso, os aditivos podem ser classificados em duas categorias gerais: (RABELLO, 2007).

- Aditivos protetores: estabilizantes, lubrificantes e antiestáticos.
- Aditivos modificadores: plastificantes, cargas (reforçadores da estrutura), nucleantes, pigmentos, espumantes, retardantes de chama e modificadores de impacto.

1.5.2 Aditivos- Cargas Minerais

Cargas minerais correspondem a minerais ou rochas que são encontrados na natureza, tais como o calcário, calcita (carbonato) a mica a sílica, talco entre outros. As propriedades das cargas minerais são influenciadas pelo tamanho da partícula, pela forma, pela dureza, composição química, estrutura cristalina (LIMA, 2007).

As cargas minerais são adicionadas aos compósitos poliméricos com objetivo de: redução de custo, melhoras no processamento, controle da densidade, controle de expansão térmica, melhoras das propriedades mecânicas como a dureza e a resistência ao rasgo (LIMA, 2007).

A atuação da carga mineral no compósito polimérico depende da concentração utilizada. Podendo este aditivo atuar tanto como carga quanto como agente nucleante (agente nucleante tem a função de aumentar o grau de cristalinidade e diminuir o tamanho dos esferulitos) (HADAL, 2004).

1.5.3 Carbonato de Cálcio (CaCO₃)

É uma carga muito aplicada na indústria do polímero plástico, devido à sua branquura, baixa abrasividade, faixa variada de tamanhos de partícula, baixo índice de refração, boa dispersibilidade, aprovação para uso em contato com alimentos e baixo custo (NASCIMENTO, 2016).

É uma carga que pode ser encontrada em rochas sedimentares. As formas cristalinas encontradas podem ser a calcita (forma termodinamicamente estável do CaCO₃) e a aragonita (fase polimórfica metaestável). A posição dos íons na estrutura do cristal é o que define a forma cristalina (NASCIMENTO, 2016).

O CaCO₃ apresenta a capacidade de afetar diretamente o grau de cristalinidade e a nucleação dos cristais, alterando o tempo dos processos de moldagem por injeção, o que para a indústria é mais interessante. Além disso, a alta pureza do CaCO₃ contribui na manutenção da cor branca do compósito, vantagem que não é encontrada em algumas cargas como talco, por exemplo, que devido as impurezas presentes sofre variação de cor (HADAL, 2004).

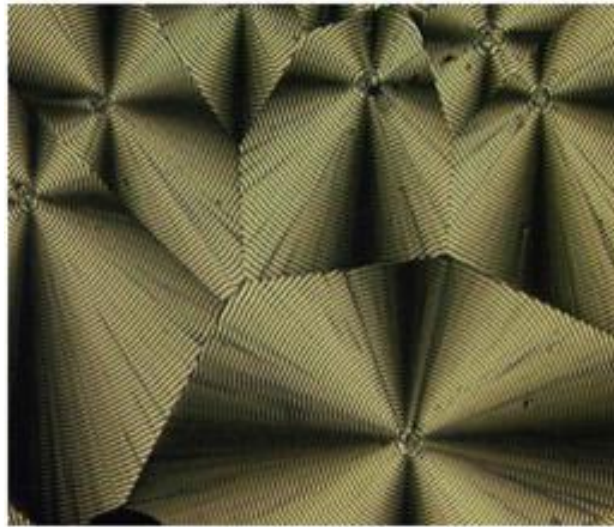
1.5.4 Aditivação do PLA

A produção do PLA apresenta inúmeras vantagens: pode ser obtido de fontes agrícolas renováveis, sua produção consome quantidades consideráveis de dióxido de carbono, é reciclável e compostável, sendo uma alternativa do ponto de vista ambiental. Porém este material puro apresenta algumas limitações importantes de aplicação tais como elevada fragilidade, taxa de cristalização lenta e baixa temperatura de distorção térmica e por isto são encontrados na literatura vários estudos para melhorar suas propriedades físicas e mecânicas tais como flexibilidade, resistência ao impacto e processamento através da incorporação de aditivos (PEREIRA e MORALES, 2014).

A falta de estabilidade térmica do PLA é uma limitação para a fabricação de embalagens termoformadas. Para solucionar essas limitações, faz-se o uso de aditivos nucleantes. Estes agentes levam ao aumento do grau de cristalinidade (χ_c), modificando a cinética de cristalização, como também o tamanho dos cristais (PEREIRA e MORALES, 2014; OLIVEIRA, 2015).

Os esferulitos são considerados agregados cristalinos, estruturas de maior organização e de grande escala. Essas estruturas podem ser observadas através de um microscópio de luz polarizada, conforme apresentado na Figura 3, onde aparecem em forma de cruz de malta. O fenômeno de orientação das estruturas esferulíticas é associado às orientações moleculares características da morfologia das lamelas (FREITAS, 2014).

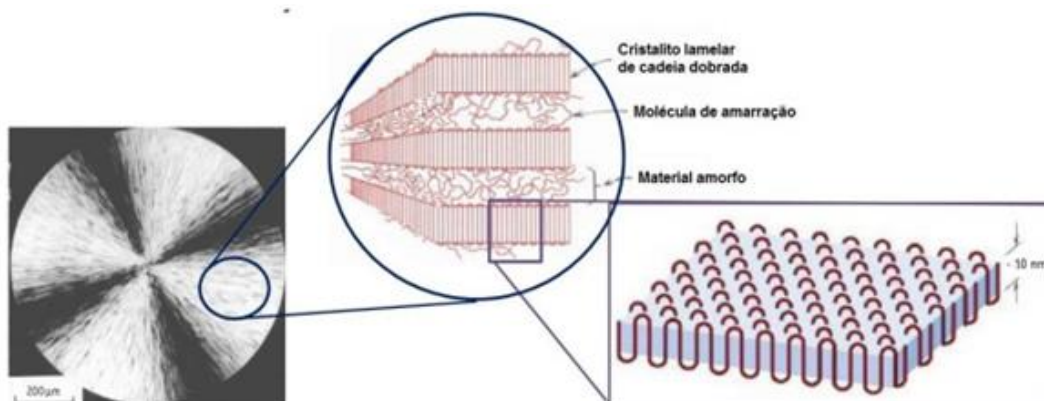
Figura 3 – Esferulitos observados através de microscópio óptico de luz polarizada



Fonte: (FREITAS, 2104).

Os esferulitos são compostos por diversos monocristais chamados de cristalitos, que contém feixes (lamelas), os quais correspondem às regiões cristalinas e se interligam através de regiões amorfas, como esquematizado na Figura 4 (FREITAS, 2014).

Figura 4 – Estrutura esferulítica de materiais poliméricos



Fonte: (FREITAS, 2014).

O aumento do χ_c irá refletir nas propriedades de dureza e módulo de elasticidade, bem como no tempo de cristalização do polímero durante o processo de injeção. A redução desse tempo é importante para diminuir o ciclo de injeção, o que é bastante interessante industrialmente (RABELLO, 2007).

Um estudo feito por M. Day, A. Victoria Nawaby e X. Liao (2006), a respeito do comportamento de cristalização do PLA e seus compósitos mostram as variações destas propriedades, destacando significativas alterações da cinética de cristalização do PLA quando este é cristalizado a partir da massa fundida de um compósito. Os resultados obtidos no estudo indicaram que a presença do aditivo neste processo alterou diretamente a nucleação e a taxa de cristalização do polímero em questão, ficando taxa aumentada em um fator até 20 vezes dependendo do tamanho da partícula do aditivo utilizado.

Moreno (2014), em seu estudo sobre avaliação do efeito do CaCO_3 nanopartícula nas propriedades mecânicas, térmicas e reológicas do PLA comercial no setor de embalagens mostrou que nano-cargas, tais como argilas, sílica, nanopartículas de TiO_2 e CaCO_3 são opções a serem adicionadas ao PLA com o objetivo de melhorar as propriedades térmicas, mecânicas e reológicas do material.

Nekhamanuraka (2014), apresentou um estudo sobre a influência de micro / nanopartícula de CaCO_3 na estabilidade térmica e no comportamento reológico de fusão do poli ácido láctico. Seu objetivo foi investigar o efeito do tamanho de micro / nanopartículas de carbonato de cálcio nestas propriedades. Foram fabricadas chapas planas de CaCO_3 -PLA em uma extrusora corrotativa de parafuso duplo. O tamanho das partículas do aglomerado de micro / nano- CaCO_3 foi observado por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os picos de absorção analisados por espectrometria no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) revelaram que todos os tipos de CaCO_3 foram tratados por ácido graxo. A quantidade de ácido graxo na superfície do micro- CaCO_3 foi menor que na superfície do nano- CaCO_3 . No estudo reológico, verificou-se que a adição de nano- CaCO_3 tratado com ácidos graxos reduziu a viscosidade dos biocompósitos de CaCO_3 -PLA devido à degradação térmica do PLA. Adicionando-se micro- CaCO_3 , a viscosidade do PLA extrudado se manteve próxima ao PLA puro.

Liang (2013), em seu estudo sobre as propriedades cristalinas dos compósitos de Poli(ácido L-láctico) e nano -carbonato de cálcio (nano- CaCO_3) mostrou que a temperatura inicial de cristalização, a temperatura de cristalização e a temperatura final de cristalização, bem como o grau de cristalinidade dos compósitos, foram evidentemente superiores aos da resina de PLLA pura, enquanto o intervalo de temperatura de cristalização diminuiu ligeiramente. A melhoria do grau

de cristalinidade pode ser atribuída à nucleação heterogênea do nano-CaCO₃ na matriz.

Zhang (2003), estudou o papel do carbonato de cálcio nanométrico e da taxa de deformação nas propriedades de tração do HDPE. Para este propósito, amostras de tração de HDPE puro e HDPE 10% em volume de CaCO₃ foram preparadas usando métodos de extrusão seguido por moldagem por injeção. O teste de tração foi feito em diferentes taxas de deformação. Os resultados dos testes mostraram que a adição de 10% em volume de carbonato de cálcio nanométrico causou um aumento tanto na tensão de escoamento como no módulo de Young do HDPE, ao contrário do seu alongamento. Também foi concluído que a taxa de deformação do HDPE diminuiu à medida que o carbonato de cálcio nanométrico foi adicionado.

1.6 Microscopia de luz polarizada

A luz polarizada é uma técnica de aprimoramento de contraste que melhora a qualidade da imagem obtida com materiais birrefringentes quando comparada a outras técnicas, como iluminação de campo escuro e campo claro, contraste de interferência diferencial, contraste de fase, contraste de modulação de Hoffman e fluorescência. Os microscópios de luz polarizada têm elevada sensibilidade e podem ser utilizados para estudos quantitativos e qualitativos dirigidos a uma ampla variedade de amostras anisotrópicas (amostras cujas propriedades variam com a direção de análise considerada) (ROBINSON e DAVDSON, 2018).

1.6.1 O microscópio de Luz Polarizada

O microscópio de luz polarizada é projetado para observar e fotografar amostras que são visíveis principalmente devido ao seu caráter opticamente anisotrópico. Para realizar essa tarefa, o microscópio deve estar equipado com um polarizador, posicionado no caminho da luz em algum lugar antes da amostra, e um analisador (um segundo polarizador, conforme Figura 5), colocado no caminho óptico entre a abertura traseira objetiva e os tubos de observação ou porta da câmera. O contraste da imagem surge da interação da luz polarizada no plano com uma amostra birrefringente (ou duplamente refratora) para produzir dois

componentes individuais da onda que são polarizados em planos perpendiculares entre si. As velocidades desses componentes, que são denominadas as frentes de onda ordinárias e extraordinárias (Figura 5), são diferentes e variam de acordo com a direção de propagação através do espécime. Depois de sair da amostra, os componentes da luz ficam fora de fase, mas são recombinados com interferência construtiva e destrutiva quando passam pelo analisador. Os componentes ópticos e mecânicos críticos de um moderno microscópio de luz polarizada são ilustrados na Figura 5 (ROBINSON e DAVDSON, 2018).

Figura 5 – Configuração do microscópio de luz polarizada



Fonte: (ROBINSON e DAVDSON, 2018).

