



RBES

Revista Brasileira de
Engenharia e Sustentabilidade

ISSN 2448-1661

Pelotas, RS, UFPel-Ceng

<https://periodicos.ufpel.edu.br/ojs2/index.php/RBES/index>

v.5, esp, p.7-12, dez. 2018

PROPRIEDADES TÉRMICAS DE COMPÓSITOS DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE REFORÇADOS COM CELULOSE

BOSENBECKER, M. W.¹; CROCHE, S.²; CHOLANT, G. ²; ROSA, P.²; PASSADOR, F. ³; MARINI, J.³; OLIVEIRA, A. ⁴.

¹Universidade Federal de Pelotas

²Universidade Federal de Pelotas – Centro de Desenvolvimento Tecnológico/CDTec – Pelotas/RS

³Instituto de Ciência e Tecnologia (ICT) – Engenharia de Materiais – Universidade Federal de São Paulo (UNIFESP), São José dos Campos/SP

⁴Universidade Federal de Pelotas – Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais/PPGCEM – Pelotas/RS

Palavras-chave: celulose, polietileno de alta densidade, casca de arroz, compósitos

Resumo

Este trabalho buscou desenvolver compósitos utilizando como matriz polimérica o polietileno de alta densidade e como reforço foi utilizada a celulose obtida a partir da casca de arroz. Os compósitos obtidos foram preparados nas proporções de 5, 10 e 15% em massa de celulose, utilizando-se para isto uma extrusora de rosca simples. A celulose obtida foi caracterizada por difração de raios X. Os materiais compósitos foram caracterizados através das técnicas de análise termogravimétrica e calorimetria exploratória diferencial. Por meio dos resultados de difração de raios X foi possível comprovar um aumento do índice de cristalinidade da celulose após sucessivos tratamentos químicos, assim como ligeiro aumento na estabilidade térmica com a adição de carga. No entanto, os dados obtidos por calorimetria exploratória diferencial mostraram que aparentemente a celulose não apresenta influência significativa nas temperaturas de transição do polímero.

THERMAL PROPERTIES OF HIGH-DENSITY POLYETHYLENE COMPOSITES REINFORCED WITH CELLULOSE

Keywords: cellulose. high density polyethylene. rice husk. composites

Abstract

This study sought to develop composites using polymeric matrix the high-density polyethylene and cellulose was used as reinforcement obtained from rice husk. The composites were prepared in the proportions of 5, 10 and 15% by mass of cellulose, using for this a single screw extruder. The cellulose pulp obtained was characterized by x-ray diffraction. Composite materials were characterized by thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry. Through the results of x-ray diffraction it was possible to demonstrate an increase in the index of crystallinity of cellulose after successive chemical treatments, as well as a slight increase in thermal stability with the addition of load. However, the data obtained by differential scanning calorimetry did not show a significant improvement in their results.

INTRODUÇÃO

A crescente demanda por materiais de fontes renováveis com propriedades diferenciadas tem possibilitado a inserção de produtos e resíduos da agricultura (agroindustriais) em diferentes áreas de pesquisa. O aproveitamento de resíduos da atividade agrícola na produção de compósitos e nanocompósitos poliméricos, pode reduzir os custos do produto final, além de promover um destino adequado a estes resíduos, agregando-lhes valor (SIQUEIRA et al., 2010).

Neste sentido, estudos têm demonstrado interesse na incorporação de fibras vegetais em matrizes poliméricas, proporcionando melhoria de suas propriedades e por substituírem, geralmente com vantagens econômicas e de densidade, os convencionais reforços inorgânicos como as fibras de vidro (PÖLLÄNEN, 2013).

