

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE REFORÇADOS COM BAGAÇO DE CANA TRATADO VIA POLPAÇÃO ORGANOSOLV

Tatiana Raposo de Paiva Cury

Orientador Prof^o. Dsc: Bruno Chaboli Gambarato

Volta Redonda
2017

ESTRUTURA DA APRESENTAÇÃO:

1. INTRODUÇÃO
2. OBJETIVOS
3. REFERENCIAL TEÓRICO
4. MATERIAIS E MÉTODOS
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO
6. CONCLUSÕES

1. INTRODUÇÃO

O uso de fibras naturais como reforço em matrizes poliméricas tem sido muito estudado. (MANO *et al.*,2010). A biomassa lignocelulósica é considerada como um dos recursos renováveis mais promissores para substituir energia e materiais de origem fóssil, já que outras fontes renováveis são incapazes de atender a produção necessária de polímeros.

Desta forma, para ampliar o uso de aplicações dessas fibras foi estudado a viabilidade técnico-científica, aplicabilidade e definição de parâmetros para desenvolver compósitos de polietileno de alta densidade (PEAD) reforçados com fibras do bagaço de cana-de-açúcar.

2. OBJETIVOS

2.1 Geral

O produto desta dissertação é um material compósito produzido a partir de uma matriz de polietileno de alta densidade (PEAD) reforçada com bagaço de cana-de-açúcar tratado via polpação organosolv.

2.2 Específicos

- a. Aplicar um tratamento organosolv ao bagaço utilizando uma mistura etanol:água como solvente e HCl como catalisador;
- b. Avaliar as modificações estruturais promovidas pelo tratamento utilizando DRX e TGA;
- c. Preparar diferentes formulações de compósitos utilizando a matriz de PEAD reforçada com bagaço de cana *in natura* e tratado;

- d. Avaliar, por meio DSC, a influência do bagaço sobre as propriedades térmicas do material, bem como sobre o índice de cristalinidade;
- e. Obter informações acerca da cinética de cristalização isotérmica do PEAD puro e dos compósitos via DSC;
- f. Realizar ensaios mecânicos de tração e flexão, visando obter informações acerca das propriedades mecânicas do material e da interação entre a biomassa e a matriz;

3.2 Bagaço da cana-de-açúcar

Os resíduos provenientes da agroindústria, também chamados de biomassas vegetais ou fitobiomasas, são compostos, principalmente, por celulose, hemiceluloses, lignina, cinzas inorgânicas e extrativos .

Comparação entre fibras naturais e as fibras de vidro

<i>Propriedades</i>	<i>Fibras Naturais</i>	<i>Fibras de Vidro</i>
Densidade	Baixa	Alta
Reciclabilidade	Sim	Não
Fonte renovável	Sim	Não
Consumo de energia para a produção	Baixo	Alto
Abrasividade aos equipamentos	Não	Sim
Risco á saúde quando inalada	Não	Sim
Descarte ambiental	Biodegradável	Não-biodegradável

3.3 Compósitos

Os compósitos podem ser definidos como uma classe de materiais que possuem como característica básica a combinação macroscópica de pelo menos duas fases distintas denominadas matriz e reforço. Estas fases podem ser fisicamente identificadas, e apresentam uma interface entre elas.

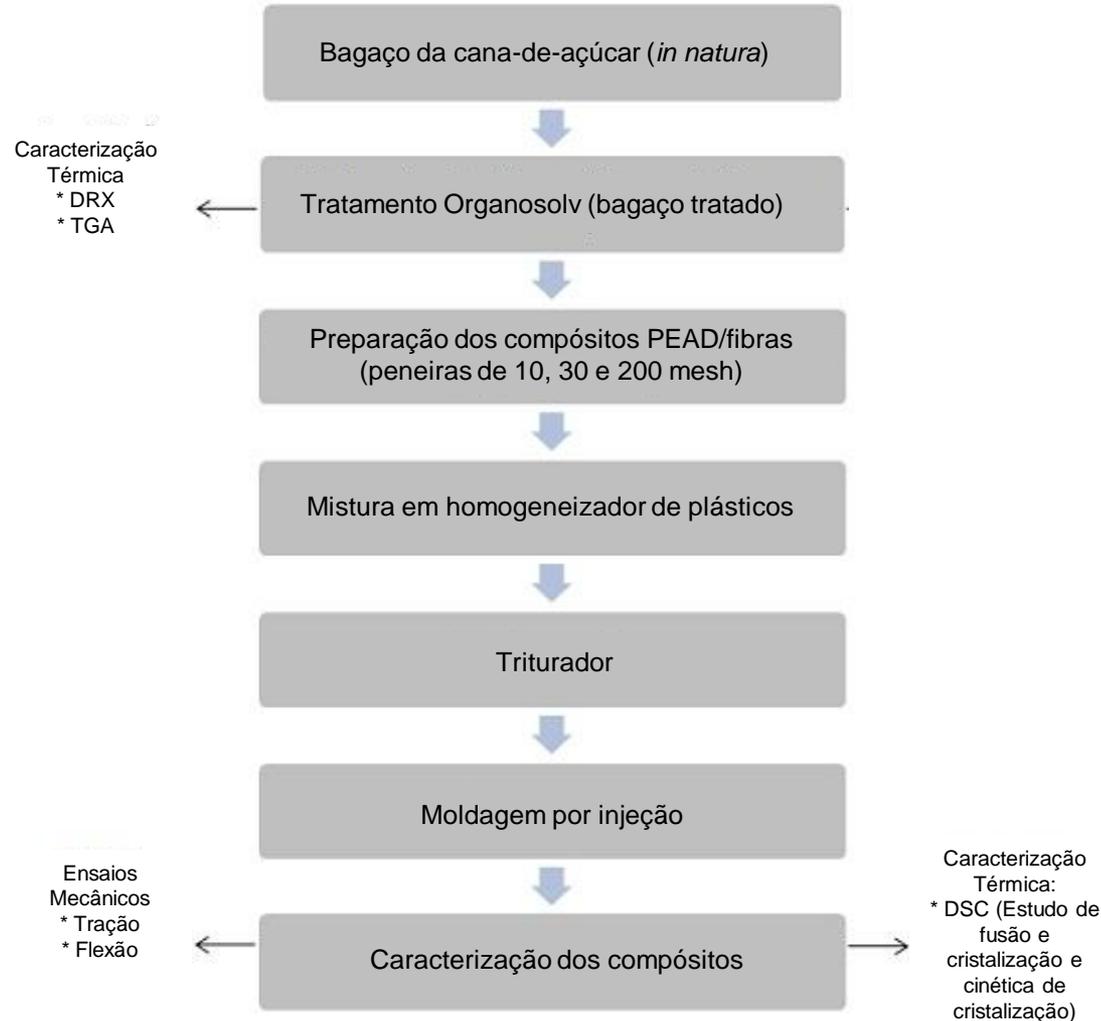
3.4 Polpação Organosolv

Em linhas gerais, são denominados Polpação Organosolv os processos em que são utilizados solventes orgânicos (ou mistura destes solventes com água) para promover a deslignificação das biomassas.

