



13º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS



NATAL - RN
18 a 22 de outubro de 2015

COMPORTAMENTO TÉRMICO DE CÔMPOSITOS DE POLIESTIRENO RECICLADO REFORÇADO COM CELULOSE DE BAGAÇO DE CANA

Luiz C. C. de Jesus (D)^{1*}, Sandra M. Luz (P)², Rosineide M. Leão (D)¹, Ademir Jose Zattera (P)³ e Sandro Campos Amico (P)⁴

^{1*} - Universidade de Brasília – Campus Gama - Área Especial 2 Lote 14 Setor Central Gama-DF Cep: 72405-61 - Gama – DF

² - Universidade de Brasília - Faculdade de Tecnologia – Campus Universitário Darcy Ribeiro, Asa Norte - Brasília - DF – CEP: 70910-900 - Caixa Postal: 04386 luizquimica@gmail.com.

³ - Universidade de Caxias do Sul (UCS)

⁴ - Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)

Resumo: O poliestireno expandido (EPS) é um polímero resultante da polimerização do estireno em água e é imensamente utilizado para a confecção de embalagens. Pensou-se neste trabalho testar a viabilidade da inserção de uma fase dispersa de celulose de bagaço no poliestireno (PS) reciclado obtido por prensagem do EPS. Os compósitos obtidos após extrusão e injeção pretendem aliar as propriedades das fibras com a versatilidade do polímero. Como as propriedades térmicas dos materiais compósitos podem ser alteradas, este trabalho tem como objetivo avaliar as propriedades térmicas e dinâmico mecânicas dos compósitos fibra de celulose de bagaço de cana-de-açúcar/ PS reciclado. Os compósitos formados por uma matriz de PS reciclado e uma fase dispersa com 10 e 20% (m/m) de fibras foram caracterizados por análises térmicas como a análise termogravimétrica (TG/ DTG), calorimetria diferencial exploratória (DSC) e análise dinâmico mecânica (DMA). Com relação à estabilidade térmica, os compósitos com as fibras de celulose apresentaram redução da estabilidade. Os materiais híbridos apresentaram maior interação interfacial entre lignina apolar e matriz polimérica também apolar. Essas interações podem acelerar o processo de degradação do material fato comprovado nos ensaios de TG/ DTG e DSC. Pela análise de DMA percebeu-se um aumento do módulo de armazenamento com a incorporação das fibras com a lignina residual. Este trabalho também demonstrou que é possível a utilização da lignina como agente compatibilizante visto que a adição da fibra de celulose hidrofílica na matriz hidrofóbica mostrou que houve ganho significativo nas propriedades dinâmico mecânicas.

Palavras-chave: Compósitos; Poliestireno; Celulose; Propriedades Térmicas.

Thermal Properties of Polystyrene Recycled Composite Reinforced with Cellulose Sugarcane Bagasse

Abstract: The expanded polystyrene (EPS) is a polymer resulting from the polymerization of styrene in water and is greatly used for the manufacture of packaging. It is thought this study to test the feasibility of inserting a dispersed phase bagasse pulp in polystyrene (PS) obtained by pressing recycled EPS. The composite obtained after extrusion and injection intend to combine the properties of the fibers with the versatility of polymer. As the thermal properties of composite materials can be changed, this work aims to evaluate the thermal and dynamic mechanical properties of composite fiber pulp sugarcane bagasse / recycled PS. The composite formed by a recycled PS matrix and a dispersed phase with 10 and 20% (m / m) fibers were characterized by thermal analysis as thermogravimetric analysis (TGA / DTG), differential scanning calorimetry (DSC) and dynamic mechanical analysis (DMA). With respect to thermal stability, the composites with cellulose fibers showed reduced stability. The hybrid materials had higher interfacial interaction between polar and lignin polymer matrix also nonpolar. These interactions can accelerate the degradation of the proven fact material in the TG tests / DTG and DSC. For DMA analysis was realized an increase in storage modulus with the incorporation of the fibers with residual lignin. This study also demonstrated that the use of lignin as a compatibilizing agent since the addition of hydrophilic cellulose fiber in the hydrophobic matrix showed that there was significant increase in dynamic mechanical properties is possible.

Keywords: Composites; Polystyrene; Cellulose; Thermal Properties.