A casca de arroz (CA) é um resíduo agroindustrial produzido em grandes quantidades no Rio Grande do Sul (IBGE, 2018). Estas cascas possuem baixo valor comercial, pois a sílica e as fibras contidas não possuem valor nutritivo e por isso não são usadas na alimentação humana ou animal, resultando em sérios impactos ambientais. Mais recentemente este material tem sido empregado também como reforço em materiais compósitos poliméricos. A CA caracteriza-se também por ser considerada como a fonte mais abundante de celulose a partir de resíduos agroindustriais do mundo (ROSA et al., 2012; JOHAR; AHMAD; DUFRESNE, 2012).

Além disso, não há trabalhos publicados na literatura sobre a utilização da celulose obtida a partir da CA em matriz de polietileno de alta densidade (PEAD) principalmente em pesquisas realizadas no Brasil) (BATTEGAZZORE et al., 2014). Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi caracterizar a celulose e avaliar o efeito da utilização de diferentes concentrações de carga nas propriedades térmicas de materiais compósitos com matriz de PEAD.

MATERIAL E MÉTODOS

Materiais

O polímero utilizado neste trabalho foi o polietileno de alta densidade (PEAD), conhecido comercialmente

como PEAD IG58, fornecido pela Petroquímica Braskem S/A. A casca de arroz utilizada foi doada pela empresa Cerealista Polisul, localizada na cidade de Pelotas-RS, Brasil.

Obtenção da Celulose a partir da Casca de Arroz

A obtenção das fibras de celulose a partir da casca de arroz envolveu duas etapas: tratamento alcalino e branqueamento. O tratamento alcalino foi realizado com o objetivo de remover a hemicelulose e a lignina da casca.

Para isto, 35 gramas de casca na forma de um pó fino, doada pela empresa Cerealista Polisul, foi colocada em uma solução de 700 ml de água destilada, 290 ml de ácido acético (CH_3COOH) e 60 ml de ácido nítrico (HNO_3), esta solução foi deixada em banho-maria durante 4 horas. No término da reação, a solução foi filtrada e o material sólido obtido foi lavado várias vezes até atingir um pH neutro.

Após tratamento alcalino, o processo de branqueamento foi realizado com adição da casca tratada em solução de 700 ml de hipoclorito de sódio (NaClO) comercial durante 24 horas. O material resultante foi filtrado e também lavado com água destilada. Em seguida, foi seco em estufa de secagem da marca Quimis a 60°C , por 24 horas.

Preparação dos Compósitos PEAD/Celulose

Os compósitos foram obtidos pelo método de mistura no estado fundido, com o auxílio de uma extrusora de rosca simples com temperaturas de 180° , 180° e 190°C , nas zonas 1, 2 e 3, respectivamente.

Difração de Raios X (DRX)

A técnica de DRX permite identificar a estrutura cristalina do material, bem como o seu grau de cristalinidade.

As análises de DRX foram realizadas utilizando-se um difratômetro D8 Advance Bruker, com comprimento de onda ($\lambda = 1,541 \text{ \AA}$), operando a 40 KV e 40 mA. A varredura foi realizada na faixa de 2θ entre 10 e 50° , a uma taxa de $1^\circ/\text{min}$.

Com os difratogramas obtidos foi possível determinar o índice de cristalinidade da celulose de acordo com a Eq. 1, segundo a metodologia proposta por Segal et al. (1959):

$$I_c = \frac{I(002) - I(\text{am})}{I(002)} * 100\%$$

Eq. (1)

onde: I_{002} é o valor de intensidade máximo de difração do pico próximo a $2\theta = 22^\circ$, relacionado a parte cristalina do material, enquanto I_{am} é a intensidade do halo de difração do pico de que representa o material amorfo em $2\theta \sim 18^\circ$ (SEGAL et al., 1959).

Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica tem como objetivo avaliar a estabilidade térmica do material estudado. Para esta análise foi utilizado um equipamento da TA Instruments, modelo TGA Q50, a uma taxa de $20^\circ\text{C}/\text{min}$, a partir da temperatura ambiente até 700°C , sob atmosfera de nitrogênio.

Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) do Compósito

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi realizada para avaliar o efeito da celulose nas temperaturas de fusão (T_m), de cristalização (T_c), e no grau de cristalinidade do polímero. Foi utilizado um equipamento da TA Instruments, modelo Q-1000, com nitrogênio como gás de arraste, em fluxo constante de $50 \text{ ml}/\text{min}$ (ASTM E1269 - 11).

As amostras foram inicialmente aquecidas da temperatura ambiente até 200°C a uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, permanecendo nesta temperatura por 3 minutos. Logo após foram resfriadas até 30°C a uma taxa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ para a determinação da temperatura de cristalização (T_c) e novamente foram aquecidas até 200°C a uma taxa

de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Para a realização das análises foram utilizados os termogramas do segundo aquecimento por não possuírem influência da história térmica das amostras.

Através da Eq. 2 foi determinado o grau de cristalinidade (X_c) dos materiais estudados (CANEVAROLO, 2006):

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_0(1-\phi)} * 100\%$$

Eq. (2)

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O Difração de Raios X (DRX)

A difratometria de raios X foi utilizada para investigar a estrutura cristalina da casca de arroz antes e após os tratamentos químicos. A celulose é de natureza cristalina devido a interações de ligações de hidrogênio e forças de Van der Waals entre moléculas adjacentes contrárias à hemicelulose e à lignina, que possuem uma estrutura amorfa (PRADO; SPINACÉA, 2015).

Os difratogramas de raios X das amostras obtidas estão apresentados na Figura 1, no qual podemos observar a presença de três picos característicos de celulose tipo I, em aproximadamente 16° , 22° e 34° correspondentes aos planos (101), (002), (040), respectivamente (HALAL et al., 2015).

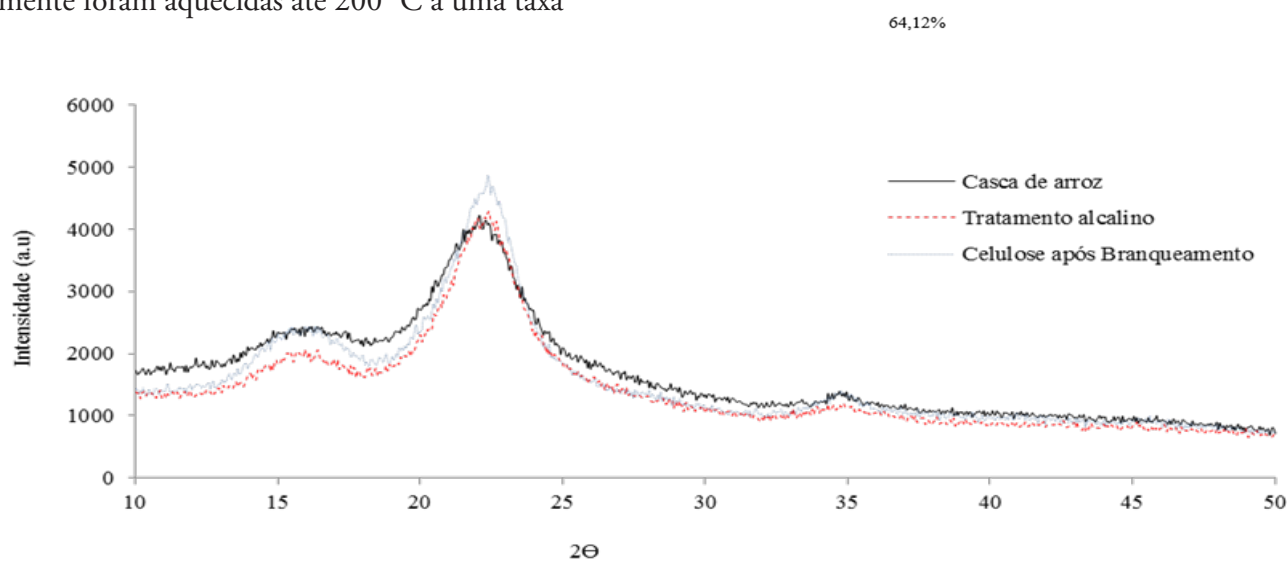


Figura 1. Difratograma de raios-x das amostras obtidas

Na Tabela 1, estão apresentados os resultados para cristalinidade obtidos a partir do método de Segal et al (1959). Pode-se notar o aumento da cristalinidade para a celulose obtida após branqueamento em relação à casca

de arroz, a qual apresentou um Ic de 64,12%, este resultado é devido à remoção de materiais não celulósicos (BETTAIEBA et al., 2015).

