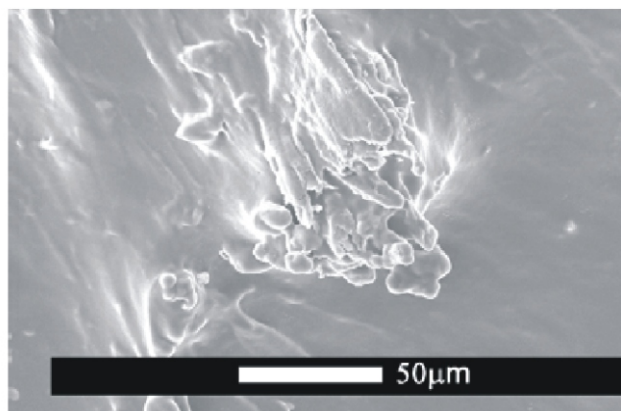


Comunicado 96

Técnico

ISSN 1517-4786
Novembro, 2008
São Carlos, SP

Foto: Edson Noriyuki Ito



Comportamento Interfacial de Compósitos de Poli(Tereftalato de Etileno) Reciclado (PETr) com Fibras de Bagaço de Cana

José Manoel Marconcini¹
Edson Noriyuki Ito²
Elisangela Corradini³
Carlos Triveño Rios⁴
José Augusto Marcondes Agnelli⁵
Luiz Henrique Capparelli Mattoso⁶

Introdução

A reciclagem de poli(tereftalato de etileno) (PET) representa um dos exemplos mais importantes de sucesso da reciclagem de polímeros (SCHEIRS, 1998). Um dos principais mecanismos responsáveis pelo aumento da reciclagem pós-consumo do PET é a grande variedade de aplicações para os reciclados, como, por exemplo, fibras monofilamento, chapas extrudadas e peças injetadas, aliada à agregação de valor deste material (SCHEIRS, 1998). Novos usos de fibras naturais como cargas ou como material de reforço em compósitos representam um grande potencial para aumento do desempenho e aplicações tecnológicas, devido ao seu baixo custo, abundância, biodegradabilidade e alta resistência específica (TSERKI et al., 2006). Isto é especialmente importante se tais fibras são resíduos de processos da agroindústria, se suas propriedades no uso em materiais compósitos apresentam sinergia com a matriz polimérica (GARCIA-HERNANDEZ et al., 2004) e estão de acordo com as demandas ecológicas e sociais. Este é o caso da fibra do bagaço de cana, a qual é largamente produzida no Brasil como um sub-produto da indústria do açúcar e do etanol (RIPOLI et al., 2000). Como a resistência mecânica depende da interface polímero fibra, o uso de compatibilizantes interfaciais que promovam uma maior interação entre essas duas fases, pode modificar esta interface e as propriedades do compósito. O objetivo deste trabalho foi avaliar o comportamento interfacial entre a matriz polimérica de PETr e a fase dispersa da fibra de bagaço de cana, na presença e na ausência de dois compatibilizantes interfaciais, o copolímero de etileno e Acrilato de metila e o etileno/n-acrilato de

butila/metacrilato de glicidila. Também foram avaliadas as interfaces dos compatibilizantes com FC.

Materiais e Métodos

Materiais

Poli(tereftalato de etileno) reciclado (PETr) grau garrafa na forma de grânulos foi utilizado como matriz polimérica. As fibras de bagaço de cana de açúcar (FC) com comprimento menor do que 3mm foram gentilmente fornecidas pela EDRA Ecosystema Ltda. Um copolímero de etileno e acrilato de metila (EMA) contendo 24% de acrilato de metila, comercialmente conhecido como Elvaloy® 1224AC e um etileno/n-acrilato de butila/metacrilato de glicidila (EBGMA), comercialmente conhecido como Elvaloy® PTW da DuPont foram utilizados como agentes de compatibilização interfacial.