Introdução:

O poliestireno expandido (EPS) é bastante utilizado para o isolamento acústico e de proteção de bens de consumo duráveis no setor dos transportes e outras aplicações. Este polímero tem um ciclo vida curto por ser utilizado essencialmente em embalagens. Este polímero sintético descartado pode demorar bastante tempo para ser degradado, além de ocupar grandes espaços nos lixões e aterros sanitários, saturando-os mais rapidamente [1]. Uma importante aplicação e proposta de reuso do EPS pode ser o uso como matriz em compósitos com fase dispersa de fibras naturais. Para isso o EPS pode ser prensado, moído e depois pode envolver as fibras naturais por meio de métodos de extrusão.

As fibras naturais são materiais lignocelulósicos e podem ser obtidas a partir de coco, sisal, juta e bagaço da cana de açúcar. Esses materiais lignocelulósicos são constituídos principalmente por celulose, hemicelulose e lignina, e em menores proporções, extrativos e cinzas. A celulose, o principal componente dessas fibras naturais, é um homopolímero linear composto de unidades de anidro-glicose, as quais são ligadas entre si por meio de ligações β - (1 \rightarrow 4) - glicosídicas e possui estrutura essencialmente fibrilar [2, 3] e módulo de elasticidade relativamente alto [4].

As fibras naturais geralmente são hidrofílicas e quando há a mistura entre a fibra hidrofílica e o polímero hidrofóbico geralmente é necessário o uso de agentes compatibilizantes [5]. No caso do presente trabalho, a fibra celulósica foi extraída do bagaço de cana-de-açúcar, restando ainda em sua estrutura fibrilar, lignina residual que agiu como agente compatibilizante devido as suas características apolares ricas em anéis aromáticos, podendo ser compatível com o poliestireno (PS), que também apresenta anéis aromáticos em sua estrutura. Na interface entre a fibra de celulose e a matriz do poliestireno pode ter ocorrido a formação de ligações intermoleculares, como as forças de Van der Waals, entre elementos constituintes do reforço e a lignina, e por outro lado, a formação de entrelaçamento entre as cadeias poliméricas da matriz do poliestireno e a lignina [6].

Os compósitos obtidos foram investigados quanto às suas propriedades térmicas por meio de análises de TG/ DTG, DSC e DMA. Estas análises têm sido aplicadas na identificação de modificações químicas e físicas em materiais poliméricos, lignocelulósicos entre outros materiais. A análise termogravimétrica (TG/ DTG) fornece informações sobre a natureza e a extensão da degradação do material [6]. Algumas das alterações físicas têm sido determinadas por meio de DSC como a cristalização, ponto de fusão, capacidade calorífica e degradação. Já a análise dinâmico-mecânica (DMA) fornece informações sobre as propriedades viscoelásticas de materiais e tem como características relacionar as propriedades macroscópicas, como as mecânicas, com relaxações moleculares associadas com as mudanças conformacionais e microscópicas geradas a partir de rearranjos moleculares [7].

Parte Experimental:

Polpação NaOH/AQ de Bagaço de Cana-de-açúcar: Ao material lignocelulósico foi adicionado solução de NaOH 25% m/v (19,37% de Na₂O ativo) obedecendo à relação licor: bagaço de 6:1 (v/m), e 0,15% (m/v) de AQ em relação ao volume total do licor. A polpação foi feita em um reator de aço inoxidável com capacidade de 200 mL a 80°C por 3,5 h. As polpas obtidas foram exaustivamente lavadas com água até pH 7 e secas ao ar.

A extrusão e moldagem por injeção: As fibras e PS (EPS comprimido a quente a 130 °C e pressão de 8 ton e moído em moinho de faca) foram misturados numa extrusora mono rosca (marca SEIBT, modelo ES 35FR, na Universidade de Caxias do Sul - UCS), com perfil de temperatura de 140°C, 160°C e 180°C e, em seguida, em uma extrusora duplo rosca (marca MH Equipamentos modelo COR 20-32-LAB, na Universidade de Caxias do Sul - UCS) com perfil de temperatura de 115°C, 150°C, 185°C, 185°C, 175°C, 175°C e 170°C. Após mistura, as amostras para os ensaios foram produzidos por sistema de injeção em injetora (marca Himaco, modelo LHS 150-80 da Universidade de Caxias do Sul - UCS) a 180°C e 300 bar de pressão. Foram confeccionados

compósitos reforçados com 0, 10 e 20% em massa de fibra de celulose de bagaço de cana-de-açúcar.