Tabela 1. Índice cristalinidade (% Ic) calculado através do método de Segal

Amostras	Casca de Arroz	Tratamento Alcalino	Branqueamento
% Cr	47,80	58,65	64,12

Análise Termogravimétrica (TGA)

Os termogramas de TGA da celulose e dos compósitos com 5, 10 e 15% de celulose são relatados

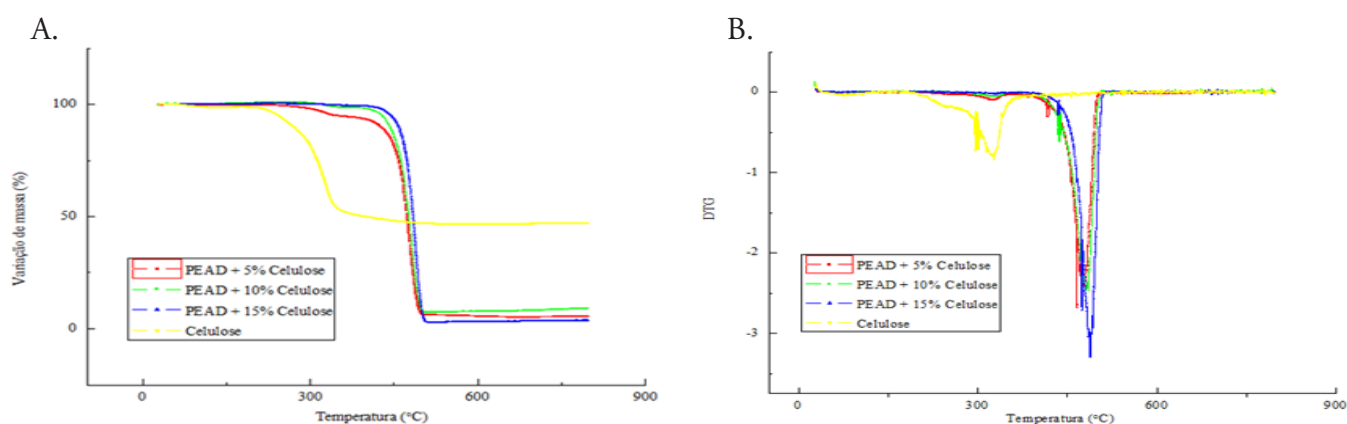


Figura 2. A. Curvas de TGA e B. Curvas de DTG da celulose e dos compósitos estudados.

O primeiro processo refere-se à uma perda de massa inicial em torno de 100°C, ficando em aproximadamente em 2% para a celulose, que foi devido à desidratação do material, que, mesmo tendo sido seco antes das análises, apresenta caráter hidrofílico, dificultando a total eliminação de água. A segunda perda de massa ocorreu entre 200 e 400°C e foi atribuído à degradação da hemicelulose, pectina, lignina e celulose (ROSA et al., 2010).

Analisando os resultados obtidos para os materiais compósitos podemos notar que há um pequeno aumento da estabilidade térmica do compósito com o aumento do teor de carga (ROSA, et al 2010).

O resultado deste trabalho está de acordo como reportado por Johar e Ahamad (2012), onde o compósito praticamente não perdeu peso em 400°C; contudo, a partir de 450 °C, a perda de peso foi rápida e acentuada, resultando em resíduos mínimos.

A Figura 2B mostra a curva da primeira derivada da perda de massa (DTG), onde é observado um primeiro pico em aproximadamente 327 °C para a celulose,

na Figura 2A enquanto na Figura 2B a derivada das curvas de perda de massa (DTG) é apresentada.