Solventes orgânicos, catalisadores e materiais lignocelulósicos usados na deslignificação organosolv.

Solventes	Metanol	Trietileno glicol	Amina
	Etanol	Dioxano	Hexametileno diamina
	Propanol	Fenol	Dimetil sulfoxido
	Etileno glicol	Ácido fórmico	Etileno glicol metil éter
	Acetona	Ácido acético	Acetato de etila
Catalisadores	HCl	MgCl ₂	Antraquinona
	H ₂ SO ₄	NaOH	Ácido oxálico
	CaCl ₂	NH ₃	Ácido acético
	AlCl ₃	Na ₂ SO ₃	Ácido sulfônico
Matéria prima	Madeira mole	Palha de arroz	
	Madeira dura	Palha de trigo	
	Bagaço de cana	Bambu	

4. MATERIAIS E MÉTODOS



4.1 Materiais

4.1.1 Reagentes

Os reagentes utilizados neste trabalho, são eles, NaOH, NaHClO, Etanol e HCl, são da marca Hipperquímica e com grau de pureza maior que 99%.

4.1.2 Obtenção da biomassa

O bagaço de cana-de-açúcar utilizado neste trabalho foi fornecido por um estabelecimento localizado na cidade de Volta Redonda/RJ. O bagaço foi recebido, desmedulado e lavado com água até total remoção dos açúcares da cana. O material foi seco em estufa à uma temperatura de 105º C, por cerca de 4 hrs. Posteriormente, o material foi moído e armazenado.

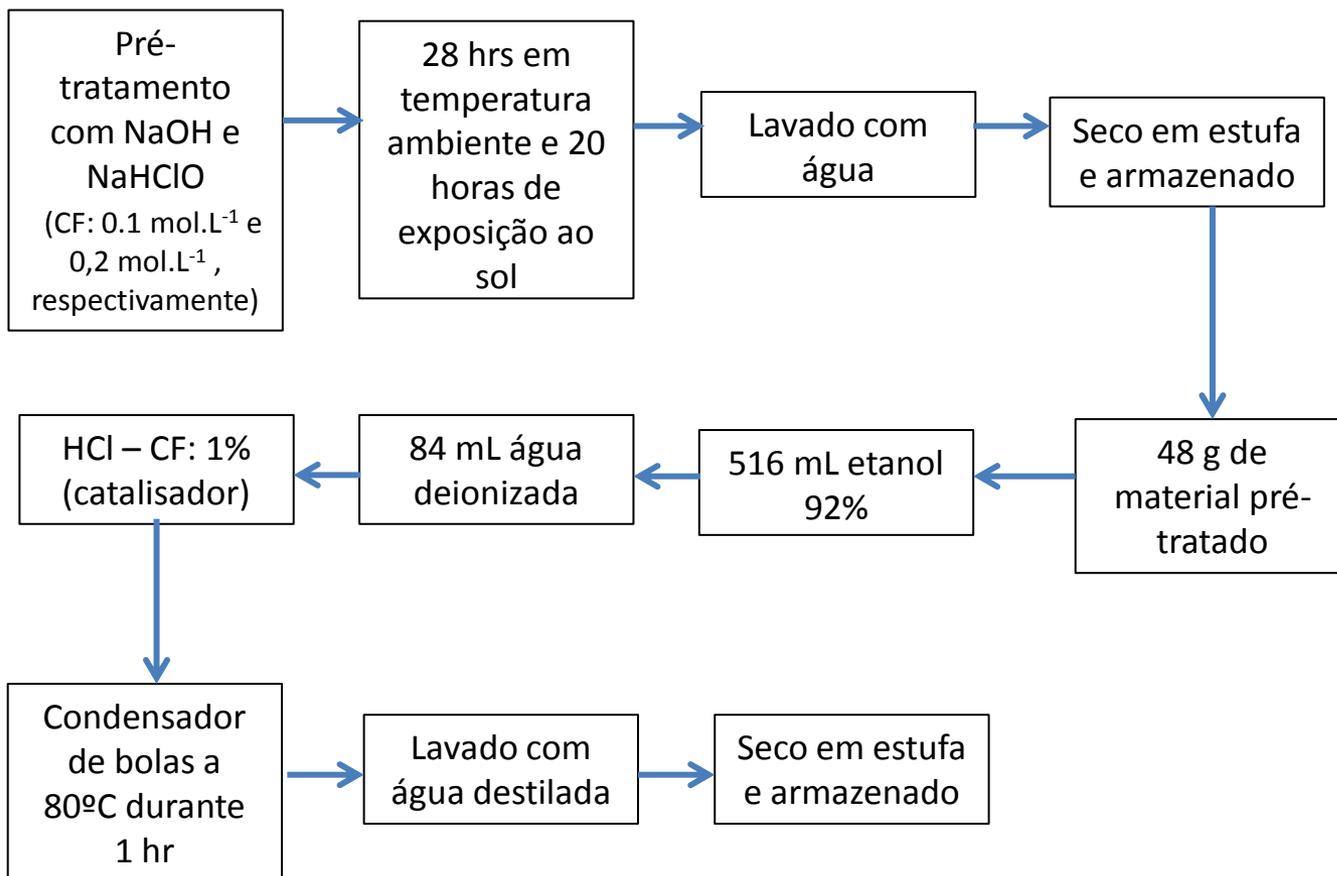
4.1.3 PEAD

O polietileno de alta densidade utilizado neste trabalho foi o HC7260-LS, fabricado pela Braskem. Trata-se de um material com diversas aplicações no segmento de injeção, como caixaria, caixas para uso industrial, capacetes, assentos sanitários, utilidades domésticas, brinquedos, tampas e paletes (JOHN, 2008).

4.2 Procedimento experimental

4.2.1 Tratamento Organosolv

Condições:



4.3 Obtenção dos compósitos

Amostra	Tipo de fibra reforçada	Quantidade de PEAD (% m/m)	Quantidade de reforço (% m/m)
PEAD	---	100	---
CB5%	Fibra <i>in natura</i>	95	5
CB10%	Fibra <i>in natura</i>	90	10
CBT5%	Fibra tratada	95	5
CBT10%	Fibra tratada	90	10

CB (compósitos reforçados com fibras *in natura*); CT (compósitos reforçados com fibras tratadas)

Condições:

- Homogeneização dos materiais no Dryser da MH Equipamentos, modelo MH-50H;
- Compósitos moídos em moinho de facas da Plastimix;

4.4 Caracterizações

4.4.1 Difratometria de Raios-x (DRX)

Condições:



- As fibras do bagaço de cana-de-açúcar *in natura* e tratadas foram analisadas em difratograma Shimadzu modelo XRD 6100;
- Fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$;
- Voltagem de 40 kV;
- Corrente de 40 mA;
- Varredura 0,05 ($2\theta/5s$) para valores de 2θ entre 10 e 50°.