A microscopia de luz polarizada é capaz de fornecer informações sobre a cor de absorção e os limites do caminho óptico entre minerais de diferentes índices de refração, de forma semelhante à iluminação de campo claro, mas a técnica também pode distinguir entre substâncias isotrópicas e anisotrópicas. Além disso, a técnica

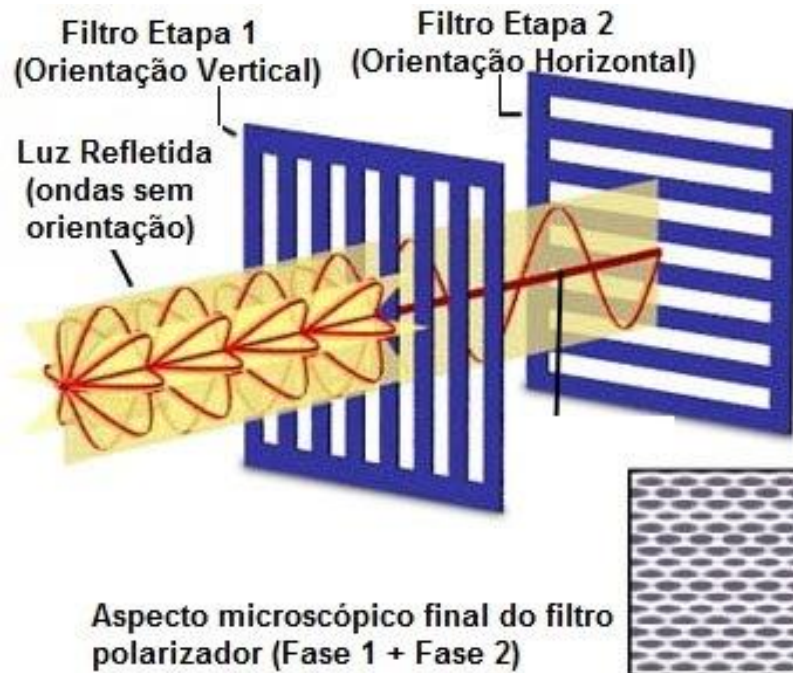
de aprimoramento de contraste explora as propriedades ópticas específicas da anisotropia e revela informações detalhadas sobre a estrutura e composição de materiais que são inestimáveis para fins de identificação e diagnóstico (ROBINSON e DAVDSON, 2018).

Os materiais isotrópicos, que incluem uma variedade de gases, líquidos, vidros não estressados e cristais cúbicos, demonstram as mesmas propriedades ópticas quando sondados em todas as direções. Estes materiais possuem apenas um índice de refração e nenhuma restrição na direção de vibração da luz que passa através deles. Em contraste, os materiais anisotrópicos, que incluem 90% de todas as substâncias sólidas, possuem propriedades ópticas que variam com a orientação da luz incidente com os eixos cristalográficos. Eles demonstram uma faixa de índices de refração dependendo da direção de propagação da luz através da substância e nas coordenadas do plano vibracional. Mais importante, os materiais anisotrópicos atuam como divisores de feixe e dividem os raios de luz em dois componentes ortogonais (como ilustrado na Figura 6). A técnica de microscopia de polarização explora a interferência dos raios de luz divididos, pois eles são reunidos ao longo do mesmo caminho óptico para extrair informações sobre materiais anisotrópicos (ROBINSON e DAVDSON, 2018).

A microscopia de luz polarizada (MOLP) é muito utilizada nas ciências geológicas, no estudo de minerais em rochas. No entanto, muitos outros materiais podem ser facilmente analisados com esta técnica, tais como cerâmicas, compósitos de cimento, fibras minerais, polímeros, madeira, macromoléculas biológicas, entre outros. A técnica pode ser usada, com sucesso, e é uma ferramenta excelente para as ciências dos materiais, geologia, química, biologia e até mesmo medicina (SAMPAIO, 2016).

A luz solar natural e quase todas as outras formas de iluminação artificial transmitem ondas de luz cujos vetores de campo elétrico vibram em todos os planos perpendiculares em relação à direção de propagação. Quando os vetores do campo elétrico são restritos a um único plano por filtração, então a luz é dita polarizada em relação à direção de propagação e todas as ondas vibram no mesmo plano (Figura 6) (ABRAMOWITZ e DAVIDSON, 2018).

Figura 6 – Luz que passa através de polarizadores cruzados



Fonte: (adaptada de ABRAMOWITZ e DAVIDSON, 2018).

Na Figura 6, os vetores de campo elétrico de luz incidente estão vibrando perpendicularmente à direção de propagação em uma distribuição igual de todos os planos antes de encontrar o primeiro polarizador. Os polarizadores são na verdade filtros contendo moléculas de polímero de cadeia longa que são orientados em uma única direção. Apenas a luz incidente que está vibrando no mesmo plano das moléculas de polímero orientadas é absorvida, enquanto a luz que vibra perpendicularmente ao plano é passada através do primeiro filtro de polarização. O polarizador 1 é orientado verticalmente ao feixe incidente, de modo que ele passará apenas pelas ondas verticais no feixe incidente. A onda que passa através do polarizador 1 é subsequentemente bloqueada pelo polarizador 2 porque o segundo polarizador é orientado horizontalmente em relação ao vetor de campo elétrico na onda de luz. O conceito de usar dois polarizadores orientados em ângulos retos em relação um ao outro é comumente denominado polarização cruzada e é fundamental para a prática da microscopia de luz polarizada. Em resumo, a técnica de luz polarizada é importante para identificar e diferenciar fases, regiões cristalinas de regiões não cristalinas em diversos materiais, incluindo polímeros (ABRAMOWITZ e DAVIDSON, 2018).

Comisso et al. (2013), apresentaram um estudo experimental sobre o empenamento de peças de polietileno linear de baixa densidade (PELBD) moldadas por rotomoldagem. O efeito de diferentes fatores como espessura da peça, taxa de resfriamento e diâmetro de tubo de ventilação foi avaliado. Cristalinidade e morfologia esferulítica ao longo da espessura das peças rotomoldadas foram avaliadas por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Microscopia Ótica de Luz Polarizada. Concluiu-se que em geral, a cristalinidade e o tamanho de esferulitos se mostraram menores nas posições ao longo da espessura das peças rotomodadas onde as taxas de resfriamento eram mais rápidas.

Xu, et. al. (2014), apresentaram um experimento sobre o melhoramento das propriedades mecânicas de nanocompósitos de poliamida 6-Nanosilica. Um *masterbatch* (MA) de poliamida 6 (PA6)/SiO₂ contendo 20 % (fração de massa) de nano-SiO₂ foi preparado. Posteriormente, o MA reativo preparado foi usado como carga no preparo de nanocompósitos PA6/SiO₂ (RA). A estrutura do RA foi analisada por espectrometria no infravermelho por transformada de Fourier, microscopia eletrônica de transmissão, difratometria de raios-X, microscopia eletrônica de varredura e microscopia óptica de luz polarizada. A morfologia dos esferulitos de PA6 e seus nanocompósitos foram observadas através de microscopia óptica de luz polarizada com sucesso, entretanto não cita as condições de preparação de amostras para a luz polarizada. Concluiu-se que devido ao efeito de impedimento de movimento das cadeias moleculares da PA6 pelas partículas de nano-SiO₂, o tamanho da esfera cristalina de PA6 foi menor e sua forma cristalina também foi afetada

1.7 Desgaste por abrasão

Considerando que um dos objetivos deste trabalho foi estudar a resistência ao desgaste por abrasão / atrito de diferentes compósitos para fins de embalagens e revestimentos, cabe definir o que é a abrasão.

Abrasão pode ser definida como a operação de remoção de partículas de um material pelo seu atrito com outro material, que deverá ser, quase sempre, mais duro que o primeiro. No processo de abrasão o material abrasivo retira material da peça de trabalho, porém se desgasta durante o trabalho e vai perdendo sua capacidade de remoção (FERREIRA, 2007).

A principal consequência da abrasão é o desgaste, que é um fenômeno superficial resultante do atrito entre duas superfícies, estando pelo menos uma em movimento, levando a uma deformação gradual do material e conseqüentemente a perda de espessura do mesmo, podendo fazer com que o material perca sua eficiência quando em serviço. Assim, o desgaste pode ser definido como a perda de material da superfície de um corpo como consequência da interação com outro corpo (FERREIRA, 2007).

A caracterização do desgaste é realizada pela avaliação do material antes e depois do ensaio de abrasão, podendo-se determinar neste processo a perda de massa e a medição da espessura.

1.7.1 Equações de desgaste

Uma expressão quantitativa para o desgaste por adesão foi proposta por Archard (1953). Archard empregou um modelo para o processo de desgaste envolvendo uma constante adimensional, k , para representar a probabilidade de formar uma partícula por desgaste através da junção entre duas superfícies submetidas aos mecanismos de remoção de material (ZMITROWICZ, 2006).

Archard determinou uma expressão para a profundidade de desgaste, dy , formada pelo deslizamento numa determinada distancia, dx (ZMITROWICZ, 2006) :

$$\frac{dy}{dx} = k \cdot \frac{P}{H} \quad (1)$$

onde p é a pressão normal aparente e H é a dureza de penetração da superfície do material desgastado. Usando a relação,

$$p = \frac{F_N}{A} \quad (2)$$

onde F_N é a força normal aplicada, A é a área de contato aparente e $A_{0(eff)}$ é a área de contato real entre as superfícies:

$$A_{0(eff)} = \frac{F_N}{H}. \quad (3)$$

Pode ser visto que a taxa de desgaste linear $\frac{dx}{dy}$ é proporcional a área de contato real durante a interação. A área real entre as partes aumenta com o decréscimo da dureza do material desgastado e com o acréscimo da força normal F_N :

$$\frac{dy}{dx} = k \cdot \frac{A_{0(eff)}}{A} \quad (4)$$

Se a razão $\frac{A_{0(eff)}}{A}$ atingir o valor zero, teoricamente, não deve ocorrer o desgaste.

A equação (4) envolve parâmetros conhecidos, exceto o coeficiente de desgaste, k , em que se deve analisar o desgaste adesivo para solucionar o problema. Assim como a maioria das propriedades de contato dos materiais, qualquer contaminação ou lubrificação interfacial, a constituição química da superfície e as forças originadas entre as partes são considerações fundamentais para k . Além disso, simplificações podem ser realizadas pela separação das propriedades do material, modificando-se a equação (4) para:

$$\dot{W} = \frac{\Delta V}{A \cdot L} \quad (5)$$

onde \dot{W} é a taxa de desgaste adimensional.

Determina-se a expressão acima, efetuando-se as substituições seguintes:

$$A \cdot dy \rightarrow \Delta V \text{ (volume desgastado em } m^3\text{)}$$

$$dx \rightarrow L \text{ (distância de deslizamento em } m\text{)}$$

Sabendo-se que Δm = perda de massa causada pelo desgaste e ρ = massa específica do material removido, tem-se que:

$$\dot{W} = \frac{\Delta m}{A \cdot L \cdot \rho} \quad (6)$$

A resistência ao desgaste do material é dada por W^{-1} .

A taxa de desgaste específica (\dot{W}_s) tem dimensão inversa à da tensão (m^3/Nm) (KLAUS, 1984 e D'ALMEIDA, 2009).

$$\dot{W}_s = \frac{\dot{W}}{P} \quad \therefore \quad \dot{W}_s = \frac{\Delta V}{F_N \cdot L} \quad (7)$$

d'Almeida (2009) utilizou com sucesso o modelo de Archard quando objetivou analisar a resistência a abrasão de um material compósito epóxi-rejeito industrial através de ensaios laboratoriais com a utilização de corpos de prova.

Coelho (2014) realizou um estudo comparativo das propriedades mecânicas do polietileno de ultra-alto peso molecular puro, quanto à influência da adição da casca de arroz no reprocessamento (PEUAPM). Neste caso, o ensaio de abrasão teve como finalidade avaliar a capacidade de desgaste à temperatura ambiente, sem impacto e sem tensionamento, semelhante à das aplicações mecânicas mais comuns. Para cada material, a abrasão foi medida por perda de massa e convertida em perda volumétrica pela sua densidade. Os resultados confirmaram que as propriedades do desempenho mecânico a tração, impacto, dureza e abrasão do compósito de PEUAPM/casca de arroz foram inferiores em relação ao material padrão/sem carga, porém houve uma melhora no módulo do ensaio de flexão.

Perfetti (2012) estudou o atrito e a resistência a abrasão de partículas revestidas com polímeros pré-misturados. Partículas de núcleo Purox-S e Cellets 1000 foram revestidas por três diferentes sistemas de polímeros pré-misturados (Opadry®, Kollicoat® IR e Instacoat AQUA). O teste de abrasão foi usado para observar o comportamento das partículas com diferentes revestimentos, com o objetivo de medir especificamente a resistência a forças tangenciais (abrasão) das partículas. Este teste provou ser confiável conduzindo experimentos em diferentes partículas com diferentes revestimentos e permitiu obter o coeficiente de abrasão, que se mostrou único para cada substrato. Além disso, mudanças na superfície da partícula em função das condições do experimento foram visualizadas através de imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura.