Segundo a literatura, a decomposição térmica das fibras naturais ocorre em diferentes temperaturas. A decomposição da hemicelulose inicia-se por volta de 220°C e continua até os 300°C, a celulose tem sua degradação iniciada perto dos 310°C até os 400°C, enquanto a lignina apresenta temperaturas de degradação entre 200°C até 700°C (ABRAHAM et al., 2011).

Através da análise da curva de TGA para a celulose é possível observar dois processos de decomposição.

referente à máxima taxa de decomposição da celulose. Um segundo pico é evidenciado em aproximadamente 487 °C e que equivale à máxima taxa de decomposição do PEAD, onde observa-se uma sobreposição dos picos, indicando que a adição de celulose na matriz polimérica contribui para a obtenção de compósitos sem gerar perdas na estabilidade térmica (BORSOI et al., 2011).

Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Na Figura 3A e B encontram-se os termogramas de DSC do resfriamento e do segundo aquecimento, respectivamente, que foram utilizados para caracterizar o PEAD e os compósitos com 5, 10 e 15% em massa de celulose. Os valores correspondentes a temperatura de fusão cristalina (T_m), entalpia de fusão (ΔH_m), temperatura de cristalização (T_c), entalpia de cristalização (ΔH_c), estão demonstrados na Tabela 2.

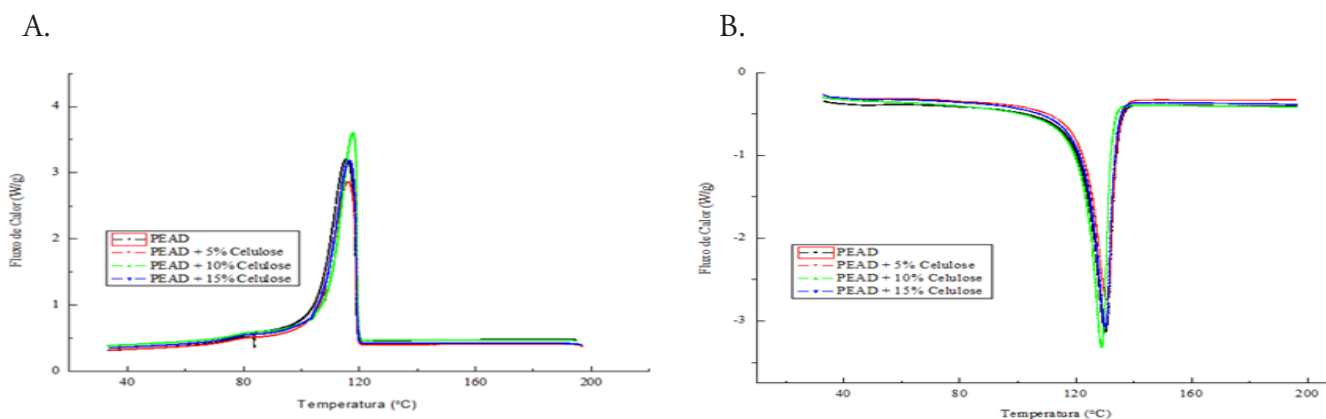


Figura 3. A - B. Termogramas de DSC dos materiais estudados referente ao resfriamento e segundo aquecimento, respectivamente.

Tabela 2. Valores obtidos por DSC da temperatura de cristalização (T_c), temperatura de fusão (T_m), entalpia de cristalização (ΔH_c), entalpia de fusão (ΔH_f) e grau de cristalinidade ($\%X_c$).