4.4.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

Condições:

- As fibras do bagaço de cana-de-açúcar *in natura* e tratadas foram analisadas em um Analisador Térmico Simultâneo Perkin Elmer STA 6000
- Taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$;
- Fluxo de nitrogênio de $20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$;
- Intervalo de temperatura de 30 a 800°C .

4.4.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Condições:

- Os compósitos foram analisadas em um Analisador Térmico Simultâneo Perkin Elmer STA 6000
- Fluxo de nitrogênio de $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, utilizando cerca de 15 mg de cada amostra;

Para o estudo da fusão e cristalização sob taxa de aquecimento, o seguinte programa de temperatura foi proposto:

- Aquecimento de 30°C a 220°C, sob taxa de 20°C.min⁻¹.
- Temperatura isoterma (220°C) durante 2 min.
- Resfriamento de 220°C a 30°C, sob taxa de -15°C.min⁻¹.

Para a cristalização isotérmica a 115°C, o programa de temperatura foi o seguinte:

- Aquecimento de 30°C a 220°C, sob taxa de 20°C.min⁻¹.
- Temperatura isoterma (220°C) durante 2 min.
- Resfriamento de 220°C a 115°C, sob taxa de -15°C.min⁻¹.
- Temperatura isoterma (115°C) durante 10 min.
- Resfriamento de 115°C a 30°C, sob taxa de -15°C.min⁻¹.

4.4.4 Ensaio mecânico de tração

Condições:

- Cinco corpos de prova com dimensões de acordo com a norma ASTM D 638 – 03 com 13 mm de largura, 165 mm de comprimento e 3 mm de espessura;
- Equipamento da marca EMIC DL-10000, com célula de carga de 5 kN, em temperatura ambiente e a uma velocidade de $5 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$;

4.4.5 Ensaio mecânico de flexão

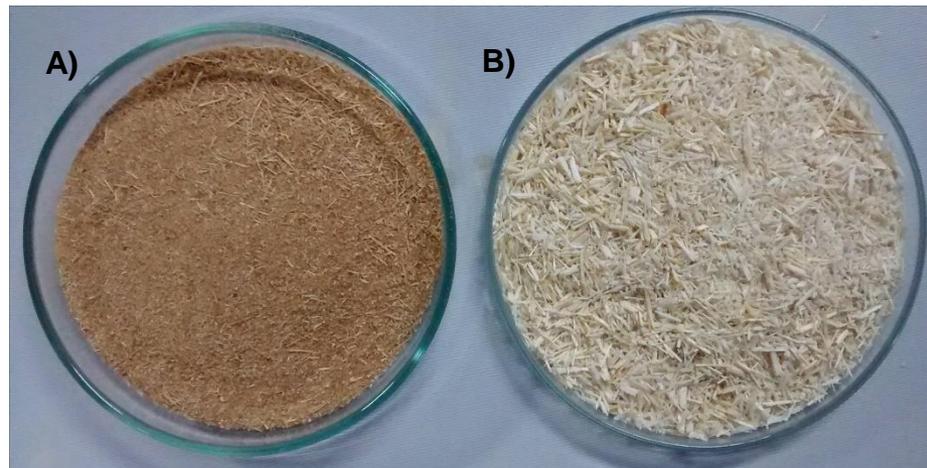
Condições:

- Cinco corpos de prova com dimensões de acordo com a norma ASTM D 790-03, com 13 mm de largura, 130 mm de comprimento e 6 mm de espessura;
- Célula de carga de 100 kN, distância entre apoios de 80 mm, em temperatura ambiente e a uma velocidade de 5 mm.min⁻¹.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Aspecto das fibras após o tratamento Organosolv