2 MATERIAIS E METÓDOS

2.1 Produção dos Nanocompósitos

A produção dos nanocompósitos PLA/HDPE-g-AM/HDPE-VERDE/n-CaCO₃ de interesse ocorreram por meio de diferentes proporções de misturas de PLA e polietileno proveniente de fonte renovável (HDPE-Verde), viabilizada pela ação do agente compatibilizante polietileno enxertado com anidrido maleico (HDPE-g-AM) e do aditivo carbonato de cálcio nanoparticulado (n-CaCO₃). Esses materiais foram obtidos pelo grupo de pesquisa de polímeros da Universidade do Estado do Rio de Janeiro (OLIVEIRA, 2015).

O polímero biodegradável testado foi o poli(ácido láctico) (PLA) em pellets o qual apresenta o nome comercial INGEO 2003D. Este material, fornecido pela *NatureWorks LLC*[®], possui *grade* adequado para aplicações variadas, podendo ser processado por extrusão e também moldagem por termoformação ou injeção. Algumas propriedades típicas do material fornecidas pelo fabricante são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Propriedades típicas do PLA INGEO 2003D.

Propriedades gerais da resina	Valor Nominal	
Temperatura de Fusão, T_m (°C)	150 – 160	
Temperatura de Transição Vítrea, T_g (°C)	58	
Temperatura de Cristalização, T_c (°C)	100 – 120	
Propriedades Físicas	Ingeo2003D	Método ASTM
Densidade específica (g/cm ³)	1,24	D792
MFI (g/10min, 210°C, 2,16 Kg)	6	D1238
Resistência à tração (MPa)	53	D882
Tensão no escoamento (MPa)	60	D882
Módulo de Young (GPa)	3,5	D882

FONTE: Adaptado trabalho de Oliveira (2015).

Foi utilizado como matriz principal uma resina de polietileno de alta densidade com conteúdo mínimo de 94% proveniente de fonte renovável (HDPE-Verde), de grade SHD-7255LSL. Este material foi fornecido pela empresa Braskem, sendo as propriedades do material fornecidas pelo fabricante e apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2. Propriedades típicas do PEAD-Verde SHD 7255 LSL.

Propriedades	SHD 7255 LSL	Método ASTM
Densidade específica (g/cm ³)	0,954	D792
MFI (g/10min, 190°C, 2,16 Kg)	4,5	D1238
Resistência à tração (MPa)	27	D638
Alongamento no escoamento (%)	7,9	D638
Módulo de Flexão Secante a 1% (MPa)	1270	D790

FONTE: Adaptado trabalho de Oliveira (2015).

O *grade* de CaCO₃ nanoparticulado (n-CaCO₃) usado no presente trabalho foi o NPCC-201, fornecido pela Nanotechnology Company e, segundo o fabricante, apresenta uma faixa de tamanho de partícula entre 40-90 nm.

O compatibilizante usado para viabilizar a interação matriz-carga e matriz-fase dispersa foi o polietileno de alta densidade modificado com anidrido maleico (HDPE-g-MA). O material foi fornecido pela empresa Chemtura foi o *grade Polibond 3009*. Na Tabela 3 são apresentadas algumas propriedades fornecidas pelo fabricante deste material.

Tabela 3. Propriedades típicas do PEAD-g-MA (Polibond 3009).

Propriedades gerais da resina	Polibond 3009	Valor Nominal
Temperatura de Fusão, T _m (°C)	127	-
Densidade específica (g/cm ³)	0,95	D 792
MFI (g/10min, 190°C, 2,16 Kg)	3 - 6	D 1238
Teor de Anidrido Maléico (%)	1.0	-

FONTE: Adaptado trabalho de Oliveira (2015).

2.1.2 Procedimentos experimentais para a obtenção dos nanocompósitos

Conforme dito, os nanocompósitos foram obtidos pelo grupo de pesquisa de polímeros da Universidade do Estado do Rio de Janeiro e relacionados ao trabalho de Oliveira (2015).

O estudo em questão foi realizado de acordo com as seguintes etapas:

- 1 - Caracterização das Matérias-primas;
- 2 - Definição da Matriz e da Fase dispersa;
- 3 - Avaliação do efeito do n-CaCO₃ nos polímeros PLA e HDPE-Verde; Avaliação do compatibilizante na mistura PLA/HDPE-Verde;
- 4 - Planejamento dos procedimentos, processamento dos compósitos e caracterização de diversos parâmetros dos mesmos.

A Tabela 4 mostra as composições (percentagens em peso) utilizadas de PLA para cada mistura PLA + HDPE, além das quantidades de nanopartículas de CaCO₃ e a velocidade de rotação que foi utilizada na confecção dos compósitos.

Tabela 4 – Composição % em peso e velocidade de rotação utilizada na confecção dos corpos de prova testados.

Mistura	Rotação rpm	PLA (%)	n-CaCO ₃ (%)	HDPE (%)	PEAD-g-MA (%)
EXP 01	160	7	4	82	10
EXP 02	160	28	1	61	10
EXP 03	340	7	1	82	10
EXP 04	340	28	1	61	10
EXP 05	340	28	4	58	10
PLA (puro)	250	100	-	-	-
HDPE (puro)	250	-	-	100	-

PLA puro e HDPE puro também foram considerados para parametrização. As misturas foram nomeadas conforme seus percentuais de PLA e n-CaCO₃.

2.2 Procedimentos Experimentais

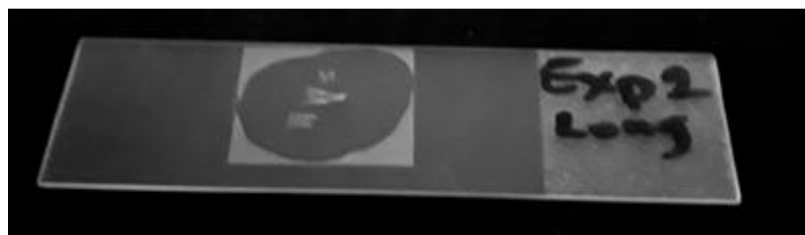
2.2.1 Luz polarizada transmitida

Foram cortadas amostras finas com aproximadamente 6 μm de espessura no sentido longitudinal e transversal de laminação dos compósitos, para cada condição testada, em um micrótomo da marca RWC MT 990. Não foi possível obter amostra com uniformidade de espessura, devido à dificuldade encontrada no corte do material.

As amostras finas foram fixadas em lamínulas e observadas através de microscópio ótico com sistema de luz polarizada da Marca ZEISS Axiolmager M2m e com sistema digital para aquisição de imagens pertencente ao Laboratório de Microscopia Digital da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC Rio). Foram geradas imagens em campo claro à zero grau e à 75 graus de ângulo de polarização para cada par de amostras finas (longitudinal e transversal).

A Figura 7 exemplifica as amostras finas fixadas em lamínula para observação por microscopia por luz polarizada no sistema de transmissão.

Figura 7 – Exemplo de Amostras finas (espessura de 6 micrometros).



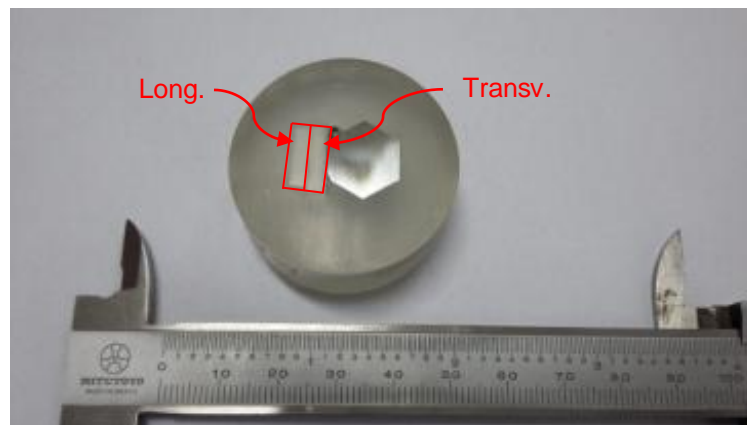
Fonte: O AUTOR, 2019.

2.2.2 Medidas de microdureza Vickers (HV)

Amostras obtidas no sentido transversal e longitudinal de laminação dos corpos de prova foram cortadas e embutidas em resina de cura à frio (Figura 8) e, em seguida, sofreram um processo de preparação no qual as superfícies expostas foram polidas com pastas de diamante nas granulometrias 6, 3, 1 e $\frac{1}{4}$ de μm ,

respectivamente. Medidas de microdureza Vickers (HV) para cada condição foram obtidas por meio de um microdurômetro modelo Pantech MV-1000A com carga de 10g e um tempo de 15 segundos de aplicação. Foram realizadas 5 endentações em posições aleatórias para de cada corpo de prova / sentido longitudinal / transversal. A Figura 8 exemplifica a situação das amostras no sentido transversal e longitudinal embutidas em resina de cura a frio para as medições de microdureza Vickers.

Figura 8 – Exemplo de corpo de prova embutido em resina com amostras no sentido longitudinal e transversal de uma das condições testadas para medidas de microdureza HV.



Fonte: O AUTOR, 2019.

2.2.3 Ensaio de Abrasão

O ensaio de abrasão foi executado no Laboratório de Engenharia Mecânica da Faculdade de Engenharia da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Foram quantificadas as perdas de massa durante os testes abrasivos e as massas específicas para todas as condições testadas com a finalidade de se quantificar as perdas em volume dos materiais.

2.2.3.1 Máquina de ensaio de abrasão

A máquina utilizada para o ensaio de abrasão foi VEB (Alemanha) modelo APGi 613.10 seriais nr. 52/80 e 19/70. Montada em bancada, ela constitui-se basicamente de um tambor giratório (cilindro de atrito) apoiado horizontalmente sobre mancais. Seu acionamento é elétrico trifásico, utilizando-se de correia em “V”

e parafusos sem fim na transmissão de velocidades de rotação compatíveis ao ensaio.

O porta corpo de prova possui um dispositivo em formato cilíndrico onde o corpo de prova é fixado, localizado acima e radialmente ao tambor. É dotado de dois movimentos: um de rotação em torno do próprio eixo e um de translação ao longo do eixo do tambor. Tais movimentos são proporcionados por uma cremalheira engrenada ao porta corpo de prova (proporcionando sua rotação) e a um sistema porca – parafuso-sem-fim (proporcionando sua translação), sincronizados à rotação do tambor.

A força de contato máxima sobre o corpo de prova contra a superfície do tambor (carga experimental de prova) é de 1Kgf (9,81N). Entretanto, quando necessário, é possível regular tal força através da colocação ou retirada, na outra extremidade do braço oscilante, de cinco contrapesos, cada qual proporcionando uma diminuição de 100gf (0,981N) sobre o corpo-de-prova, podendo-se dessa forma atingir uma carga mínima de 500gf (4,905N). Neste trabalho foi utilizada sempre a carga de 500gf.

Assim, com a combinação dos três movimentos citados, o corpo de prova durante o ensaio foi pressionado contra o tambor, sofrendo movimento de rotação (no próprio eixo) e helicoidal, ao longo do percurso no tambor. Segundo o manual de operação da máquina, a rotação do porta corpo de prova proporciona resultados com menor dispersão, pois evita a formação de arestas no corpo de prova durante o ensaio. A Figura 9 esquematiza os movimentos da máquina de ensaio de abrasão:

Figura 9 – Esquema dos movimentos sofridos por corpo de prova contra a superfície abrasiva (lixa 1200) na máquina de ensaio de abrasão.



Fonte: O AUTOR, 2019.

2.2.3.2 Metodologia do ensaio

Foi preparado um corpo de prova para cada condição testada conforme (Tabela 4). As amostras foram cortadas e fixadas em um dispositivo feito de acrílico afim de se encaixarem perfeitamente no porta corpo de prova da máquina de ensaios de abrasão. O conjunto (amostra + dispositivo) foi pesado em balança da marca Marte modelo AY220, precisão de 0,0001 g. Os respectivos valores das massas iniciais de cada condição (m_0) foram registrados.

A etapa seguinte constituiu-se no ensaio de abrasão propriamente dito na máquina e conforme Figura 9. O tambor da máquina foi revestido com lixa de granulometria 1200 mesh. Foi utilizada uma lixa nova para cada experimento afim de manter a mesma condição de ensaio para cada amostra. A fixação dos corpos de prova ao porta corpo de prova foi efetuada com o auxílio da porca de ajuste do mesmo. Assim, a máquina era ligada e o porta corpo de prova engrenado manualmente à cremalheira, prosseguindo-se os movimentos sincronizados proporcionados pelo parafuso sem-fim. Uma vez pressionado contra o tambor em rotação, o corpo de prova percorria todo o caminho de atrito num tempo médio de 1,5 min. Este movimento foi repetido por 10 vezes em cada corpo de prova.