Métodos

Na Tabela 1 são apresentados os materiais que foram misturados no reômetro de torque Haake utilizando uma câmara de mistura Rheomix600 a 230°C e 50rpm por 10 minutos. Todos os materiais foram previamente secos a 80°C sob vácuo antes da etapa de mistura no estado fundido. Filmes com dimensões de 80x80x0,5mm foram moldados por compressão a 250°C. A seqüência de processamento para obtenção dos filmes (Fig. 1) foi de tempo de fusão de 3 minutos sem aplicação de pressão, seguido de aplicação de 4 toneladas de força por 0,5 min com posterior resfriamento em gelo.

¹Eng. de Materiais, Dr., Pesquisador, Embrapa Instrumentação Agropecuária, C.P.741, CEP 13560-970, São Carlos-SP, marconcini@cnpdia.embrapa.br

²Eng. de Materiais, Dr., Depto. de Engenharia de Materiais da UFRN, Campus Universitário S/N, Lagoa Nova, 59078-970 Natal-RN, ito@ufrnet.br

³Química, Dr., Embrapa Instrumentação Agropecuária, C.P.741, CEP 13560-970, São Carlos-SP, elisangela@cnpdia.embrapa.br

⁴Eng. de Materiais, Dr., UFSCar, Rod. Washington Luiz, km 235, Caixa Postal, 676, São Carlos, SP, CEP: 13565-905, cartir@hotmail.com

⁵Eng. de Materiais, Dr., UFSCar, Rod. Washington Luiz, km 235, Caixa Postal, 676, São Carlos, SP, CEP: 13565-905, agnelli@power.ufscar.br

⁶Eng. de Materiais, Dr., Pesquisador, Embrapa Instrumentação Agropecuária, C.P.741, CEP 13560-970, São Carlos-SP, mattoso@cnpdia.embrapa.br

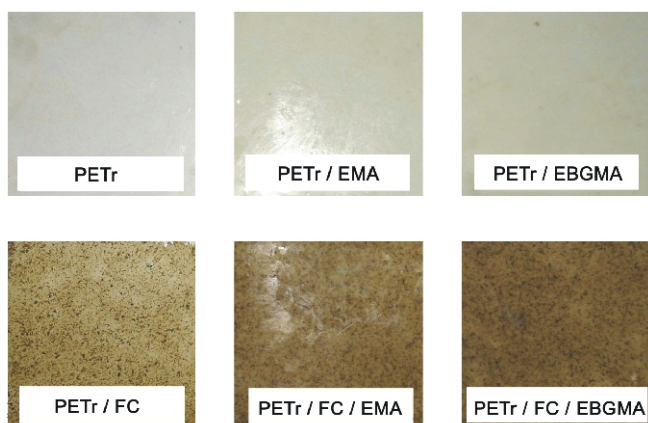
Tabela 1. Formulações dos materiais estudados.

#	Materiais	Porcentagem em massa (%)
1	PETr	100
2	EMA	100
3	EBGMA	100
4	PETr/EMA	95/5
5	PETr/EBGMA	95/5
6	PETr/FC	95/5
7	PETr/FC/EMA	90/5/5
8	PETr/FC/EBGMA	90/5/5
9	EMA/FC	95/5
10	EBGMA/FC	95/5

As amostras para ensaios de tração uniaxial foram confeccionadas dos filmes apresentadas na Figura 1. Os corpos de prova de ensaios de tração foram condicionados e testados de acordo com a norma ASTM D882, utilizando-se uma máquina de ensaio universal, EMIC modelo DL3000 com uma célula de carga de 50kgf e velocidade do travessão de 5mm/min. A análise morfológica foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando um microscópio Philips XL-30 FEG para avaliar a adesão interfacial entre o PETr e a FC, na ausência e na presença dos compatibilizantes.

Resultados e Discussões

Como pode ser visualizado na Figura 1, houve a incorporação das fibras no PETr para todos os compósitos com fibras de bagaço de cana.