Fibras trituradas e peneiradas. A) Antes do tratamento e; B) Após o tratamento



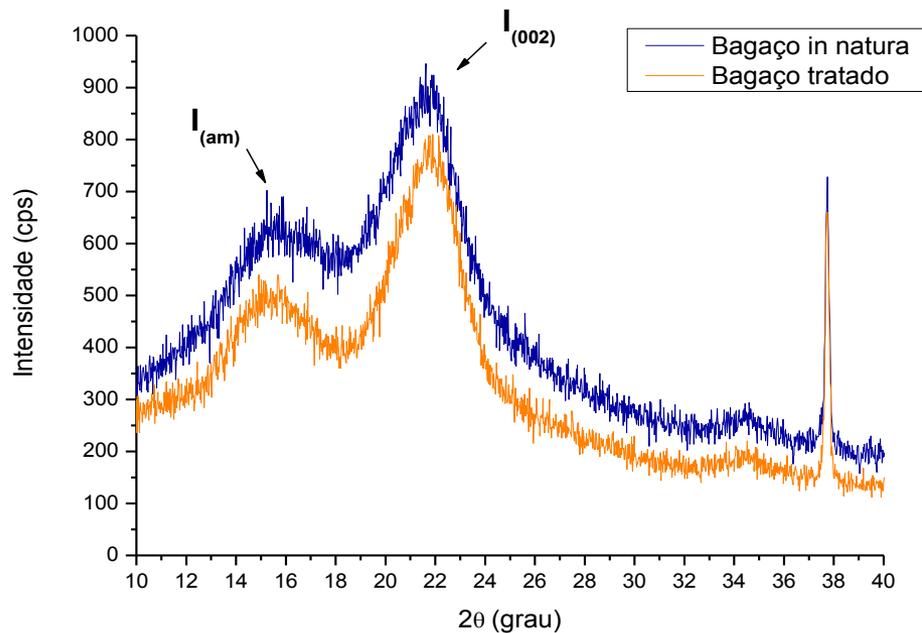
Compósitos homogeneizados



5.2 Avaliação das modificações estruturais promovidas pelo tratamento

5.2.1 Difratometria de Raios-X (DRX)

Difratogramas de Raios X do bagaço *in natura* e do bagaço tratado

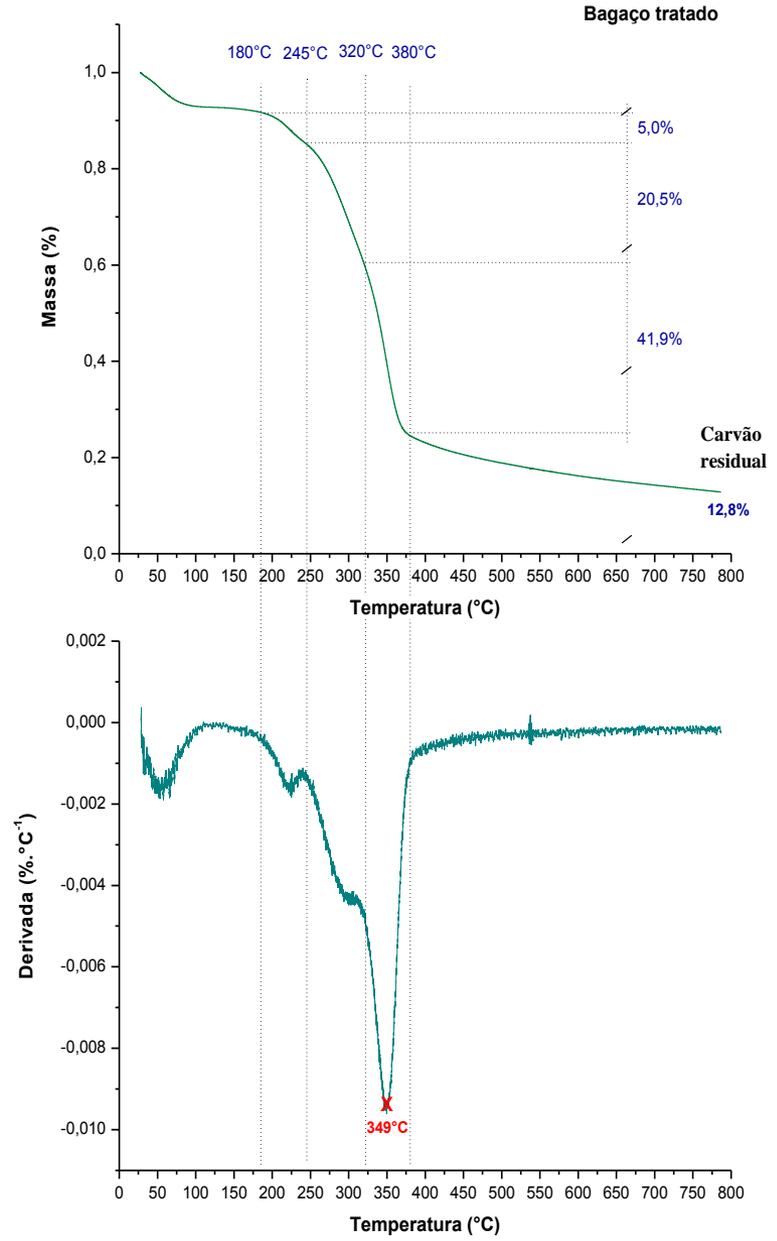
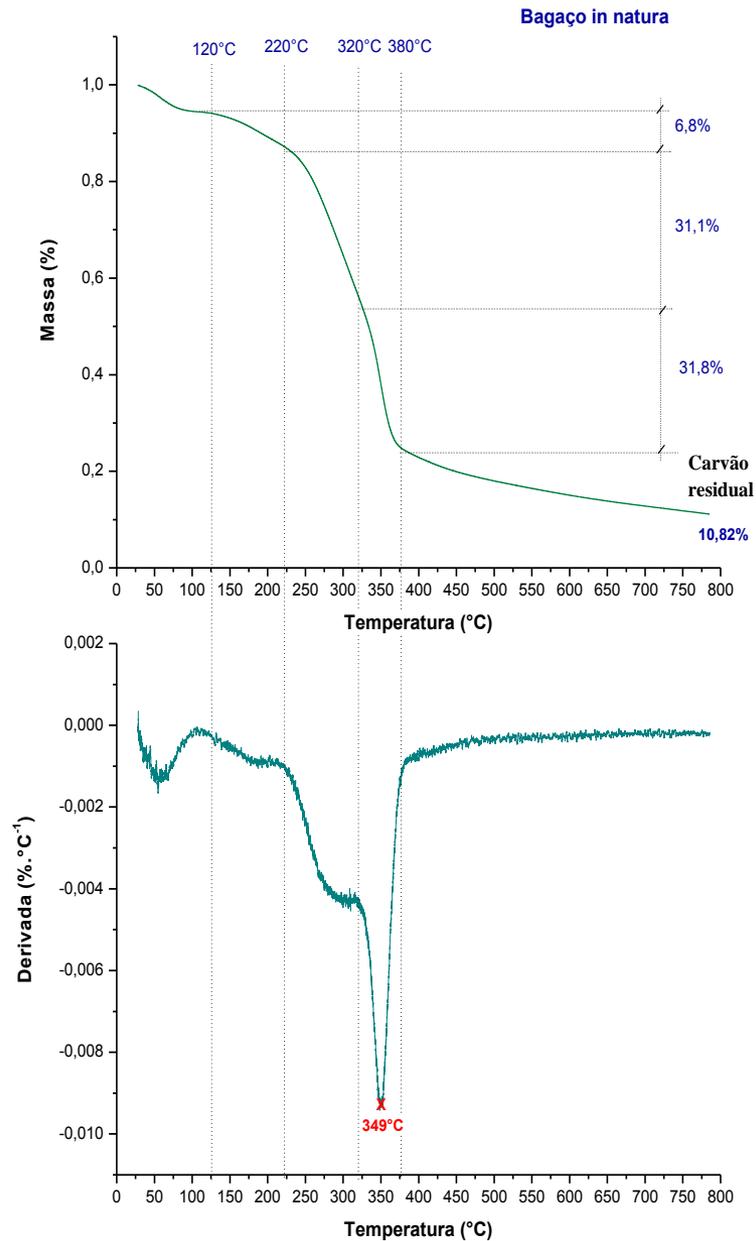


Índice de cristalinidade do bagaço *in natura* e tratado

Material	$I_{(002)}$	$I_{(am)}$	I_c (%)
Bagaço <i>in natura</i>	890	642	27.9
Bagaço tratado	762	478	37.3

5.2.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

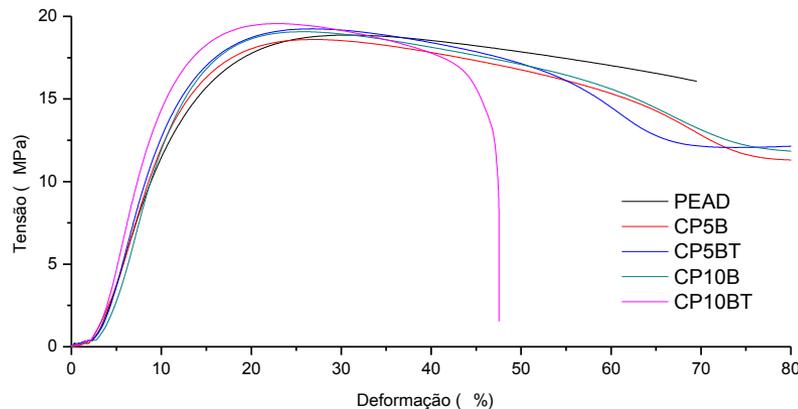
Curva TGA e sua derivada para o bagaço *in natura* e tratado