Parâmetros técnicos do ensaio:

- Número de rotações do cilindro: 40 ± 1 RPM
- Carga Aplicada (F): 0,5 kgf = 4,905 N
- Distância total percorrida (L): 223,6 m

Após os ensaios, os sistemas dispositivo / corpos de prova foram novamente pesados, onde os valores das massas finais (m_f) eram registrados. Obtinha-se então a diferença entre as massas inicial e final Δm :

$$\Delta m = m_0 - m_f \quad (8)$$

Para a modelagem matemática do desgaste, foram determinadas as densidades de cada compósito, pelo método hidrostático, conforme norma ASTM D297. A Figura 10 exemplifica a realização do método hidrostático.

Figura 10 – Ensaio para determinar a densidade do experimento pelo método hidrostático segundo a norma ASTM D297.



Fonte: O AUTOR, 2019.

2.2.4 Luz polarizada refletida

As amostras embutidas em resina de cura utilizadas para as medidas de microdureza Vickers foram preparadas (lixamento com lixas 400, 600, 800, 1200 mesh e polimento com pastas de diamante de 3, 1 e $\frac{1}{4}$ μm) para serem observadas através de microscópio ótico da Marca ZEISS modelo Axiolmager M2m com sistema

de polarização de luz refletida e com sistema digital para aquisição de imagens pertencente ao Laboratório de Microscopia Digital da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC Rio). Foram geradas imagens em diferentes ângulos de polarização para cada amostra / condição testada.

2.2.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) por *Field Emission Gun* (FEG)

Foi utilizado o MEV com o objetivo de observar a distribuição das nanopartículas de carbonato de cálcio (entre 40 – 90 nm) na matriz de um dos compósitos estudados. Uma pequena amostra do compósito EXP 01 foi submersa em nitrogênio líquido e imediatamente depois fraturada para observação da superfície de fratura no MEV. As partes fraturadas foram fixadas em suportes contendo fita de carbono e então recobertas com carbono para posterior análise ao microscópio. O microscópio utilizado foi da Marca FEI COMPANY modelo No: 943203400701, pertencente ao Laboratório DIMAT do INMETRO.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 5 apresenta os dados extraídos do trabalho Oliveira (2015) que serão utilizados para avaliar os resultados obtidos neste trabalho.

Tabela 5 – Resultados obtidos para cada amostra extraídos de OLIVEIRA, 2015.

Mistura	Rotação rpm	PLA (%)	n-CaCO ₃ (%)	HDPE (%)	χ_c (%)		Módulo Young MPA	Impacto Izod (J/m)
					HDPE	PLA		
EXP 01	160	7	4	79	*	*	940 ± 8	23,8±0,5
EXP 02	160	28	1	61	45,2	10,2	1314±27	20,1±0,9
EXP 03	340	7	1	82	42,1	27,7	907±7	23,7±0,9
EXP 04	340	28	1	61	51,0	25,7	1268±35	20,2±0,3
EXP 05	340	28	4	58	*	*	1326±51	22,4±0,9
PLA (puro)	250	-	-	-	-	0	2916±200	19±1
HDPE (puro)	250	-	-	100	37,0	-	753±79	83±3

* Ocorreu um erro durante a análise que levou a não aquisição dos dados do primeiro aquecimento.

3.1 Análise dos resultados por Luz Polarizada Transmitida

A luz polarizada é usada principalmente para revelar a estrutura de grãos e para distinguir e identificar fases em ligas multifásicas. Outros usos incluem a detecção de orientação preferencial em materiais policristalinos e identificação de inclusões anisotrópicas não metálicas em materiais de matriz metálica opticamente isotrópicos (ASM HANDBOOK, 2004). Uma imagem é obtida no que chamamos campo claro e a outra (par da primeira) é obtida girando-se o material (ângulo de polarização). Assim, considerando que os materiais aqui testados possuíam fases ou regiões cristalinas e, portanto, com arranjo organizado e orientação preferencial, estas regiões seriam então capazes de polarizar a luz transmitida através deles e serem reveladas por esta técnica de caracterização, desde que fossem suficientemente finas e permitissem a transmissão da luz.

Foram geradas imagens de amostras finas com aproximadamente 6 micrometros aos pares para cada uma das condições testadas, com a seguinte correspondência: tudo o que se apresentava com tonalidade escura em uma imagem e que invertia sua tonalidade ficando claro na imagem par correspondente tinha como significado uma região que polarizou a luz, isto é, mostrava uma região

crystalina ou com algum grau de cristalinidade (orientação preferencial) (ASM HANDBOOK, 2004). Variações intensas de tonalidades de uma imagem para outra mostravam regiões com presença de fase cristalina, como fruto da interação das misturas de PLA, HDPE e CaCO₃.

As Figuras 11a-n apresentam exemplos das imagens obtidas com luz polarizada e que foram geradas aos pares para as amostras finas de todas as condições testadas.

Observou-se que para as condições do experimento 1 (Figura 11a e 11b), tanto no sentido longitudinal quanto no sentido transversal, não houve inversão significativa de cores / tonalidades. O que era claro em uma imagem continuou claro no seu par correspondente (seta vermelha) e o que era escuro continuou escuro (seta amarela). OLIVEIRA (2015) não reportou o valor de cristalinidade para este experimento devido a ocorrência de um problema durante a análise. No entanto como o HDPE presente na matriz do compósito é um polímero semicristalino é esperado que alguma cristalinidade fosse observada nas imagens.

Figura 11a – Amostras finas sob luz polarizada para as condições EXP 01 - LONGITUDINAL - aumento 100X - par zero grau – 75 graus de polarização

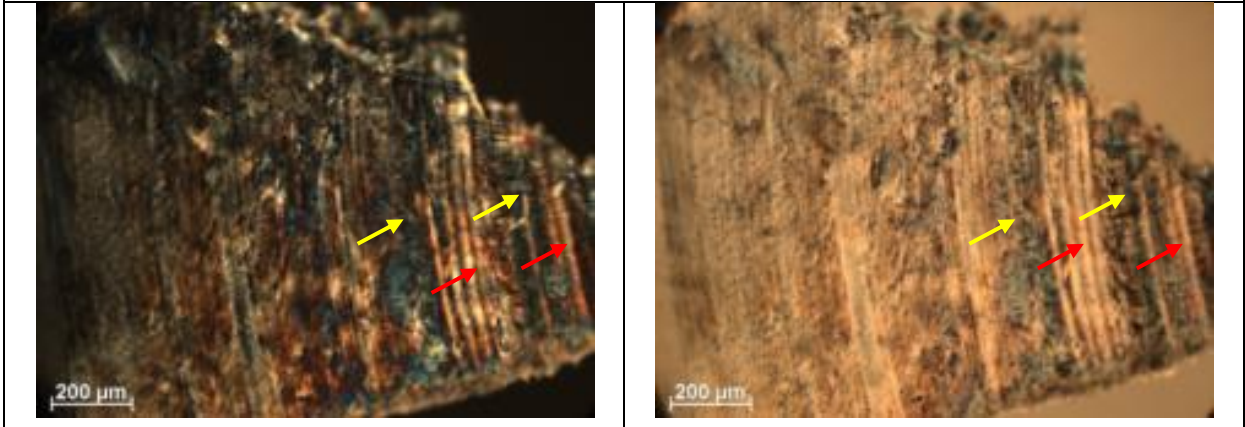
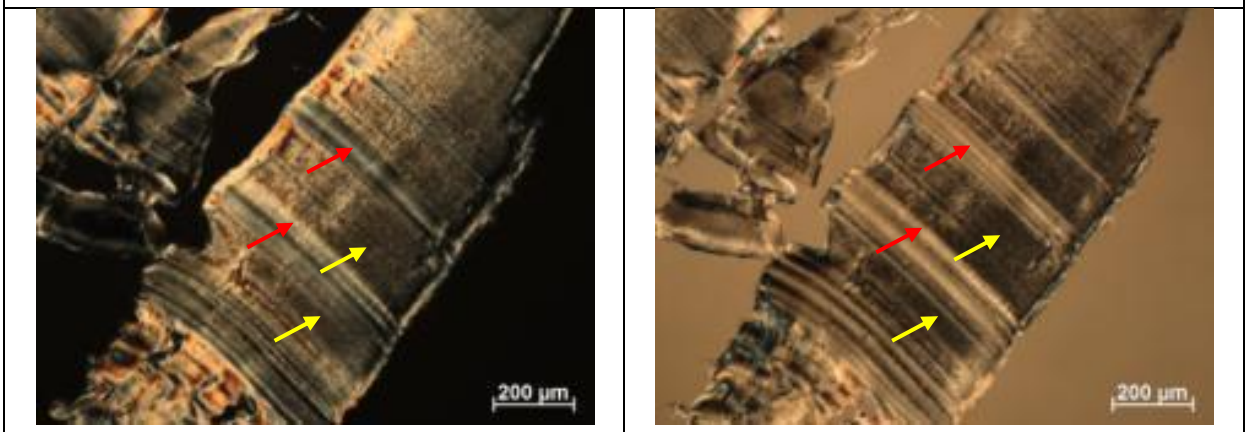


Figura 11b – Amostras finas sob luz polarizada para as condições EXP 01 - TRANSVERSAL - aumento 100X - par zero grau – 75 graus de polarização



Observou-se que para as condições do experimento 2 (Figura 11c e 11d), tanto no sentido longitudinal, como no sentido transversal de laminação dos compósitos, parece conter regiões cristalinas. O que era claro em uma imagem inverteu sua tonalidade ficando escuro no seu par correspondente (seta vermelha), sendo que em alguns locais foram observadas possível orientação preferencial no sentido transversal (quadrado de cor azul). Segundo OLIVEIRA (2015) o experimento 2 possui 45,2% e 10,2% de cristalinidade para o HDPE e PLA respectivamente.

Figura 11c – Amostras finas sob luz polarizada para as condições EXP 02 - LONGITUDINAL - aumento 100X - par zero grau – 75 graus de polarização

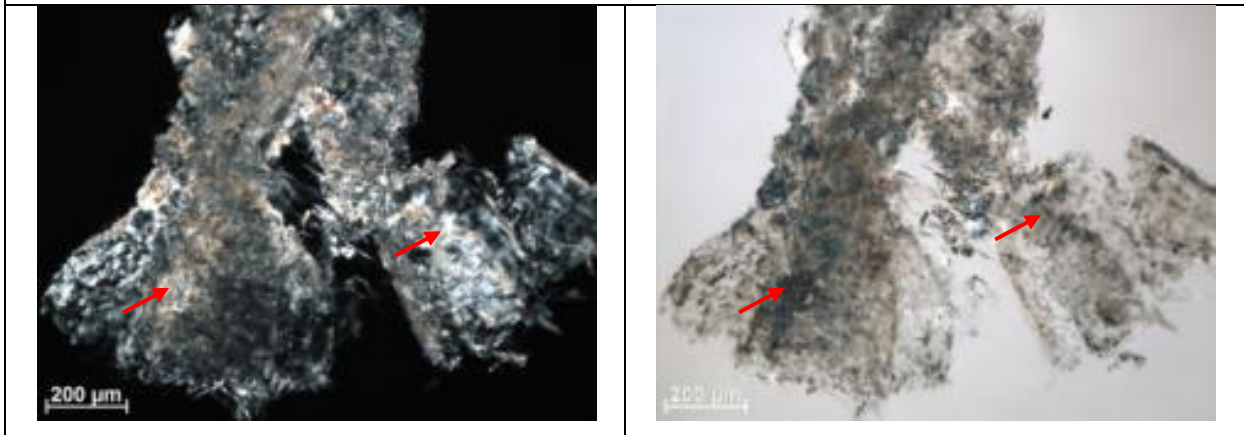
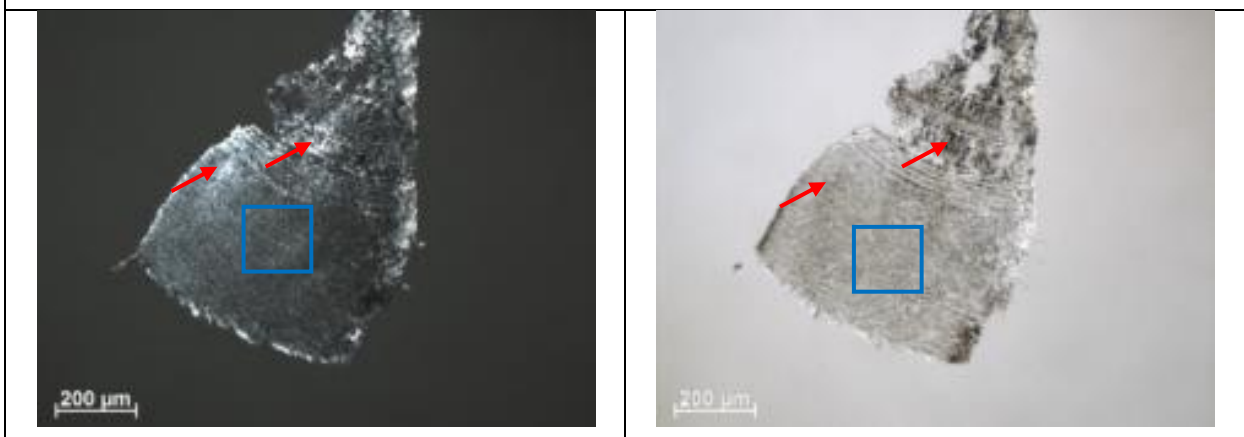


Figura 11d – Amostras finas sob luz polarizada para as condições EXP 02 - TRANSVERSAL - aumento 100X - par zero grau – 75 graus de polarização



Observou-se que para as condições do experimento 3 (Figura 11e e 11f), tanto no sentido longitudinal quanto no sentido transversal parece haver alguma inversão da tonalidade de cores, porém não tão significativa quanto nos experimentos 2, 4 e 5. O que era claro em uma imagem em algumas regiões inverteu a tonalidade e ficou escuro no seu par correspondente (seta vermelha). Já em outras regiões o que era claro em uma imagem continuou claro no seu par correspondente e o que era escuro continuou escuro no seu par correspondente (seta amarela). Esse resultado pode ser efeito de contorno de borda, devido a falta de uniformidade de espessura durante a preparação das amostras. Segundo OLIVEIRA (2015) o experimento 3 possui 42,1% e 27,7% de cristalinidade para o HDPE e PLA respectivamente.