Amostra	T_c (°C)	T_m (°C)	ΔH_c (J/g)	ΔH_m (J/g)	X_c (%)
PEAD	115,52	132,54	164,50	182,20	62,18
PEAD + 5% Celulose	116,82	132,61	99,04	134,20	45,80
PEAD + 10% Celulose	117,90	131,06	140,20	158,40	54,06
PEAD + 15% Celulose	116,63	132,01	138,60	160,60	54,81

Analisando a Tabela 2 é possível observar que os valores de temperaturas de fusão e de cristalização dos materiais compósitos foram similares aos valores obtidos para o PEAD puro. (BORAN et al., 2016). Resultados semelhantes foram obtidos por Fernandes (2015), que estudou materiais compósitos com matriz de epóxi reforçada com cinza de casca de arroz. O autor observou que as curvas de DSC dos compósitos e da matriz são muito similares, indicando que a presença de diferentes concentrações de cinza não alterou significativamente o comportamento térmico do polímero (FERNANDES, 2015).

Analisando as entalpias de fusão e cristalização, percebe-se um aumento dos valores de entalpia com o aumento do teor de celulose, porém com uma pequena redução para o compósito de 15% de celulose e quando comparado com o PEAD puro, observa-se uma diminuição bastante pronunciada em relação aos compósitos estudados.

Os valores de grau de cristalinidade para os compósitos foram calculados usando a cristalinidade

do PEAD virgem (ΔH 100%) como parâmetro, 293 KJ/mol. O grau de cristalinidade encontrado neste trabalho (62,18%) está de acordo com o relatado na literatura, onde a faixa do grau de cristalinidade para o PEAD está na faixa de 62 e 82% (BECERRA, 2015).

Todos os compósitos apresentaram um grau de cristalinidade menor que o PEAD, que pode ser um indício de que as cargas utilizadas não atuaram como agentes nucleantes, que aumentariam a cristalinidade do compósito conforme relatado na literatura (GOMES; VISCONDE; PACHECO, 2013).

CONCLUSÃO

O método utilizado para a obtenção da celulose a partir da casca de arroz foi eficiente, revelando um aumento da cristalinidade após tratamentos químicos. Verificou-se um ligeiro aumento na estabilidade térmica com a adição de carga a matriz polimérica, no entanto, não foi observado uma mudança significativa nas temperaturas de fusão e de cristalização para as amostras estudadas. Vale ressaltar que o reaproveitamento deste resíduo contribui para a diminuição do impacto ambiental e reutilização deste material.

AGRADECIMENTOS

Ao Laboratório de Materiais Compósitos (LABCOM – UFPEL) pelo espaço físico disponibilizado para a realização da parte experimental. À Petroquímica Braskem pela doação do polietileno de alta densidade e a Cerealista Polisul pela doação da casca de arroz. Ao Centro de Microscopia Eletrônica

do Sul (CEME-SUL-FURG) pela a realização da análise de difração de raios X.