**Fig. 1.** Fotos ilustrativas de filmes dos materiais estudados.

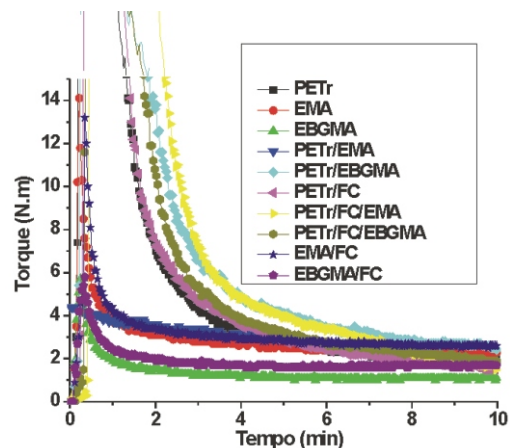
Em um ensaio de reometria de torque, o valor do torque de equilíbrio, quando este valor fica constante, é diretamente proporcional à viscosidade dos materiais dentro da câmara de mistura. Neste trabalho foi considerado o valor do torque obtido a 10 minutos de mistura, (ver Tabela 2 e Fig. 2), como valor torque de equilíbrio do sistema, pois não havia variações de torque e de viscosidade. Os resultados de reometria de torque (ver Tabela 2 e Fig. 2) mostram que a adição de FC ao EMA elevou o torque a 10 minutos do EMA puro de 2,3 N.m para 2,6 N.m na mistura EMA/FC, e elevou para o EBGMA puro de 1,1 para 1,7 N.m na mistura EBGMA/FC. Esse resultado é indicativo de que interações entre EMA/FC e EBGMA/FC ocorrem no estado fundido durante o processamento e esses materiais atuam como compatibilizantes.

Para os sistemas PETr/compatibilizante, observou-se que a adição de 5% em massa de EMA ou EBGMA, aumentou a viscosidade dos sistemas PETr/EMA ou PETr/EBGMA. Este aumento de viscosidade é um indicio que interações entre as moléculas de PETr e do compatibilizante estejam ocorrendo nessas misturas.

Tabela 2. Valores de torque a 10 minutos para os materiais estudados.

Material	Torque a 10 minutos (N.m)
PETr	2,0
EMA	2,3
EBGMA	1,1
EMA/FC	2,6
EBGMA/FC	1,7
PETr/EMA	3,1
PETr/EBGMA	2,4
PETr/FC	1,5
PETr/FC/EMA	1,7
PETr/FC/EBGMA	1,9

A adição de 5% em massa de FC no PETr fez com que os valores de torque diminuíssem quando comparados com o PETr puro, o que pode ser considerado como um efeito de plastificação no estado fundido, com redução das interações polímero-polímero e consequente redução da viscosidade. Quando se adiciona EMA ao sistema PETr/FC observou-se um aumento nos valores de torque para cerca de 0,2N.m. Um aumento de 0,4N.m nos valores de torque foi observado no torque pela adição de EBGMA nestas amostras, indicando que o sistema PETr/FC/EBGMA apresenta uma melhor interação entre seus componentes. Esses resultados mostram que, no estado fundido, a presença do compatibilizante aumenta as interações entre PETr e FC.

**Fig. 2.** Curvas de torque em função do tempo obtidas em um reômetro de torque Haake de mistura a 230°C e 50rpm.

A Figura 3 mostra as fotomicrografias dos compósitos com FC obtidos por MEV. Observou-se que as fibras de bagaço de cana tem uma microestrutura porosa, que podem atuar como defeitos e apresentar baixa resistência mecânica. Nas fotomicrografias não se observou a presença de aglomerados de FC, estando as fibras bem dispersas nos polímeros.

No compósito PETr/FC observado na Figura 3(A) e em sua ampliação, a Figura 3(B), nota-se a presença de vazios entre a matriz de PETr e a fibra. Ao se adicionar EMA (Fig. 3(C) e 3(D)) ou EBGMA (Fig. 3(E) e 3(F)) observa-se o preenchimento dos vazios da interface PETr/FC, com melhor preenchimento destes vazios para o EBGMA.

Nas Figuras 3(G) e (H) analisou-se as misturas EMA/FC e EBGMA/FC respectivamente, para uma melhor compreensão do sistema compatibilizante/FC. Verificou-se a adesão pobre do sistema EMA/FC, com fratura frágil e alguns vazios na interface, enquanto no EBGMA/FC observou-se uma boa adesão com a presença de fratura dúctil. Estes resultados são um indicativo de que diferentes tipos de interações estão ocorrendo entre cada compatibilizante e a FC.