5.3 Avaliação das propriedades mecânicas dos compósitos

5.3.1 Tração

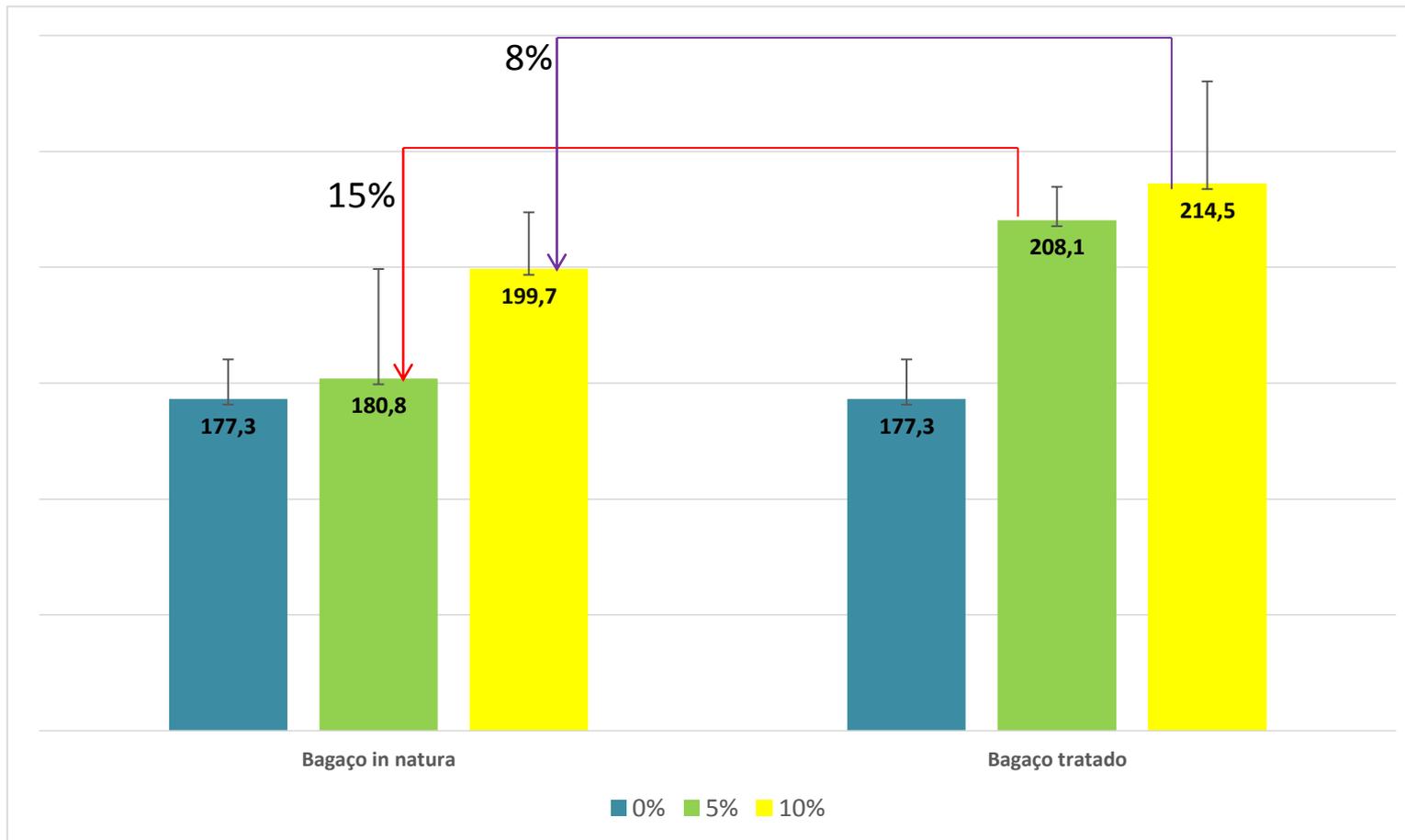
Comportamento mecânico do PEAD puro e dos compósitos no Ensaio de Tração.



Parâmetros obtidos por meio do ensaio de tração

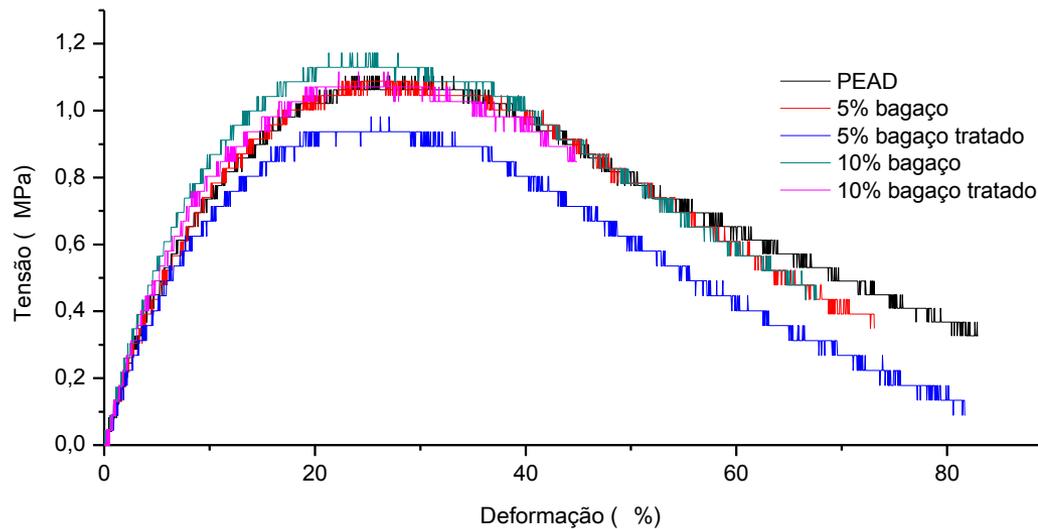
Amostra	Módulo de Young (MPa)	Tensão máxima (MPa)
PEAD	177,3 ± 6,8	18,75 ± 0,1
5% bagaço	180,8 ± 10,4	18,84 ± 1,4
5% bagaço tratado	208,1 ± 5,8	19,16 ± 1,3
10% bagaço	199,7 ± 9,8	19,27 ± 3,0
10% bagaço tratado	214,5 ± 9,6	19,93 ± 2,1

Módulo de Young (MPa) dos compósitos em função da composição.