LITERATURA CITADA

- ABRAHAM, E.; DEEPA, B.; POTHAN, L. A.; JACOB, M.; THOMAS, S.; CVELBAR, U.; ANANDJIWALA, R.E. Extraction of nanocellulose fibrils from lignocellulosic fibres: A novel approach. **Carbohydrates Polymers**, v. 86, n. 4, p. 1468–1475, 2011.
- ASTM E1269 – 11** - Standard test method for determining specific heat capacity by differential scanning calorimetry.
- BATTEGAZZORE, D.; BOCCHINI, S.; ALONGI, J.; FRACHE, A.; MARINO. Cellulose extracted from rice husk as filler for poly (lactic acid): preparation and characterization. **Springer Science Business Media Dordrecht**, v. 21, p. 1813-1821, 2014.
- BECERRA, A. F. C. **Caracterização de PEAD antes e após envelhecimento em diferentes meios e condições**. Dissertação Mestrado – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química e de Materiais, 2015.
- BETTAIEBA, F.; KHIARI, R.; HASSAN, M. L.; BELGACEM, M. N.; BRAS, J.; DUFRESNE, A.; MHENNI, M. F. Preparation and characterization of new cellulose nanocrystals from marine biomass *Posidonia oceanica*. **Industrial Crops and Products**, v. 72, p. 175-182, 2015.
- BORAN, S.; Kiziltas, A.; Kiziltas, E. E.; Gardner, D. J. The comparative study of different mixing methods for microcrystalline cellulose/polyethylene composites. **International Polymer Processing**, v. 31, n. 1, p. 92-103, 2016.
- BORSOI, Cleide.; SCIENZA, Lisete C.; ZATTERA, Ademir J.; ANGRIZANI, Clarissa C. Obtenção e caracterização de compósitos utilizando poliestireno como matriz e resíduos de fibras de algodão da indústria têxtil como reforço. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 21, n. 4, p. 271-279, 2011.
- CANEVAROLO, S. V. **Ciência dos Polímeros. Um curso básico para tecnólogos e engenheiros**. 2. Ed. São Paulo: Artiliber, v. 1, p. 289, 2006.
- FERNANDES, I. J. **Desenvolvimento e caracterização de compósitos de cinza de casca de arroz em matriz epóxi**. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, São Leopoldo, 2015.
- GOMES, T. S.; VISCONDE, L. L. Y.; PACHECO, E.B.A.V. Substituição da fibra de vidro por fibra de bananeira em compósitos de polietileno de alta densidade. Parte 1. Avaliação mecânica e térmica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 23, p. 206-211, 2013.
- HALAL, S.L.M.; COLUSSI, R.; DEON, V. G.; PINTO, V. Z.; VILLANOVA, F. A.; CARREÑO, N. L. V.; ZAVAREZE, E. DA R. Films based on oxidized starch and cellulose from barley. **Carbohydrates Polymers**, v. 133, p. 644-653, 2015.
- JOHAR, N.; AHMAD, I. Morphological, thermal, and mechanical properties of starch biocomposite films reinforced by cellulose nanocrystals from rice husks. **BioResources**, v. 7, n. 4, p. 5469-5477, 2012.
- JOHAR, N.; AHMAD, I.; DUFRESNE, A. Extraction, preparation and characterization of cellulose fibres and nanocrystals from rice husk. **Industrial Crops and Products**, v. 37, p. 93– 99, 2012.
- PÖLLÄNEN, M.; SUVANTO, M.; PAKKANEN, T.T. Cellulose reinforced high density polyethylene composites — Morphology, mechanical and thermal expansion properties. **Composites Science and Technology**, v. 76, p. 21–28, 2013.
- PRADO, K.S.; SPINACÉA, M.A.S. Characterization of fibers from pineapple's crown, rice husks and cotton textile residues. **Materials Research**, v.18, n.3, p. 530-537, 2015.
- ROSA, M. F.; MEDEIROS, E. S.; MALMONGE, J. A.; GREGORSKI, K. S.; WOOD, D. F.; MATTOSO, L. H. C.; IMAM, S. H. Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: Effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior. **Carbohydrates Polymers**, v. 81, n. 1, p. 83–92, 2010.
- ROSA, S. M. L.; REHMAN, N.; DE MIRANDA, M. I. G.; NACHTIGALL, S. M. B.; BICA, C. I. D. Chlorine-free extraction of cellulose from rice husk and whisker isolation. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, p.1131– 1138, 2012.
- RS é o maior produtor de arroz do país, aponta IBGE | Brasil 247**. Disponível em: <<https://www.brasil247.com/.../RS-é-o-maior-produtor-de-arroz-do-país-aponta-IBGE>> Acesso em 08 jul. 2018.
- SEGAL, L.; CREELY, J. J.; MARTIN, A. E.; CONRAD, C. M. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the x-ray diffractometer. **Textile research journal**, v. 29, n. 10, p. 786–794, 1959.
- SIQUEIRA, G.; TAPIN-LINGUA, S.; PEREZ, D. da S.; DUFRESNE, AL. Morphological investigation of nanoparticles obtained from combined mechanical shearing, and enzymatic and acid hydrolysis of sisal fibers. **Cellulose**, v. 17, n. 6, p. 1147-1158, 2010.