Preparações dos Materiais Compósitos e Caracterização por Análise Térmica Simultânea, TGA/ DSC: As amostras foram analisadas em um analisador térmico simultâneo TGA-DSC da TA Instruments, modelo SDT Q600. As análises foram feitas em um cadinho de platina com cerca de 10 a 20 mg de amostra em uma faixa de temperatura de 30 a 650°C sob atmosfera de N₂ (fluxo de 100 mL.min⁻¹) e razão de aquecimento de 10°C min⁻¹.

Análise Mecânica Dinâmica (DMA): Amostras dos compósitos e o PS reciclado com dimensões de 50 x 13 x 3,5 mm foram analisadas em um reômetro oscilatório Anton Paar Physica MCR 101 equipamentos, operando no modo de flexão, a partir de 23°C a 130°C a uma taxa de aquecimento de 3°C / min com uma frequência de 1 Hz.

Resultados e Discussão:

Caracterização dos materiais por análise termogravimétrica (TG/ DTG):

A degradação térmica e a estabilidade foram determinadas pelas curvas TG e DTG (Fig. 1). Esta caracterização permitiu não só avaliar o limite de temperatura a que este material pode ser processado, mas também a influência do teor de fibras na matriz polimérica. O comportamento térmico do PS reciclado, do bagaço, da celulose, bem como também dos compósitos foram estudados.

A partir das curvas de TG/ DTG foi verificado que os compósitos de matriz de PS reciclado com fase dispersa de fibra de celulose apresentaram estabilidade térmica de 270°C, temperatura intermediária entre fibra e matriz puras. Enquanto que o PS reciclado apresentou estabilidade térmica de até 350°C.

Para as fibras, de acordo com Santos *et al.* [8], em temperaturas abaixo de 230°C prevalece a decomposição de hemicelulose, e entre 230-260°C tanto celulose quanto hemicelulose sofrem degradação térmica, predominando, acima de 290°C, a decomposição de celulose. As fibras de celulose e bagaço apresentam temperaturas T_{onset} bem semelhantes, indicando um padrão no início da degradação. O bagaço de cana e a fibra de celulose sem branqueamento apresentaram três estágios de perda de massa, a primeira perda de massa ocorre antes dos 100°C e pode ser atribuída a perda de umidade presente na fibra, o segundo com T_{pico} em 320°C (decomposição da matéria orgânica), e o terceiro com T_{pico} em 360°C (decomposição da lignina). Para o PS reciclado a degradação tem início em aproximadamente 350°C e término em 450°C. Os compósitos apresentam um comportamento intermediário entre o PS e a fibra de celulose. A adição de fibra de celulose na matriz polimérica do poliestireno acarreta em uma diminuição da estabilidade térmica dos compósitos, fazendo com que o processo de degradação térmica inicie em aproximadamente 270°C. Observa-se que a perda de massa é mais pronunciada conforme a adição de fibra aumenta.

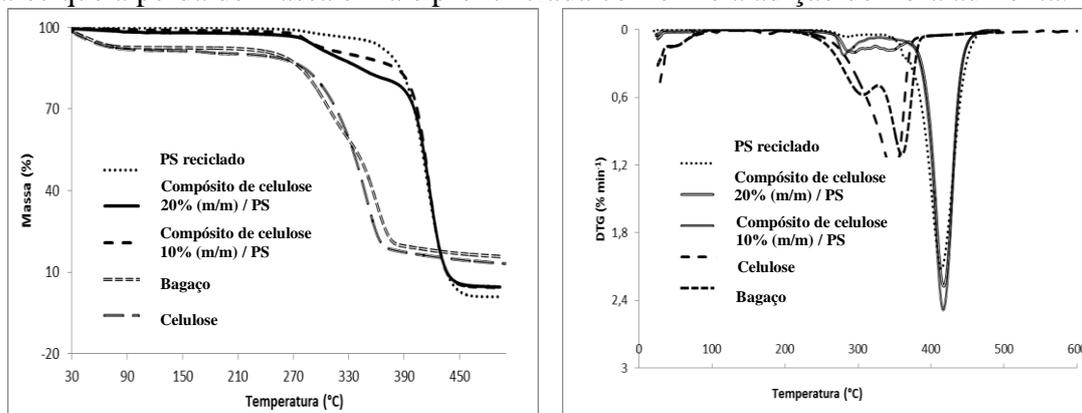


Figura 1: Curvas de TG e DTG do PS reciclado, da celulose, do bagaço de cana-de-açúcar e dos compósitos.