5.3.2 Flexão

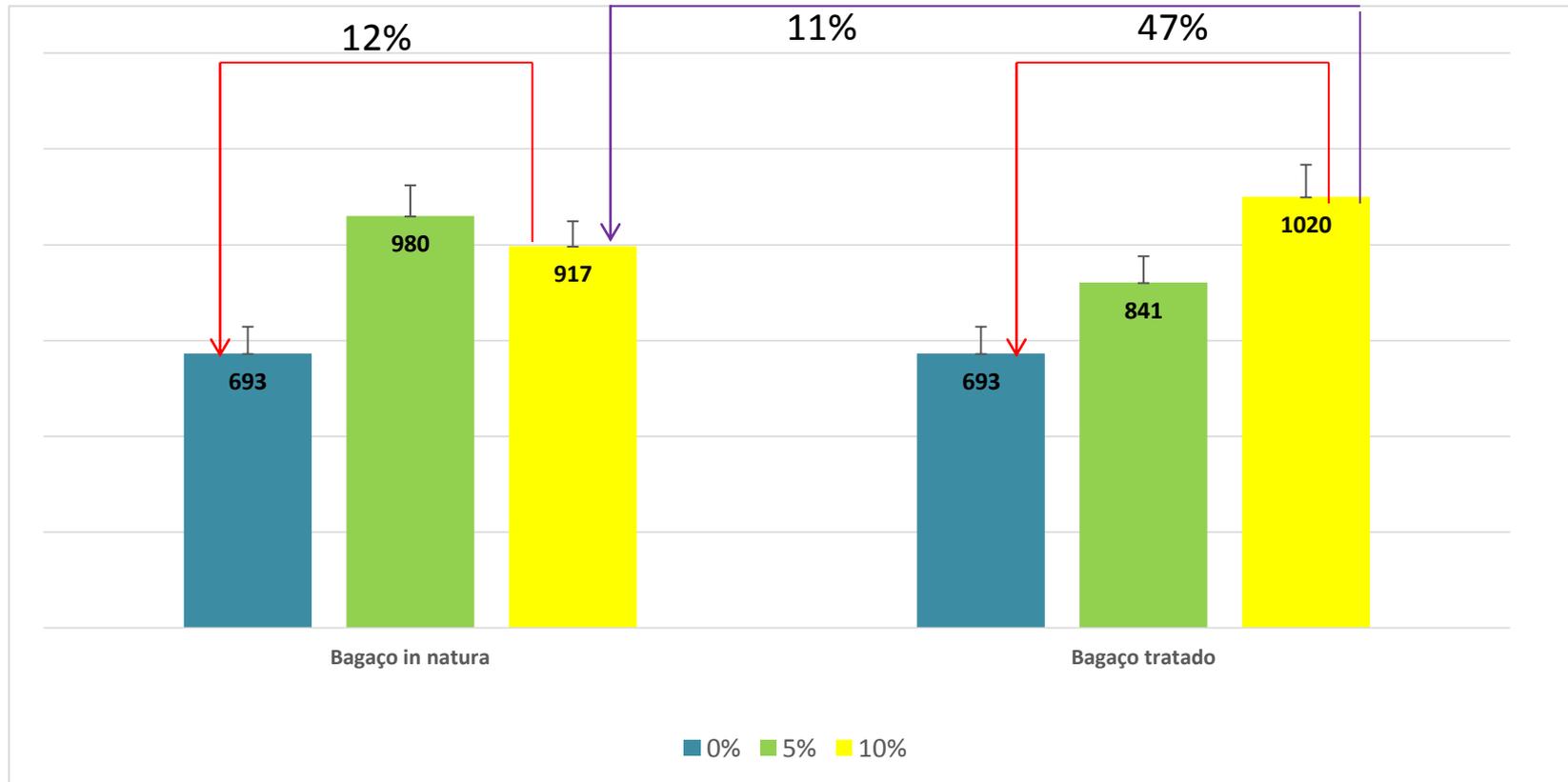
Comportamento mecânico do PEAD puro e dos compósitos no Ensaio de Flexão



Valores do limite de resistência à flexão.

Amostra	Módulo de Elasticidade (Flexão) (MPa)	Tensão máxima (Flexão) (MPa)
PEAD	693 ± 56	21,84 ± 0,6
CP5B	980,5 ± 64	23,91 ± 1,6
CP5BT	841,1 ± 55	20,78 ± 1,7
CP10B	916,5 ± 52	25,08 ± 1,9
CP10BT	1020,1 ± 67	24,42 ± 2,6

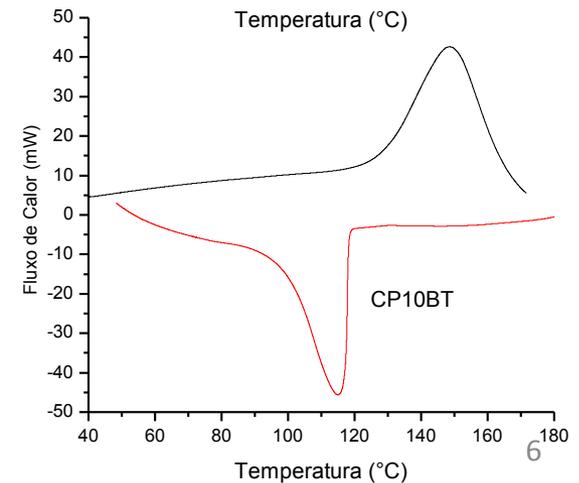
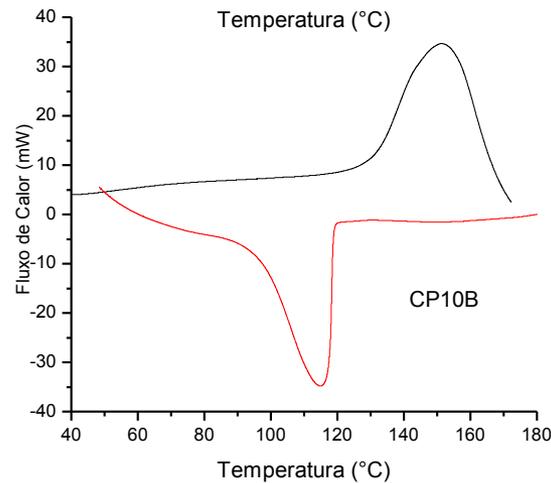
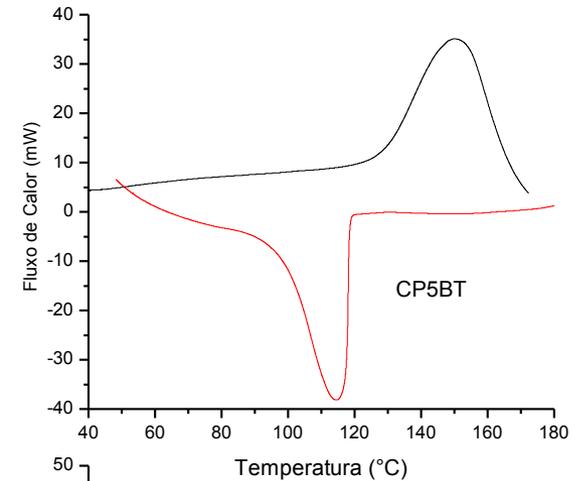
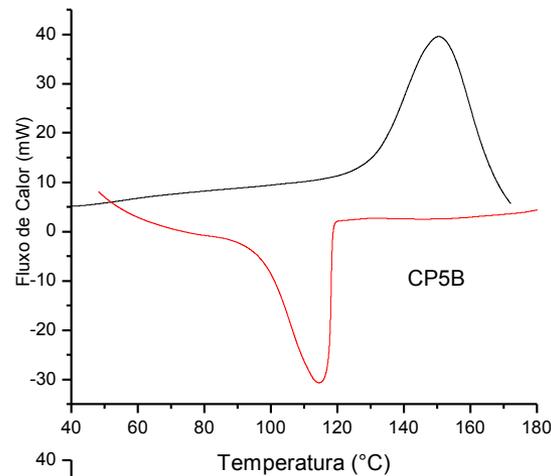
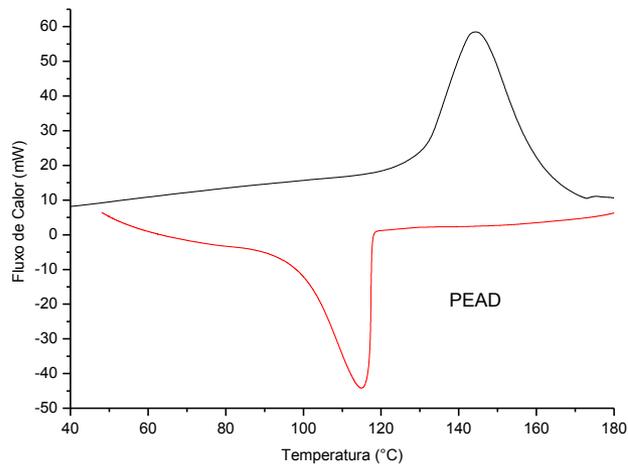
Módulo de elasticidade em flexão (MPa) dos compósitos em função da composição