Figura 11e – Amostras finas sob luz polarizada para as condições EXP 03 - LONGITUDINAL - aumento 100X - par zero grau – 75 graus de polarização

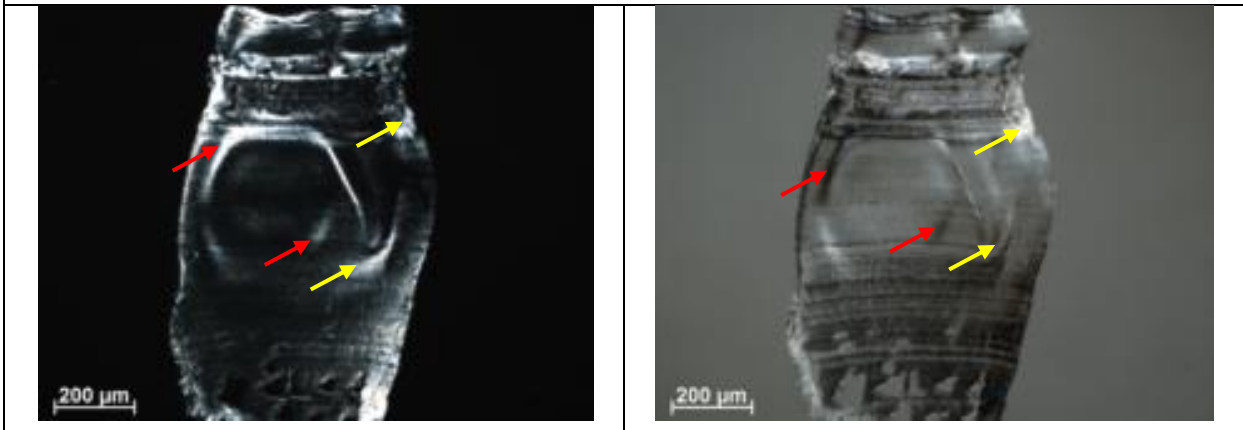
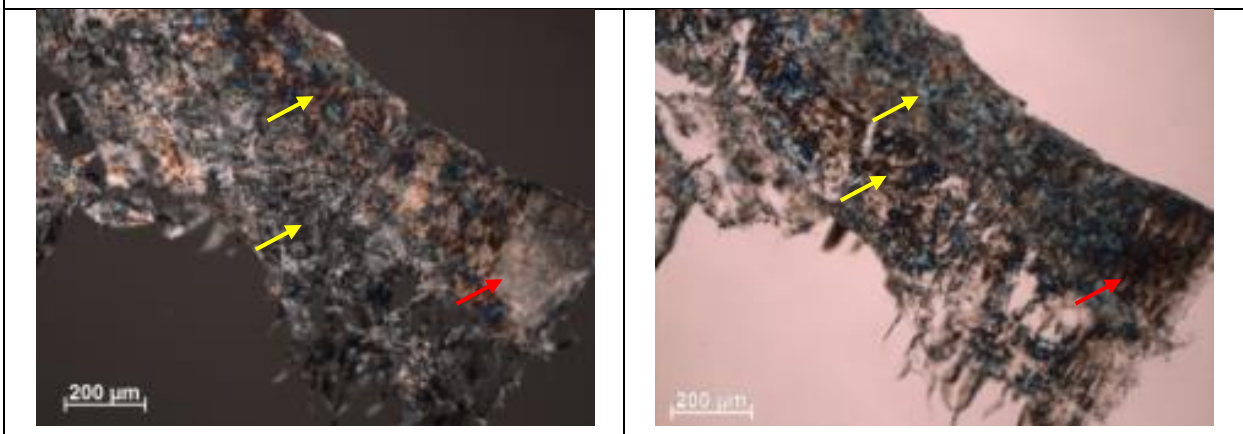


Figura 11f – Amostras finas sob luz polarizada para as condições EXP 03 - TRANSVERSAL - aumento 100X - par zero grau – 75 graus de polarização



Observou-se que para as condições do experimento 4 (Figura 11g e 11h), tanto no sentido longitudinal, como no sentido transversal de laminação dos compósitos, parece conter regiões cristalinas, O que era claro em uma imagem inverteu sua tonalidade ficando escuro no seu par correspondente (seta vermelha), sendo que em alguns locais foi observado um possível emaranhado no sentido transversal (quadrado de cor azul). Segundo OLIVEIRA (2015) o experimento 4 possui 51,0% e 25,7% de cristalinidade para o HDPE e PLA respectivamente.

Figura 11g – Amostras finas sob luz polarizada para as condições EXP 04 - LONGITUDINAL - aumento 100X - par zero grau – 75 graus de polarização

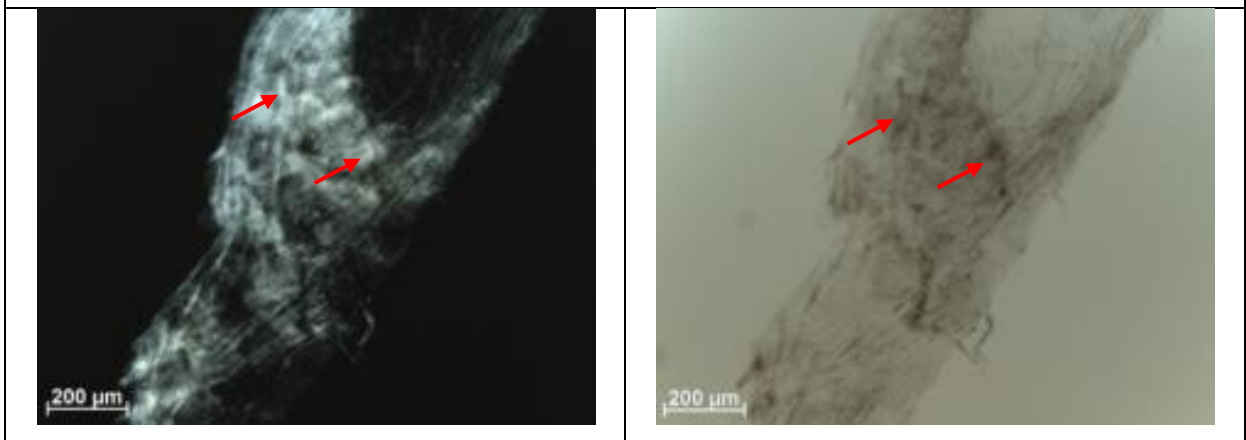
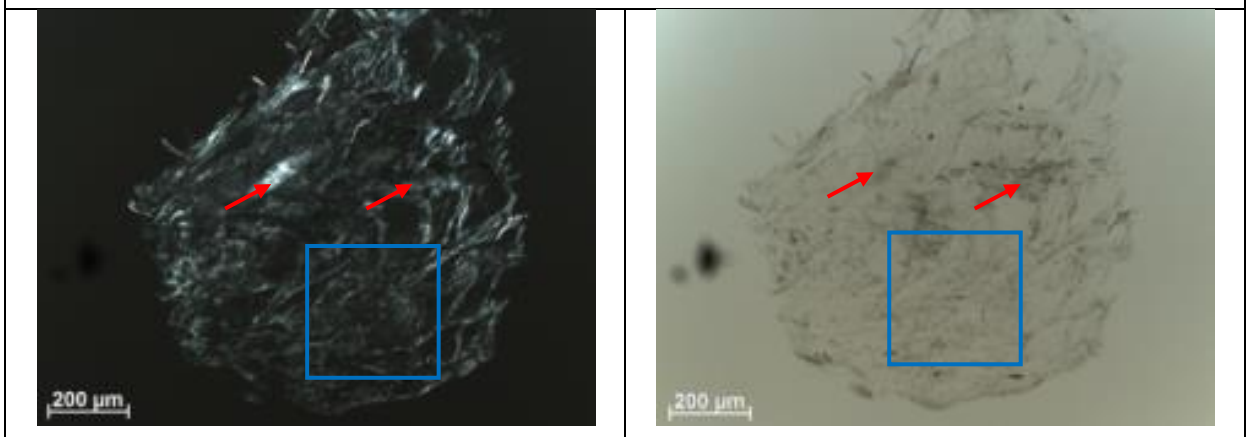


Figura 11h – Amostras finas sob luz polarizada para as condições EXP 04 - TRANSVERSAL - aumento 100X - par zero grau – 75 graus de polarização



Observou-se que para as condições do experimento 5 (Figura 11i e 11j), tanto no sentido longitudinal, como no sentido transversal de laminação dos compósitos, parece conter regiões cristalinas. O que era claro em uma imagem inverteu sua tonalidade ficando escuro no seu par correspondente (seta vermelha). OLIVEIRA (2015) não reportou o valor de cristalinidade para este experimento devido a ocorrência de um problema durante a análise. No entanto como o HDPE presente na matriz do compósito é um polímero semicristalino é esperado que alguma cristalinidade fosse observada nas imagens.

Figura 11i – Amostras finas sob luz polarizada para as condições EXP 05 - LONGITUDINAL- aumento 100X - par zero grau – 75 graus de polarização

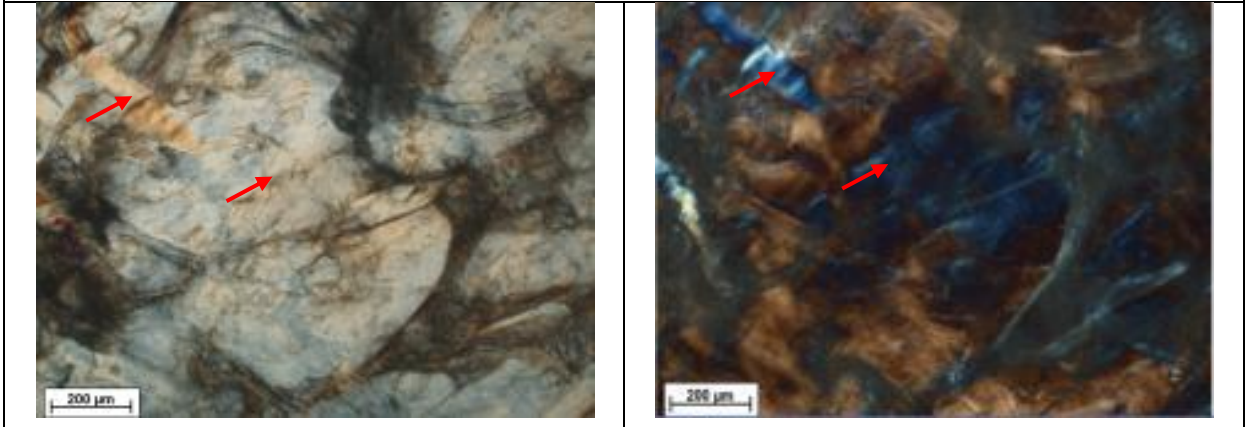


Figura 11j – Amostras finas sob luz polarizada para as condições EXP 05 - TRANSVERSAL- aumento 100X - par zero grau – 75 graus de polarização



Observou-se que para as condições do experimento HDPE puro (Figura 11k e 11i), tanto no sentido longitudinal quanto no sentido transversal pôde-se observar que não houve inversão significativa de cores / tonalidades. O que era claro em uma imagem continuou claro no seu par correspondente (seta vermelha) e o que era escuro continuou escuro (seta amarela), indicando erroneamente que este material seria amorfo (Tabela 5).