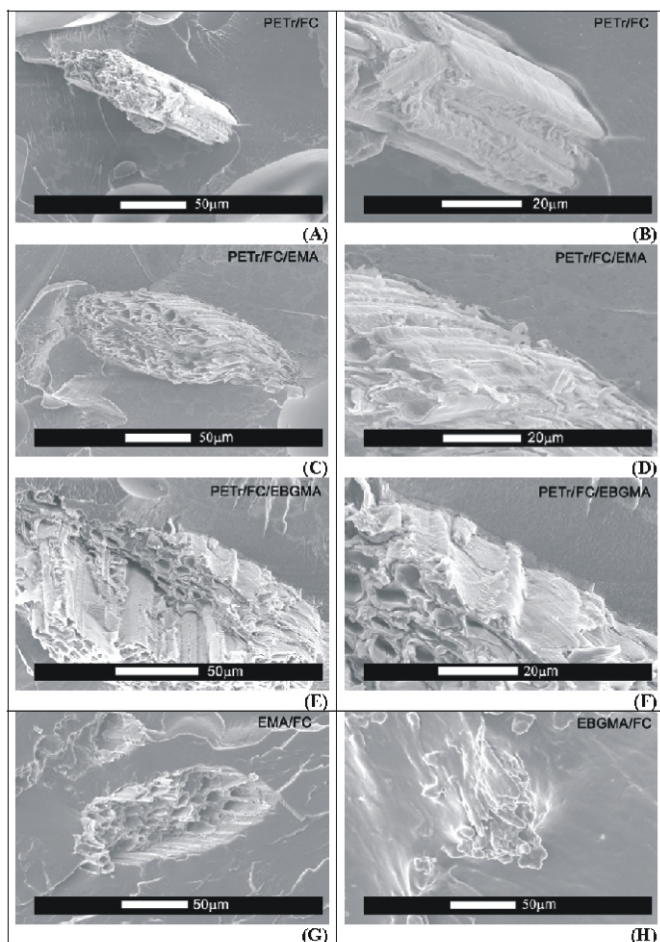


Fig. 3 Fotomicrografia de MEV dos compósitos: (A) e (B) PETr/FC; (C) e (D) PETr/FC/EMA; (E) e (F) PETr/FC/EBGMA; (G) EMA/FC; (H) EBGMA/FC.

Apresenta-se na Tabela 3 os resultados obtidos dos ensaios mecânicos de tração. Verificou-se que os valores de módulo de elasticidade dos compósitos não foram influenciados pela adição de FC, assim como também pela adição dos agentes de compatibilização.

Tabela 3. Resultados dos ensaios mecânicos de tração para os materiais estudados.

Materiais	Resistência a tração (MPa)	Módulo de elasticidade (GPa)	Elongação na força máxima (%)
PETr	42,8 ± 1,5	1,3 ± 0,1	5,0 ± 0,4
PETr / EMA	38,6 ± 0,4	1,3 ± 0,1	4,7 ± 0,2
PETr / EBGMA	39,8 ± 0,9	1,3 ± 0,1	4,9 ± 0,1
PETr / FC	24,8 ± 1,7	1,3 ± 0,1	3,1 ± 0,2
PETr / FC / EMA	24,9 ± 1,7	1,3 ± 0,1	3,1 ± 0,1
PETr / FC / EBGMA	24,6 ± 1,1	1,1 ± 0,1	3,5 ± 0,2

A resistência máxima à tração e a elongação diminuem quando comparadas com o PETr puro, o que pode ser justificado pela baixa resistência mecânica das fibras de bagaço de cana, que apresentam grande quantidade de vazios, observados na micrografia (Fig. 3).

Esses vazios atuam como pontos de início de propagação de trincas, reduzindo a resistência à tração dos compósitos.