Caracterização dos compósitos por calorimetria diferencial exploratória (DSC):

As análises térmicas por DSC do PS reciclado, do bagaço, da celulose e dos compósitos estão mostradas na Fig. 2. Como o PS é amorfo, ele não possui ponto de fusão apresentando um único evento térmico endotérmico entre 400°C a 420°C, característico da temperatura de decomposição destes materiais. O principal componente volátil produzido a partir da degradação térmica do poliestireno sob atmosfera inerte é o monômero de estireno [5]. Outros produtos tais como o tolueno, etilbenzeno, benzeno também foram identificados como produtos da degradação do poliestireno [5]. Segundo trabalho realizado por Brauman, 18 a 19% da massa total volatilizado a 350°C é devido ao estireno. Além disso, neste trabalho outros produtos de decomposição identificados foram detectados outros componentes aromáticos e vários componentes alifáticos [5]. Para a celulose e o bagaço foram observados dois picos endotérmicos, o primeiro (antes de 100°C) atribuído ao calor de vaporização da água e o segundo a degradação da celulose (antes de 400°C).

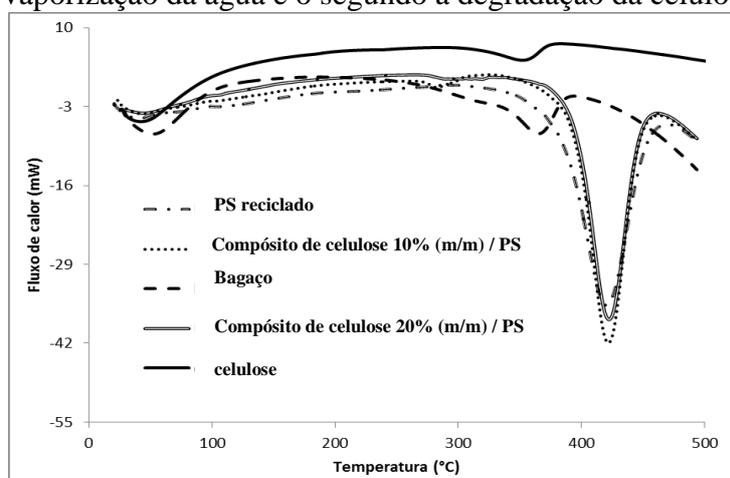


Figura 2: Curvas de fluxo de calor dos compósitos em comparação ao PS reciclado, bagaço e a celulose.

Ensaio de análise dinâmico-mecânica (DMA)

Foram feitos os ensaios de DMA para o PS reciclado e os compósitos a fim de verificar o comportamento viscoelástico, o módulo de armazenamento e o $\tan \delta$. O comportamento do módulo de armazenamento para o polímero e os compósitos é apresentado na Fig. 3. Observa-se um aumento no módulo de armazenamento (E') com adição da fibra de celulose. Este comportamento está associado ao aumento da restrição molecular imposta pela adição da fibra de celulose na matriz polimérica. Os compósitos com fibra apresentaram E' superior ao polímero. Com um pequeno aumento para o compósito com 20% de fibra de celulose devido a pouca adesão entre a fibra de celulose e matriz polimérica e a presença de microvazios na matriz polimérica. Este comportamento foi verificado por Poletto [5]. O autor verificou um aumento no módulo de flexão e no módulo de armazenamento para todos os compósitos de poliestireno pós-consumo com partícula de pó de madeira, utilizando o anidrido maléico como agente compatibilizante.

A variação de $\tan \delta$ em função da temperatura para o PS reciclado e os compósitos é observada na Fig. 3. Verifica-se que com a adição da fibra de celulose ocorre a redução da altura do pico $\tan \delta$. As avaliações da energia do compósito estão relacionadas altura do pico de $\tan \delta$ [9]. Quanto mais forte a interação fibra/matriz menor é dissipação de energia, que resulta em menor altura do pico $\tan \delta$, já que a liberação de energia nos compósitos ocorre via interface [9].