Figura 11k – Amostras finas sob luz polarizada para as condições HDPE - LONGITUDINAL - aumento 100X - par zero grau – 75 graus de polarização

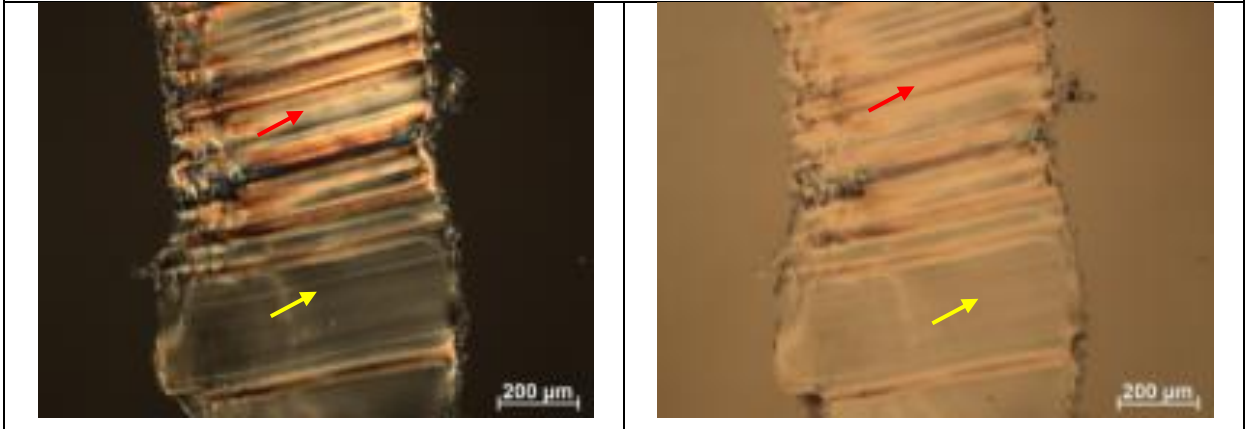
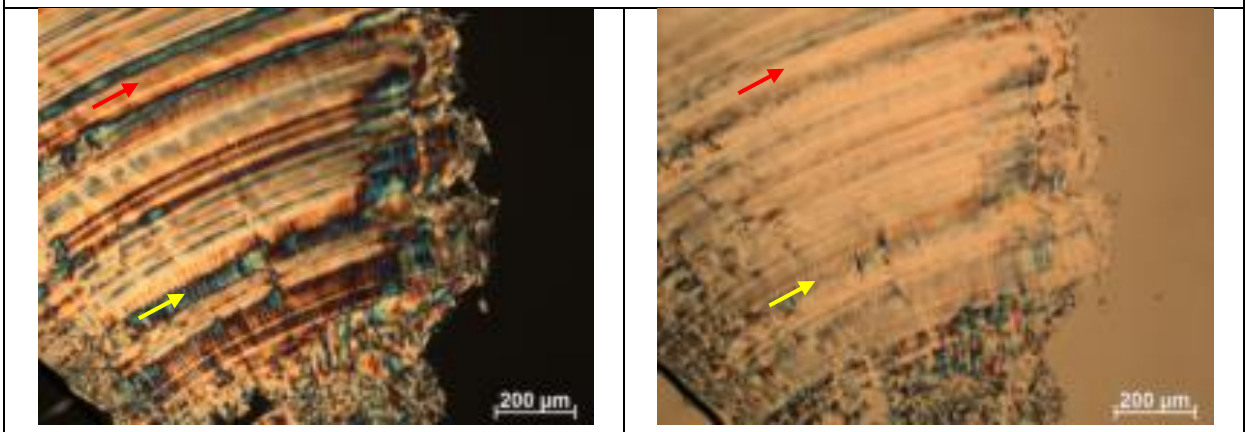


Figura 11l – Amostras finas sob luz polarizada para as condições HDPE - TRANSVERSAL - aumento 100X - par zero grau – 75 graus de polarização



Observou-se que para as condições do experimento PLA puro (Figura 11m e 11n, tanto no sentido longitudinal quanto no sentido transversal pôde-se observar que não houve inversão significativa de cores / tonalidades. O que era claro em uma imagem continuou claro no seu par correspondente (seta vermelha) e o que era escuro continuou escuro (seta amarela), este resultado está de acordo com o encontrado por OLIVEIRA 2015, já que o PLA é amorfo. (Tabela 5).

Figura 11m - Amostras finas sob luz polarizada para as condições PLA - TRANSVERSAL- aumento 100X - par zero grau – 75 graus de polarização

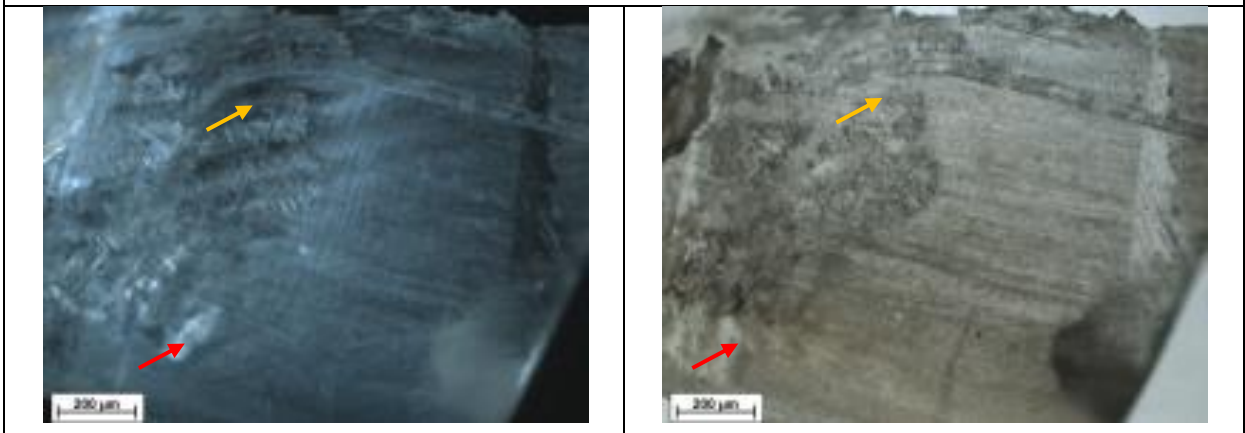
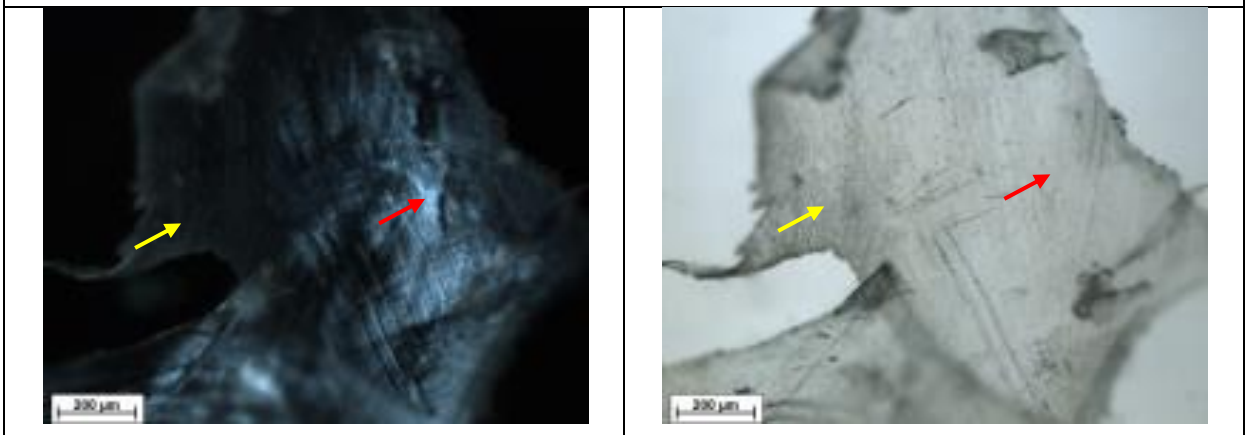


Figura 11n – Amostras finas sob luz polarizada para as condições PLA - TRANSVERSAL- aumento 100X - par zero grau – 75 graus de polarização



Considerando que foram testadas 7 amostras e somente 4 amostras apresentaram resultados compatíveis com a cristalinidade medida por DSC (Tabela 5), conclui-se que os parâmetros utilizados na MOLP não foram adequadas de modo a se obter um resultado preciso. Preparação da amostra e quantidade de amostras testadas são possíveis fatores que podem ter levado a este resultado.

O grau de cristalinidade de uma estrutura polimérica é um dos parâmetros que definem as propriedades físicas e químicas dos polímeros. Após a hidrólise, a região amorfa é preferencialmente atacada por microrganismos devido à menor interação e energia entre as moléculas, posteriormente a fase cristalina é afetada. Quanto maior for o grau de cristalinidade, mais difícil será a degradação do material (SOLARSKI et. al. 2005 e BRAMBILLA, 2013).

3.2 Análise dos resultados de dureza

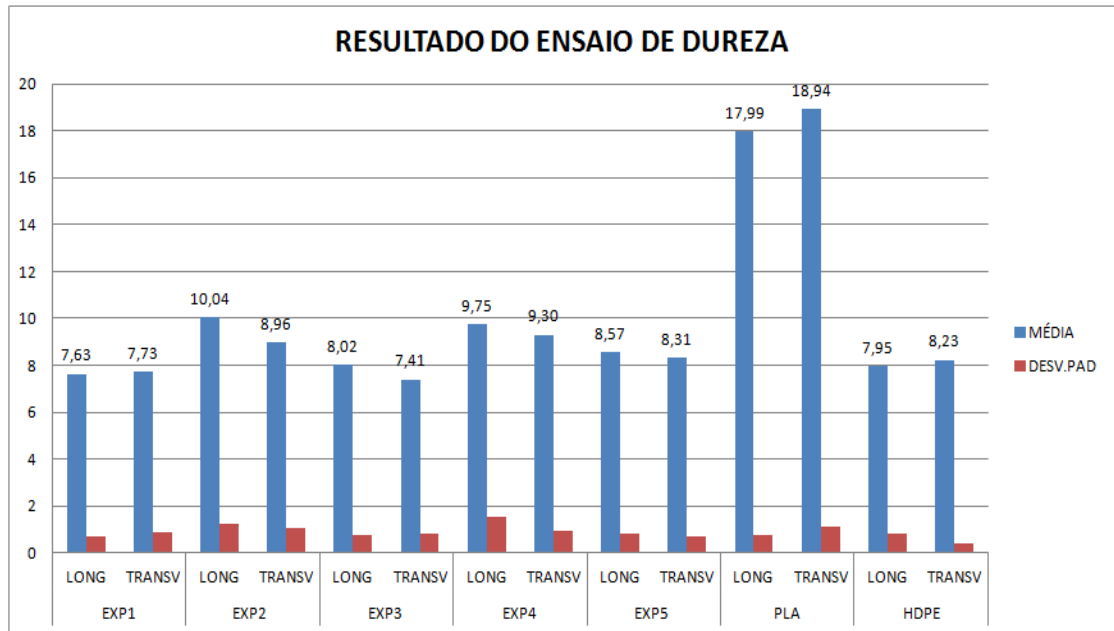
A Tabela 6 apresenta os resultados de microdureza Vickers para cada condição testada. As condições 2, 4 e 5 mostraram uma tendência de maior dureza entre as misturas e ambos tinham 28% de PLA. Já as formulações 1 e 3 que possuíam 7% de PLA mostraram menores durezas. Sendo assim, os resultados sugerem que apesar da dureza dos compósitos estarem próximas ao valor da matriz, há indício de que a fase dispersa (PLA) teve influência na dureza, uma vez que a maior presença do PLA nas blendas testadas mostrou maiores valores de dureza.

Tabela 6 – Valores de microdureza HV para cada condição testada: seção longitudinal (LONG) e transversal (TRANS) de laminação dos compósitos.

TABELA DUREZA				
	MÉDIA		DESV. PADRÃO	
	LONG	TRANSV	LONG	TRANSV
EXP 1	7,64	7,73	0,7	0,9
EXP 2	10,04	8,07	1,2	1,1
EXP 3	8,02	7,41	0,7	0,8
EXP 4	9,75	9,3	1,5	0,9
EXP 5	8,57	8,31	0,8	0,7
HDPE	17,99	18,94	0,8	1,1
PLA	7,95	8,23	0,8	0,4

A Figura 12 apresenta de forma gráfica e comparativa os resultados de dureza para todas as condições testadas:

Figura 12 - Resultados de dureza para os compósitos testados, HDPE puro e PLA puro.