Bedin (2014) e Bispo (2011) encontraram resultados semelhantes estudando compósitos com diferentes matrizes e diferentes fibras.

5.4 Fusão e cristalização dos compósitos

Curva DSC do do PEAD e compósitos reforçados com fibras *in natura* e tratadas



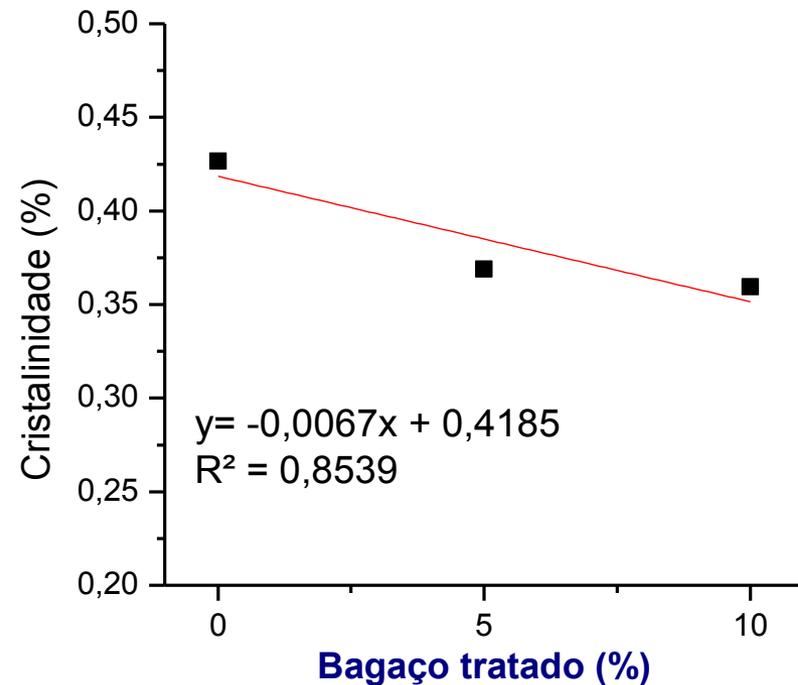
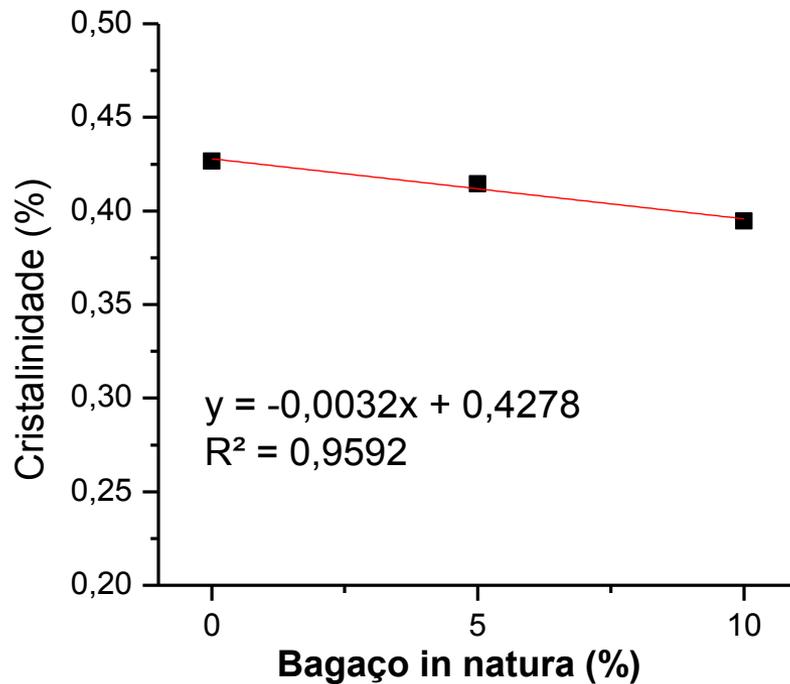
Temperaturas de fusão e cristalização do PEAD e compósitos. T1 e T2 representam as temperaturas em que ocorre, respectivamente, o início e o final da transição

Amostra	Fase de Transição	T1 (°C)	T2(°C)	Pico (°C)	ΔH (J/g)	%Crist
PEAD puro	Fusão	117,1	171,0	144,6	121,6	41,5
	Cristalização	119,7	84,4	115,0	-128,3	43,8
5% bagaço	Fusão	119,1	176,3	150,7	117,8	40,2
	Cristalização	120,6	81,5	114,5	-125,1	42,7
5% bagaço tratado	Fusão	120,8	40,8	150,5	104,8	35,8
	Cristalização	120,9	85,4	114,6	-111,3	38,0
10% bagaço	Fusão	114,2	172,2	151,4	112,5	38,4
	Cristalização	121,1	85,4	115,1	-118,7	40,5
10% bagaço tratado	Fusão	118,9	176,1	148,6	103,8	35,4
	Cristalização	119,9	87,1	115,0	-107,0	36,5

Percentual de cristalinidade dos compósitos obtidos por DSC.