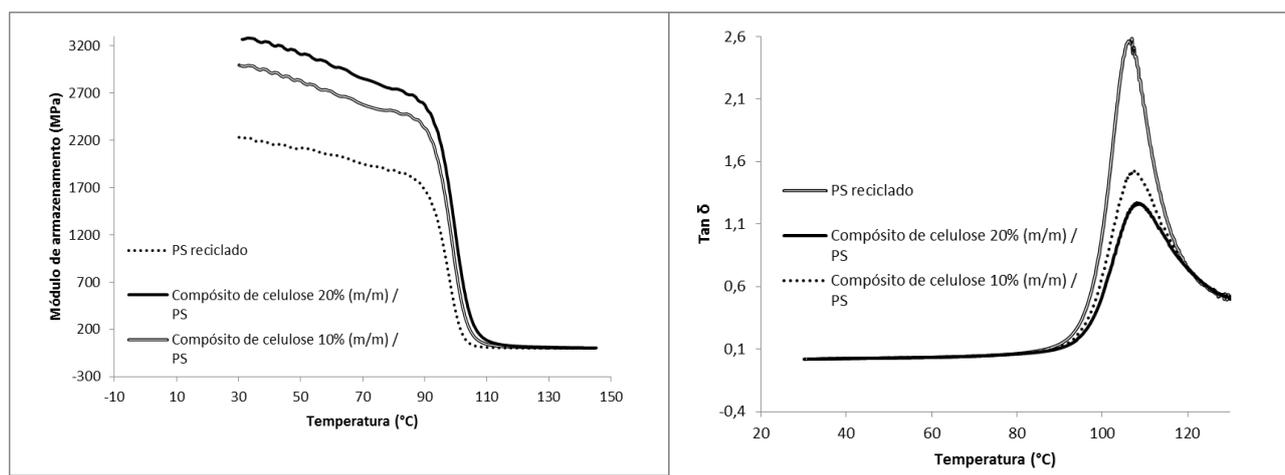


Figura 3: Módulo de armazenamento (E') e $\text{Tan } \delta$ para o polímero e os compósitos.

Conclusões:

Do ponto de vista das propriedades térmicas, a adição de fibra de celulose a matriz de poliestireno reciclado demonstrou ser uma técnica eficiente para reciclagem de EPS. Visto que os compósitos contendo a fase dispersa de fibras celulósicas apresentaram estabilidade térmica intermediária entre o poliestireno reciclado e a celulose. Pela análise de DMA percebeu-se que o módulo de armazenamento dos compósitos aumenta em relação ao PS reciclado, demonstrando que a fibra interage com a matriz. Outra confirmação para a boa interação, é a diminuição da altura do pico de $\text{Tan } \delta$ em função do teor de fibras. A adição de até 20% em massa de fibra de celulose de bagaço de cana a matriz de poliestireno, proveniente do EPS pós-consumo indica que uma parcela considerável deste resíduo pode ser utilizada, obtendo um material com boas propriedades térmicas.

Referências Bibliográficas:

1. C. Borsoi; C. S. Lisete; Zattera. A. J; *Appl. Polym. Sci.* 2013, DOI: 10.1002/APP.38236 653
2. S.E. Selke; I. Wichman; "Wood fiber/polyolefin composites", *Composites: Part A*, 2004, 35, 321.
3. D. Klemm; B. Philipp; T. Heinze; U. Heinze; W. Wagenknecht; *Comprehensive Cellulose Chemistry*, Wiley-VCH, Ed., Weinheim, 1998, Vol. 1, 1-19.
4. D. Fengel; G. Wegener; *Wood – Chemistry, Ultrastructure, Reactions*, Walter de Gruyter, Ed., 1989, New York.
5. M. Poletto; J. Dettenborn; A. J. Zattera; M; *Rev. Iberoam. Polím.* 2010, 11(3), 169-177.
6. L. C. C. Jesus, Dissertação de mestrado, Universidade de Brasília, 2014.
7. C. G. Mothé; A. D. Azevedo; *Análise térmica de materiais*. Artliber, Ed., 2009, São Paulo, 13-45.
8. M. Brown.; "Introduction to thermal analysis techniques and applications". Chapman and Hall, Ed., 1988, London, 14-53 .
9. M. Rocha; F.M.B. Coutinho; S.I. Balke; *Polím. Ciênc. e Tec.*, 1994, ano IV. nº 2.