Apesar dos agentes compatibilizantes terem atuado na interface PETr/FC aumentando a interação na interface, conforme observado tanto pela reometria de torque quanto por MEV, a resistência à tração ficou comprometida devida à baixa resistência mecânica da FC. Nesse caso, as FC atuarão como carga, reduzindo o custo do compósito, e não como reforço mecânico. O valor de resistência à tração dos compósitos, entre 24,6 a 24,9 MPa, é comparável a valores de resistência de outros polímeros, tais como polietileno de alta densidade e polipropileno, o que sugere que estes compósitos podem ser utilizados na substituição de matérias primas virgens. Para o sistema estudado PETr/FC, como as propriedades mecânicas dos compósitos com e sem a presença de compatibilizantes apresentaram valores similares de resistência à tração, sugere-se a não utilização de compatibilizantes, reduzindo um componente da formulação e os custos do compósito.

Conclusões

As análises reológicas e morfológicas mostraram que o EBGMA apresentou melhor compatibilização do que o EMA para compósitos PETr com fibras de bagaço de cana. Houve uma redução de resistência à tração comparando-se o PETr com os compósitos PETr/FC. Para o sistema estudado, não se recomenda o uso de compatibilizantes devido a baixa resistência mecânica das FC e ao acréscimo de custos para o compósito final, sem uma recuperação de propriedades mecânicas ao nível do PETr puro. Os resultados das propriedades mecânicas frente a ensaios de tração avaliadas nos compósitos apresentam-se ainda em um nível adequado para o uso em diferentes tipos de produtos. O PET reciclado com fibras de bagaço de cana pode ser uma boa alternativa para produzir produtos ecologicamente corretos, com reaproveitamento tanto de resíduos sólidos urbanos quanto de resíduos agroindustriais.

Agradecimentos

Este trabalho foi amparado pelas agências de fomento: CNPq, FAPESP, FINEP e PRONEX (CNPq/FINEP).

Referências

- GARCIA-HERNANDEZ, E.; LICEA-CLAVERÍE, A.; ZIZUMBO, A.; ALVAREZ-CASTILHO, A.; HERRERA-FRANCO, P. Improvement of the interfacial compatibility between sugar cane bagasse fibers and polystyrene for composites. *Polymer Composites*, Brookfield, v. 25, n. 2, p. 134-145, 2004.
- RIPOLI, T. C. C.; MOLINA JUNIOR, W. F.; RIPOLI, M. L. C. Energy of sugar cane biomass in Brazil. *Scientia Agricola*, Piracicaba, v. 57, n. 4, p. 677-681, 2000.
- SCHEIRS, J. *Polymer Recycling: Science, Technology and Applications*. New York: John Wiley & Sons, 1998.
- TSERKI, V.; MATZINOS, P.; PANAYIOTOU, C. Novel biodegradable composites based on treated lignocellulosic waste flour as filler Part II. Development of biodegradable composites using treated and compatibilized waste flour. *Composites Part A-Applied Science and Manufacturing*, Kidlington, v. 37, n. 9, p. 1231-1238, 2006.

Comunicado Técnico, 96

Exemplares desta edição podem ser adquiridos na:
Embrapa Instrumentação Agropecuária
 Rua XV de Novembro, 1542 - Caixa Postal 741
 CEP 13560-970 - São Carlos-SP
Fone: 16 2107 2800 - **Fax:** 16 2107 2902
e-mail: sac@cnpdia.embrapa.br
<http://www.cnpdia.embrapa.br>
1a. edição
 1a. impressão 2008: tiragem 300

Ministério da
 Agricultura, Pecuária
 e Abastecimento



Comitê de Publicações

Presidente: Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso
Membros: Dra. Débora Marcondes B. P. Milori,
 Dr. João de Mendonça Naime,
 Dr. Washington Luiz de Barros Melo
 Valéria de Fátima Cardoso

Membro Suplente: Dr. Paulo S. P. Herrmann Junior

Expediente

Supervisor editorial: Dr. Victor Bertucci Neto
Normalização bibliográfica: Valéria de Fátima Cardoso
Tratamento das ilustrações: Valentim Monzane
Editoração eletrônica: Manoela Campos