Oliveira (2015) em seu trabalho concluiu que o módulo de Young foi afetado somente pelo teor de PLA ou seja, quanto maior o teor de PLA maior foi o valor de módulo de Young observado. Oliveira (2015) também reportou que apesar do efeito do teor de PLA no módulo os valores dos compósitos estão próximos ao valor da matriz HDPE. Este comportamento condiz com os valores aqui obtidos nos ensaios de dureza.

O módulo de elasticidade ou Módulo de Young classifica o material quanto a sua resistência à deformação elástica e está diretamente relacionado com a energia de ligação entre os átomos e/ou moléculas. A dureza é definida pela resistência do material à uma deformação plástica localizada (CALLISTER, 2002).

3.2 Análise dos resultados obtidos pela taxa de desgaste WS

Para fins comparativos e de uniformização com dados experimentais normalmente encontrados em outras referências bibliográficas, os resultados de perda de massa obtidos nos ensaios de desgaste neste trabalho foram convertidos para taxa de desgaste específica \dot{W}_s , conforme Equação 7 anteriormente apresentada no item 1.7.1 da Revisão Bibliográfica.

Cabe realçar que como a grandeza medida nos ensaios de abrasão foi a variação de massa (Δm), a variação de volume ocorrida (ΔV) devido ao desgaste é dada pela relação $\frac{\Delta m}{\rho}$. Com efeito, tal relação foi utilizada e a massa específica (ρ) foi determinada para cada amostra representativa de material testado, pelo método hidrostático, conforme apresentado no item **2.2.3.2** de Materiais e Métodos.

Os resultados obtidos para a perda de massa simples em cada condição avaliada encontram-se na Tabela 7.

Tabela 7 – Resultados obtidos para a perda de massa simples.

material	ΔM (g)
EXP 1	0,04
EXP 2	0,03
EXP 3	0,02
EXP 4	0,05
EXP 5	0,05
HDPE	0,00
PLA	0,13
PLA 2	0,09

Devido à variação de massa mediante desgaste abrasivo do PLA puro ter apresentado valor relativamente maior que os demais, o teste foi repetido apenas para este material. Já o HDPE puro apresentou menor valor de perda de massa sob abrasão.

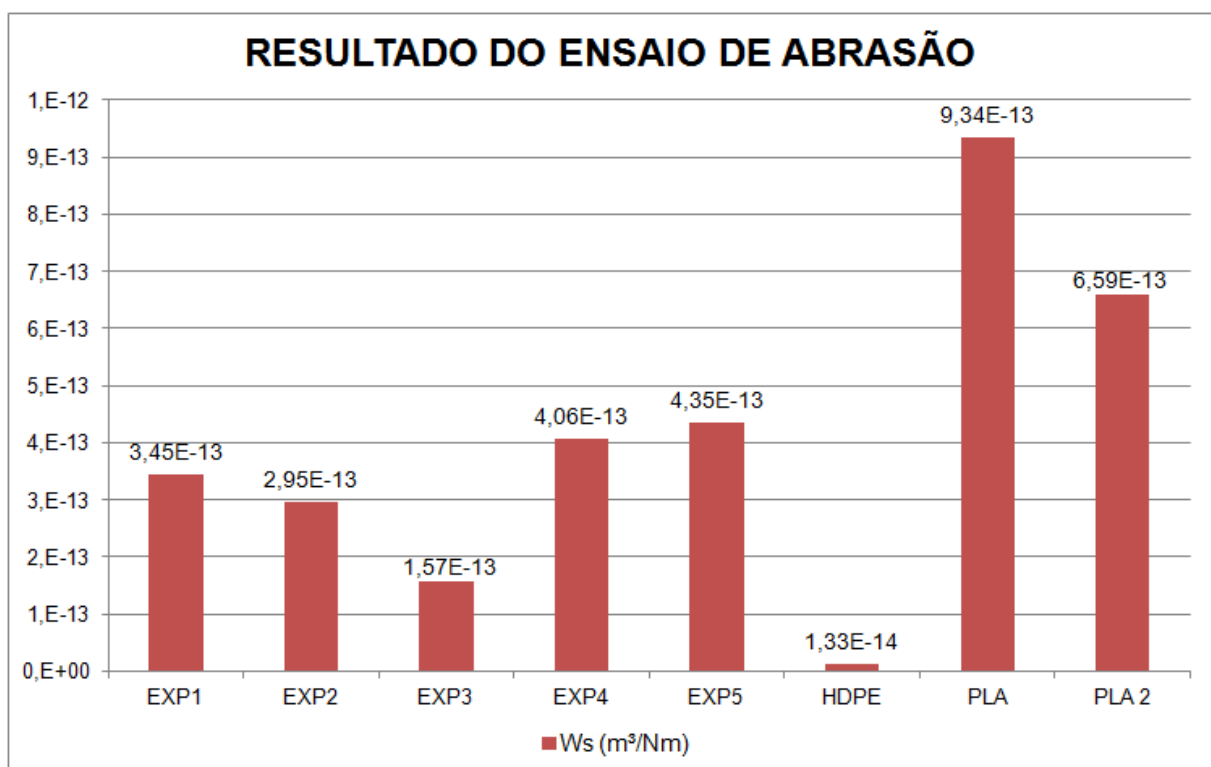
A Tabela 8 apresenta todos os resultados obtidos já convertidos para a taxa de desgaste.

Tabela 8 – Resultados obtidos de desgaste por abrasão.

material	ΔM (g)	ρ (g/cm ³)	ΔV (cm ³)	Ws (m ³ /Nm)
EXP 1	0,04	0,98	0,04	3,45E-13
EXP 2	0,03	1,01	0,03	2,95E-13
EXP 3	0,02	0,96	0,02	1,57E-13
EXP 4	0,05	1,01	0,04	4,06E-13
EXP 5	0,05	1,03	0,05	4,35E-13
HDPE	0,00	0,94	0,00	1,33E-13
PLA	0,13	1,24	0,10	9,34E-13
PLA 2	0,09	1,24	0,07	6,59E-13

A Figura 13 também apresenta os resultados de desgaste por abrasão através de um gráfico de barras.

Figura 13 – Taxas Ws de desgaste por abrasão para todos os materiais testados.



Fonte: O AUTOR, 2019.

Quando comparamos os resultados do ensaio de abrasão com o ensaio de dureza podemos observar que o material que apresentou maior valores de dureza também foi aquele que apresentou maior valor da taxa de desgaste, isto é, o PLA puro. Esse resultado vai na contramão das correlações entre as durezas e as taxas de desgaste nos metais (quanto maior a dureza, menor o desgaste pela abrasão). Porém, segundo Klaus (1984), os materiais poliméricos não apresentam uma padronização para este tipo de comportamento. Cabe observar que as blendas entremeadas com as nanopartículas comportaram-se melhor que o PLA puro para a propriedade de resistência ao desgaste.

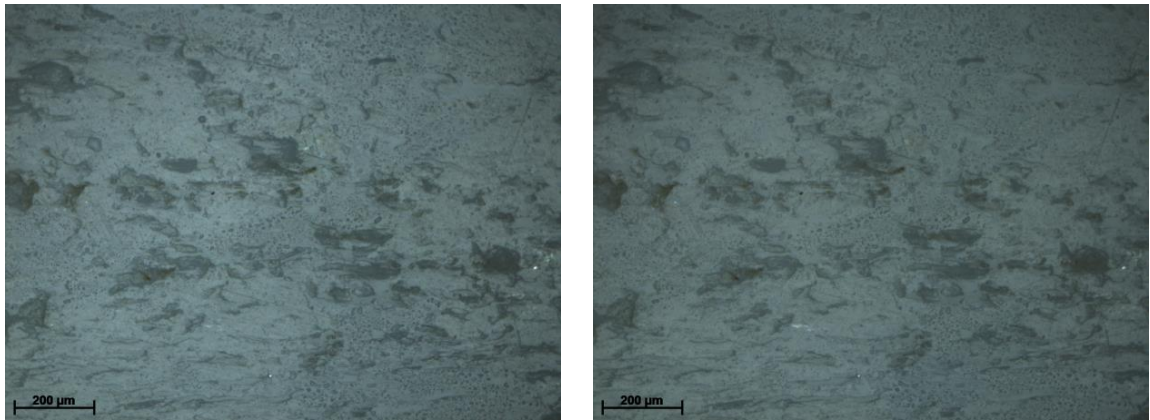
Oliveira (2015) concluiu que a diminuição da resistência ao impacto ocasionada pelo aumento do teor de PLA nas composições (nas blendas) foi atribuída ao maior tamanho da fase rígida do PLA. Conforme Tabela 5 observa-se que tanto o PLA quanto os compósitos são materiais frágeis (resistência ao impacto menor que 25 J/m) enquanto o HDPE é dúctil. Deste modo pode-se supor que durante o ensaio de abrasão a fase dispersa PLA foi fraturada e que esta também induziu a fratura do polietileno aumentando a perda de massa, conseqüentemente a taxa de desgaste. No entanto esta hipótese deverá ser confirmada através de réplicas do teste de abrasão complementada com outras análises.

3.3 Análise dos resultados por Luz polarizada refletida

Com o objetivo de comparar as imagens obtidas por luz polarizada transmitida, foram geradas imagens por luz polarizada refletida. Os resultados obtidos não mostraram inversão de tonalidades, o que significa que mediante a reflexão, a luz não polarizou. Os resultados foram inconclusivos.

A Figura 14 apresenta exemplos das imagens obtidas de luz polarizada refletida (geradas aos pares) obtidas girando-se o ângulo de polarização.

Figura 14 – Amostras lixadas e polidas sob luz polarizada para as condições longitudinal e transversal, respectivamente do EXP 02.

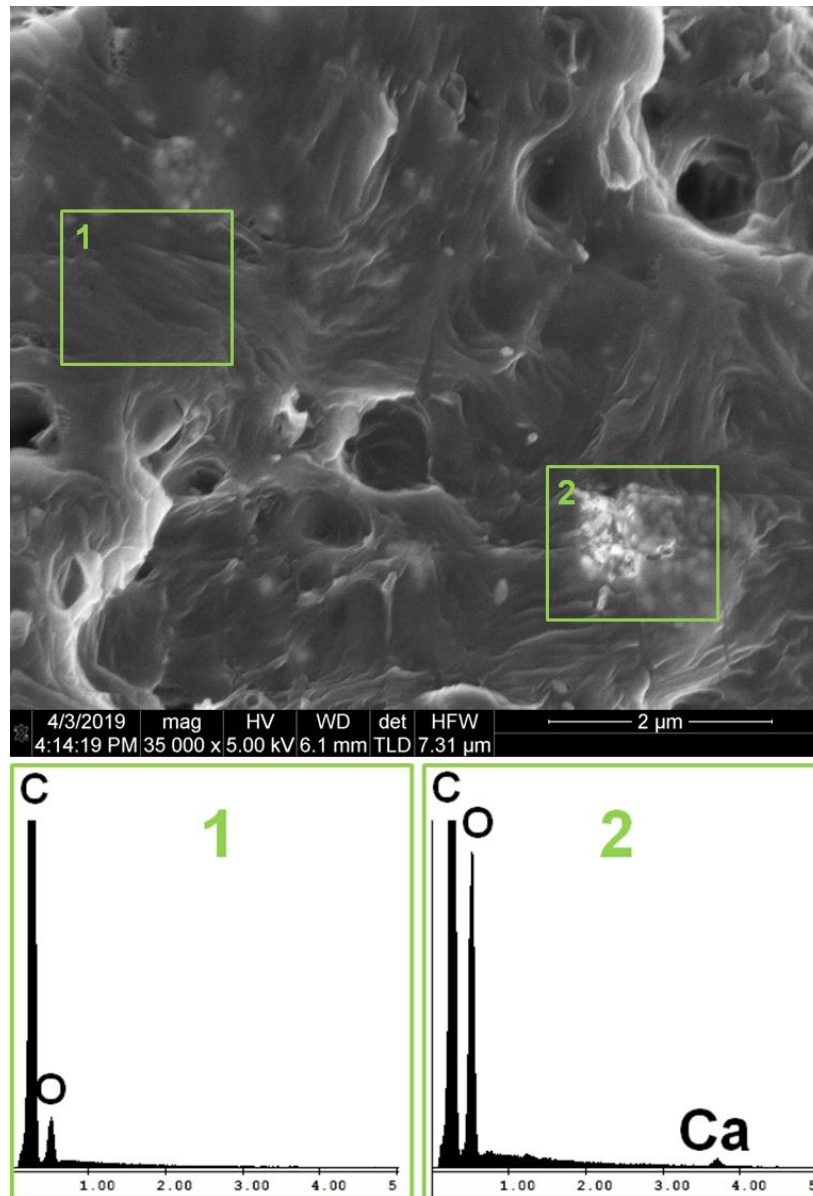


Fonte: O AUTOR, 2019.

