

ANÁLISE DO PERFIL TÉRMICO DE COMPÓSITOS DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE OBTIDOS POR EXTRUSÃO E INJEÇÃO DE RESÍDUO CAFEIEIRO

J. T. MARTINS¹, K. W. E. MIRANDA², J. F. MENDES³, A. MANRICH⁴ e A. R. S. NETO¹

¹ Universidade Federal de Lavras, Departamento de Engenharia

² Universidade Federal de Lavras, Programa de Pós Graduação em Engenharia de Materiais

³ Universidade Federal de Lavras, Programa de Pós Graduação em Ciências dos Alimentos

⁴ EMBRAPA Instrumentação

E-mail para contato: jessica.martins@estudante.ufla.br

RESUMO – O café é considerado a bebida mais popular do mundo. No Brasil, ocupa a segunda posição de bebida mais consumida. Em vista disso, a produção de resíduo de borra é aproximadamente de 34 toneladas por dia. O uso de compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais tem aumentado no mercado tendo como justificativa o baixo custo das fibras e sua biodegradabilidade. O presente trabalho objetivou avaliar as propriedades térmicas de compósitos de polietileno de alta densidade reforçados com borra de café por extrusão e injeção, a fim de promover um aumento no nicho de utilização desse resíduo na indústria de materiais biodegradáveis. O trabalho foi dividido em três etapas: (I) caracterização físico-química da borra de café artesanal quanto ao teor de lignina insolúvel; (II) produção dos compósitos poliméricos reforçados nas proporções de 10%, 20% e 30% de borra; e (III) análise térmica dos compósitos obtidos utilizando as técnicas de termogravimetria e calorimetria diferencial exploratória. O teor de lignina insolúvel foi de $39,4\% \pm 3,4\%$, valor equiparável a de outros trabalhos para o mesmo material avaliado. Os compósitos reforçados com diferentes proporções de borra apresentaram comportamento térmico semelhante com uma temperatura de degradação média de 215 °C e um índice de cristalinidade médio de 48%. O trabalho mostrou não haver interação entre o agente de reforço (borra de café) e a matriz polimérica, assim como uma redução na estabilidade térmica do novo compósito.

1. INTRODUÇÃO

Os compósitos de polietileno de alta densidade (PEAD) reforçados com fibras naturais são considerados ecologicamente corretos, podendo ser empregados como substitutos de polímeros reforçados com fibras de vidro e outras cargas (Mulinari, 2009). A matriz e a fibra são escolhidas de acordo com as suas propriedades características como, por exemplo, a aplicação, o tipo de processador e a disponibilidade (Mulinari, 2009).

O café é uma das bebidas mais consumidas no mundo todo. De acordo com a Associação Brasileira da Indústria de Café (ABIC), o Brasil representa 14% da demanda

mundial, com um consumo de 4,27 kg de café por pessoa/ano (Arruda *et al.*, 2009). Segundo Vegro e Carvalho (1993), o aumento da preocupação com os problemas ambientais tem gerado um crescente interesse sobre a destinação dos resíduos agroindustriais.

As diversas formas de aplicação do resíduo associado ao conceito de sustentabilidade, reuso e minimização do acúmulo do mesmo, tornou-se a motivação deste trabalho que objetivou incorporar borra de café em polietileno de alta densidade extrudado com diferentes concentrações de borra, a fim de avaliar seus efeitos nas propriedades térmicas da matriz polimérica.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Materiais

Polietileno de alta densidade, 0,95 g/cm³ (PEAD) obtido na empresa BRASKEM, EUA. Borra de café (BC) artesanal obtida no município de Campo Belo, MG. Ácido sulfúrico (H₂SO₄) (LabSynth[®], BRA).

2.2. Metodologia

Teor de Lignina Insolúvel: O teor de lignina insolúvel foi feito baseado na norma NBR 7989 (ABNT, 2010a). A hidrólise foi realizada nas amostras tratadas livres de extrativos com solução de H₂SO₄ 72% (m/v) (15 ml por amostra) durante 2 horas em banho-maria à temperatura ambiente. Em seguida, as amostras foram fervidas num período de 4 horas e filtradas em cadinhos forrados com filtro de papel. A quantificação do teor de lignina na borra de café artesanal foi feito em triplicata.

Extrusão e Injeção: Os resíduos cafeeiros e *pellets* de PEAD foram condicionados à 50 °C por 24 horas em estufa com circulação de ar para a redução da umidade dos materiais. Foi utilizado a extrusora SJSL20 (NZ Philpolymer, EUA) na preparação das formulações com diferentes concentrações de resíduo de café: 0%, 10%, 20% e 30% (em massa seca) em relação à matriz polimérica. A vazão de alimentação foi de 1 kg/hora e a velocidade da rosca 94 rpm.