PEAD puro	5% bagaço	5% bagaço tratado	10% bagaço	10% bagaço tratado
42,65%	41,45%	36,90%	39,45%	35,95%

Ajuste linear da cristalinidade dos compósitos em relação à composição



5.5 Cinética de cristalização isotérmica

$$1 - X_t = e^{-kt^n}$$

X_t é a fração de material cristalizado no tempo t ;

K é uma constante de velocidade, função das velocidades de nucleação e crescimento cristalino;

n é o expoente de Avrami e descreve informações qualitativas sobre a natureza dos processos de nucleação e crescimento cristalino.

5.6 Cinética de cristalização isotérmica

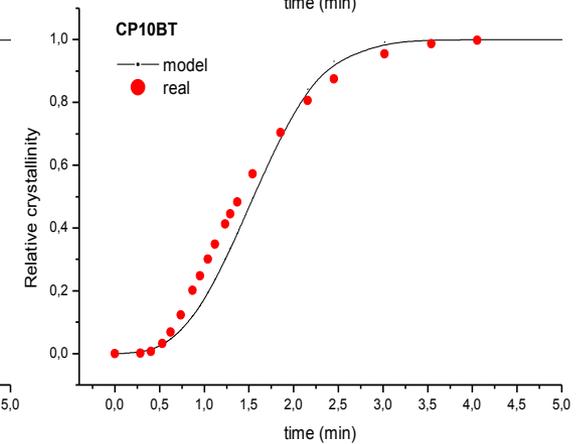
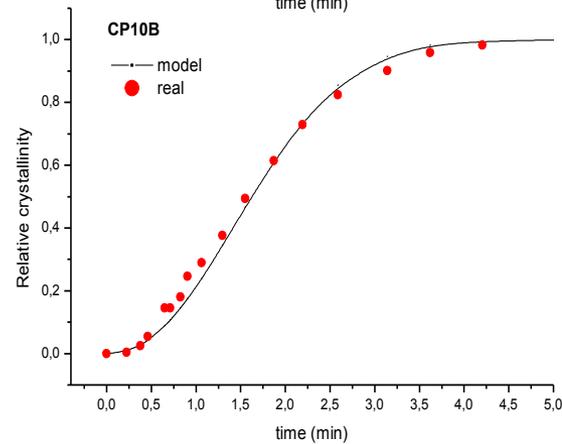
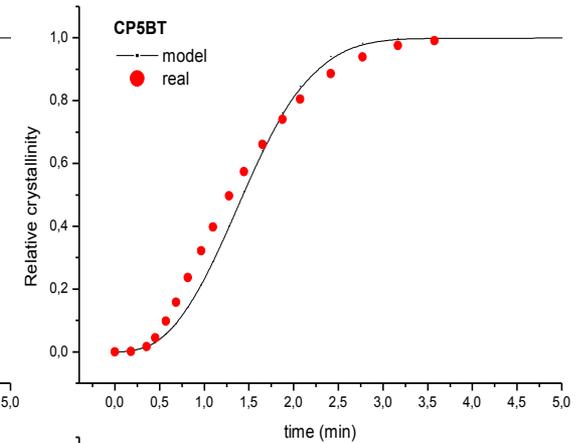
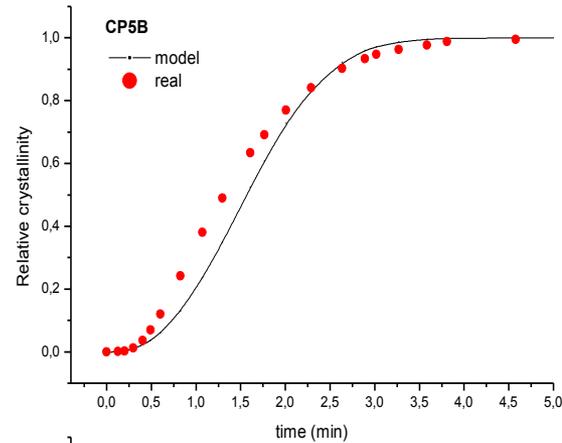
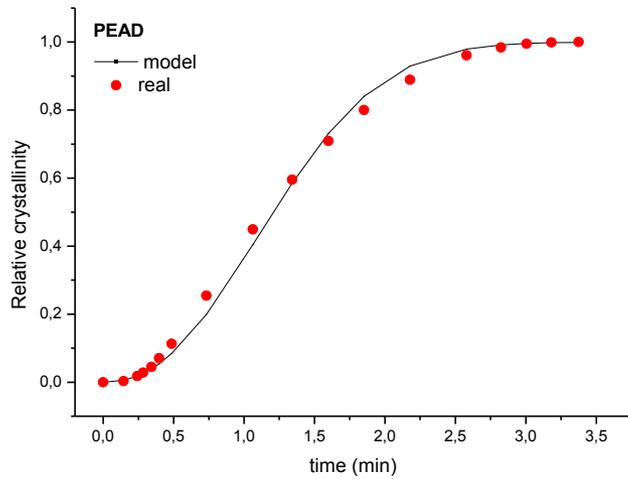
Valores do expoente de Avrami para vários tipos de nucleação e crescimento.

Geometria de crescimento	Nucleação instantânea	Nucleação homogênea	Nucleação heterogênea
Esferulito	3	4	$4 > n < 3$
Disco	2	3	$3 > n < 2$
Bastão	1	2	$2 > n < 1$

Parâmetros de ajuste do modelo de Avrami

	K	n	R ²
PEAD	0,452	2,273	0,989
CP5B	0,226	2,513	0,961
CP5BT	0,264	2,691	0,941
CP10B	0,240	2,193	0,963
CP10BT	0,192	2,939	0,932

Curvas ajustadas da cristalização isotérmica a frio do PEAD e dos compósitos ao modelo de Avrami.



6. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos é possível concluir que:

- A utilização do tratamento organosolv promoveu alterações estruturais significativas no bagaço. O DRX mostrou que o material tratado é mais cristalino e esse comportamento foi confirmado pelo TGA;
- A adição de bagaço à formulação do material promoveu melhores propriedades mecânicas, como mostrado nos ensaios de tração e flexão;
- Os materiais compósitos apresentaram menores índices de cristalinidade, verificados por DSC;

- O estudo da cristalização isotérmica mostrou que a introdução da biomassa na composição do material promove alterações no processo de nucleação dos cristais, que ocorrem sob velocidade menor, fato evidenciado pelas diferenças nos parâmetros cinéticos.
- Em suma, foram obtidos neste trabalho materiais compósitos, formulados com menores teores de derivados do petróleo, reforçados com fibras naturais subprodutos da agroindústria, que são gerados em grande quantidade, sendo seu uso vantajoso com relação à abundância e custo. Além disso, possui as mesmas aplicações que o PEAD puro, porém com melhores propriedades mecânicas.