3.4 **Análise dos resultados para microscopia eletrônica de varredura (MEV) por *Field Emission Gun* (FEG)**

Uma amostra de compósito EXP 1 (blenda com 4 % de nanocarga de carbonato de cálcio) foi fraturada em nitrogênio líquido e analisada no microscópio eletrônico de varredura (MEV) conforme descrito no item 2.2.5 de Materiais e Métodos. O objetivo desta análise foi identificar e observar a presença das nanopartículas de carbonato de cálcio no material. A Figura 15 exemplifica um dos muitos resultados obtidos. As regiões 1 e 2 demarcadas na imagem foram avaliadas por EDS. Os resultados de espectros de energias características destas regiões mostraram a presença de cálcio na região 2, onde as nanopartículas de CaCO_3 encontravam-se aglomeradas num cluster. O EDS da região 1, sem a presença das nanopartículas, não revelou a presença de cálcio, mas apenas dos elementos carbono e oxigênio, já esperados na matriz polimérica. As nanopartículas tinham entre 40-90 nm e foram necessárias magnificações da ordem de 35.000- 40.000 vezes para que estas nanocargas fossem observadas.

Figura 15 – Aspecto fractográfico do compósito EXP1 e espectros de EDS das regiões 1 e 2.



As nanocargas formavam aglomerados dentro do compósito, na maior parte das vezes recobertos (encapsulados) pelo polímero. Estas nanopartículas distribuídas pela matriz poderiam ter criado pontos de concentração de tensões que iniciariam trincas ou microtrincas em seu entorno durante o processo de fratura frágil provocado pela metodologia de mergulhar a amostra em nitrogênio líquido e resfriá-la bruscamente. Porém, como elas estavam em sua maioria ainda encapsuladas pelo polímero (não totalmente expostas), parecem não ter provocado ou gerado pontos de tensão no processo e fratura.

4 CONCLUSÕES

Os resultados das imagens obtidas por luz polarizada transmitida só permitiram uma análise qualitativa. Considerando que foram testadas 7 amostras e somente 4 amostras apresentaram resultados compatíveis com a cristalinidade medida por DSC (Tabela 5), conclui-se que os parâmetros utilizados na MOLP não foram adequados de modo a se obter um resultado preciso.

Os resultados de microdureza Vickers mostraram que os nanocompósitos determinados como experimentos 2, 4 e 5, que tinham maiores quantidades de PLA (28%), foram os que apresentaram maior valor de dureza (10,03 - 9,75 - 8,57 HV no sentido longitudinal). Apesar da dureza dos de todos os nanocompósitos estarem próximas ao valor da matriz (HDPE – 7,94 HV), os resultados obtidos mostraram que há indícios de que a fase dispersa (PLA) teve influência nesta propriedade mecânica, uma vez que as blendas com maior quantidade de PLA sofreram algum aumento no valor da dureza.

O HDPE puro apresentou menor valor de perda de massa sob abrasão (0,0013 g) e o PLA puro foi o experimento que apresentou maior valor de perda de massa sob abrasão (0,1272 g).

Os resultados de desgaste por abrasão quando comparados com os valores de dureza mostraram que os experimentos que apresentaram maior valor de dureza também foram aqueles que apresentaram maior valor da taxa de desgaste, e também foram aqueles que apresentaram maior grau de cristalinidade.

Cabe observar que os compósitos comportaram-se melhor que o PLA puro ($9,34062E-13$ m³/Nm) para a propriedade de resistência ao desgaste. Porém, quando comparados ao valor obtido para a Matriz (HDPE $1,3342E-14$ m³/Nm) os compósitos apresentaram maior valor da taxa de desgaste.

Os resultados obtidos por luz polarizada refletida foram inconclusivos e, portanto, não contribuíram tanto quanto os resultados com luz transmitida.

A existência de diversas regiões com aglomerados de partículas de nanocargas de carbonato de cálcio foram confirmados por microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) para o nanocompósito nomeado de experimento 1.

5 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Considerando os resultados obtidos neste trabalho, sugere-se que uma quantidade maior de testes de abrasão sejam realizados para os nanocompósitos testados, uma vez que uma quantidade mais representativa não pode ser realizada nesta etapa e devido ao grande tempo consumido na montagem, reparo e manutenção do equipamento para ensaio de abrasão que agora encontra-se operacional.
- Também sugere-se testar outros compatibilizantes para uma melhor distribuição e interação nanopartículas / matriz.
- Investigar a possibilidade do efeito de indução de cristalização mútua entre a matriz polimérica HDPE-Verde e fase dispersa PLA.
- Sugere-se fabricar filmes para conseguir uniformidade nas amostras, que serão utilizadas em MOLP.
- Utilizar a técnica de difração de RX para medir a cristalinidade.

REFERÊNCIAS

- ABRAMOWITZ, M.; DAVIDSON, M. “*Polarization of Light*”, 2012. [Online]. Available: <http://www.olympusmicro.com/>. [Acessado: 19-Jul-2018].
- ASM Handbook. Light Microscopy, *Metallography and Microstructures*, Vol 9, ASM International, 2004.
- ASM Handbook. *Mechanical Testing and Evaluation*, Volume 08, 2000.
- ASTM D297-15: *Standard Test Methods for Rubber Products - Chemical Analysis*, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2015, www.astm.org.
- AURAS, R. A; HARTE, B. Y; SELKE, S; HERNANDEZ, R. Hernandez. *Mechanical, Physical, and Barrier Properties of Poly (lactide) Films*. Journal of Plastic Film & Sheeting, Vol. 19—April 2003
- BRAMBILLA, V. C. *Avaliação das propriedades mecânicas, térmicas, morfológicas e degradação de compósitos de poli(ácido láctico)/Buriti*. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos e Tecnologias), Universidade de Caxias do Sul, UFRJ, 2013.
- BRITO, G. F.; AGRAWA, P. I; ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T. J. A. *Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes*. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v.6.2 ,2011.
- CABRAL, R. F. et al. *Avaliação Microestrutural e das Propriedades Mecânicas do Polietileno de Alta Densidade*. Cadernos UniFOA, Volta Redonda, n. 31, p. 7-11, ago. 2016
- CALLISTER Jr., W.D. *Ciência e Engenharia de Materiais uma Introdução*, LTC Ed. 5ª Ed.,2002.
- CANDIAN, L. M. *Estudo do polietileno de alta densidade reciclado para uso em elementos estruturais*. Dissertação de Mestrado. Escola de engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2007.
- CANEVALORO, S. V. Jr. *Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros*. São Paulo: Artliber Editora, 2002.
- COELHO, M. B.; SANTANA, R. M.C. Santana. *Estudo comparativo da influência da adição de casca de arroz no reprocessamento do polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM)*. 21º CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2014.
- COMISSO, T. B. et al. *Estudo experimental do processo de rotomoldagem de Pelbd: efeitos sobre a morfologia e estabilidade dimensional*, Polímeros, vol. 23, n. 1, p. 97-107, 2013.
- COUTINHO, F. M. B. et al. *Polietileno: Principais tipos, propriedades e aplicações*. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 13, nº 1, p. 1-13, 2003

- D'ALMEIDA, J. R. M.; RIBEIRO, F. L.; ALVES, I. G. *Wear Behavior of a Polymer-Matrix Composite Reinforced with Residues from a Hydrometallurgical Process*. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 48: 1304–1309, 2009
- DAY, M; NAWABY, A. V.; LIAO, X. *A DSC study of the crystallization behaviour of polylactic acid and its nanocomposites*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 86, 2006, 623–629.
- FARAH, S; ANDERSON, D. G.; LANGER, R. *Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications — A comprehensive review*. Advanced Drug Delivery Reviews 107, 2016.
- FERREIRA, F. C. M. *Comportamento sob abrasão em polietileno de ultra-alto peso molecular (UHMWPE) irradiado*. Rio de Janeiro: Instituto Militar de Engenharia, 2007.
- FREITAS, R. L. M. *Efeito da temperatura de resfriamento sobre as propriedades de polímeros amorfos e semicristalinos* – Rio de Janeiro: UFRJ/ESCOLA POLITÉCNICA, 2014.
- HADAL, R.S.; DASARI, A.; ROHRMANN, J., et al. *Effect of wollastonite and talc on the micromechanisms of tensile deformation in polypropylene composites*. Materials science & engineering. A, Structural materials: properties, microstructure and processing, v. 372, pp. 296-315, May 2004.
- KLAUS, F. *Friction and Wear of Polymer Composites*, Hamburg Polymer & Composites Group Technical University Hamburg – Harburg, 1984.
- LIANG, JI-ZHAO; ZHOU, L.; TANG, C.; TSUI, C. P. *Crystalline properties of poly (L-lactic acid) composites filled with nanometer calcium carbonate*. Composites: Part B 45, 2013.
- LIMA, A. B. T. *Aplicações de cargas minerais em polímeros*. Dissertação de Mestrado. Escola politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo 2007.
- MORENO, J. F. *Avaliação do efeito do CaCO₃ nanopartícula nas propriedades mecânicas, térmicas e reológicas do Poli (ácido láctico) comercial no setor de embalagens*. Dissertação (Mestrado em ciência e Tecnologia de Polímeros), Instituto de Macromoléculas - IMA, UFRJ, 2014.
- NASCIMENTO, M. S. *Estudo da influência de cargas minerais e amido na biodegradação do PLA*. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – São Carlos, UFSCar, 2016.
- NEKHAMANURAKA, B.; PATANATHABUTRB, P.; HONGSRIPHANB, N. *The influence of micro-/nano-CaCO₃ on thermal stability and melt rheology behavior of poly (lactic acid)*. Energy Procedia 56 ,2014.
- OLIVEIRA, A. G. de. *Desenvolvimento e avaliação de nanocompósitos à base de polietileno de alta densidade (HDPE-Verde)/poli(ácido láctico) (PLA) e nanocarbonato*

de cálcio para fabricação de embalagens. Dissertação de mestrado - Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2015.

PEREIRA, R. B; MORALES, A. R, *Estudo do comportamento térmico e mecânico do PLA modificado com aditivo nucleante e modificador de impacto*. Polímeros vol.24 no.2 São Carlos, 2014.

PERFETTI, G. et. al. *Meestersac Attrition and abrasion resistance of particles coated with pre-mixed polymer coating systems*. Powder Technology, 2012.

RABELLO, M. - *Aditivação de Polímeros*. São Paulo - Artliber - 2007.

ROBINSON, P.; DAVIDSON, M. “*Introduction to Polarized Light Microscopy*”. [Online]. Available: <http://www.microscopyu.com/>. [Acessado: 19-ju-2018].

SAEIDLOU, S; HUNEULT, M.I A; LI B, H; PARKC, C. B. *Poly(lactic acid) crystallization*. Progress in Polymer Science 37, 2012.

SAMPAIO, J. H. P. *Detecção de Fibras de Amianto em Materiais Sólidos da Construção Civil por Microscopia Ótica de Luz Polarizada (MOLP)*, outubro de 2016.

SILVA, M. C; OLIVEIRA, S. V. de; ARAÚJO E. M. *Propriedades mecânicas e térmicas de sistemas de PLA e PBAT/PLA*. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v. 9, n. 2 (2014) 112–117

SOLARSKI, S.; FERREIRA, M.; DEVAUX, E. *Characterization of the thermal properties of PLA fibers by modulated differential scanning calorimetry*. Polymer Communication, v.46, p.11187-12032, 2005.

STROMBERG, E; KARLSSON, S. *The effect of biodegradation on surface and bulk property changes of polypropylene, recycled polypropylene and polylactide biocomposites*. International Biodeterioration & Biodegradatio, volume 63, 2009.

XU, Q. et. al. *Improving the Mechanical Properties of Polyamide 6-Nanosilica Nanocomposites by Combining Masterbatch Technique with in situ Polymerization*. J. Braz. Chem. Soc., Vol. 25, No. 7, 1218-1225, 2014.

ZHANG, M.; FRANG, P.F.; ZHANG, S.P.; WANG, B.; WANG, S.J. *Study of structural characteristics of HDPE/CaCO₃ nanocomposites by positrons*. Radiation Physics and Chemistry 68, 2003.

ZMITROWICZ, A. *Wear Patterns and Laws of Wear – A Review*. Journal of Theoretical and Applied Mechanics, pp. 219-253, 2006.