As temperaturas de processamento foram, respectivamente, 160 °C, 180 °C, 180 °C, 190 °C, 200 °C e 200 °C. As formulações extrudadas por matriz com dois furos foram resfriadas em banheira com água a temperatura ambiente. Após a extrusão, as amostras foram peletizadas e injetadas com molde numa injetora modelo Allrounder 270S 400-100 (Alburg, CHN) à temperatura de 150 °C.

Análise Termogravimétrica: A análise foi realizada com aproximadamente 10 mg de material, em cápsula fechada de alumínio e submetida a uma faixa de temperatura de 25 °C a 600 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ e vazão de ar sintético de 60 mL.min⁻¹ sob a amostra e nitrogênio 40 mL.min⁻¹ na balança. As análises foram realizadas em equipamento modelo TA Q500 (TA Instruments, EUA).

Calorimetria Diferencial Exploratória: A análise utilizou 10 mg de amostra, aproximadamente e, submetida a atmosfera de gás nitrogênio constante com uma vazão de 50

mL.min⁻¹ a taxa de 10 °C.min⁻¹, aplicando 2 ciclos de aquecimento e um de resfriamento. No 1º ciclo, - 90 °C a 200 °C para retirada do histórico de umidade; o resfriamento foi realizado de 200 °C a - 90 °C; e, o 2º ciclo de aquecimento foi repetida a condição do 1º ciclo.

O grau de cristalinidade foi calculado a partir da Equação 1, utilizando o valor de 290 J/g como o $\Delta H_{PEAD\ PURO}$ para o polietileno cristalino ortorrômbico (Palaniyandi e Simonsen, 2007).

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{PEAD\ PURO}} 100 \quad (1)$$

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

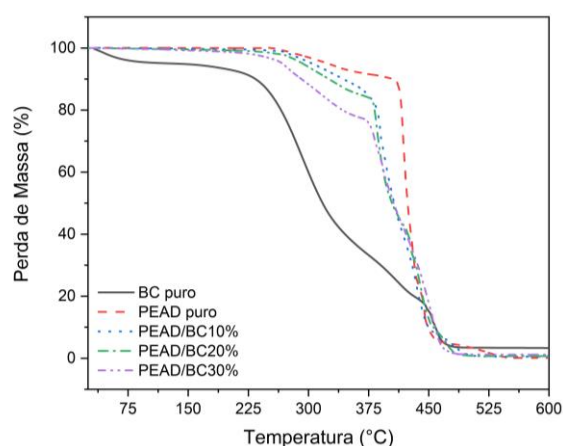
3.1. Teor de Lignina Insolúvel

O teor de lignina insolúvel foi de 39,4% ± 3,4%. De acordo com a Associação Brasileira da Indústria do Café (ABIC), o teor médio de lignina em base seca é de mínimo/máximo 3% (Lima, 2016). Porém, a literatura apresenta valores altos para teor de lignina em borra de café de aproximadamente 25% (Almeida e Spagarino, 2012).

3.2. Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica permite a identificação da temperatura oxido-degradativa da borra, identificando assim sua capacidade de suportar algum tipo de processamento (Sanadi, 2004). A Figura 1 apresenta as curvas termogravimétricas do PEAD puro e dos compósitos com as diferentes concentrações de borra de café.

Figura 1 – Superposição dos termogramas de TG do PEAD puro e dos compósitos PEAD/BC10%, PEAD/BC20% e PEAD/BC30%.



A Figura 1 mostra na curva TG do PEAD puro uma etapa de degradação em torno de 250 °C seguida de outra etapa que se inicia em 350 °C. Segundo Cestari (2014) esta temperatura é característica da degradação inicial do PEAD. A Tabela 1 mostra os valores de

IDT, OOT e teor de resíduos obtidos para o PEAD puro e para os compósitos com 10%, 20% e 30% de borra de café.

Tabela 1 – Resultados da termogravimetria dos compósitos poliméricos extrudados com diferentes concentrações de resíduo cafeeiro.

	PEAD puro	PEAD/BC10%	PEAD/BC20%	PEAD/BC30%
IDT ¹ (°C)	250	268	214	163
OOT ² (°C)	414	386	381	386
Resíduos (%)	0,1	0,5	0,7	1,2

¹IDT: temperatura inicial de degradação; ²OOT: temperatura onset de oxidação

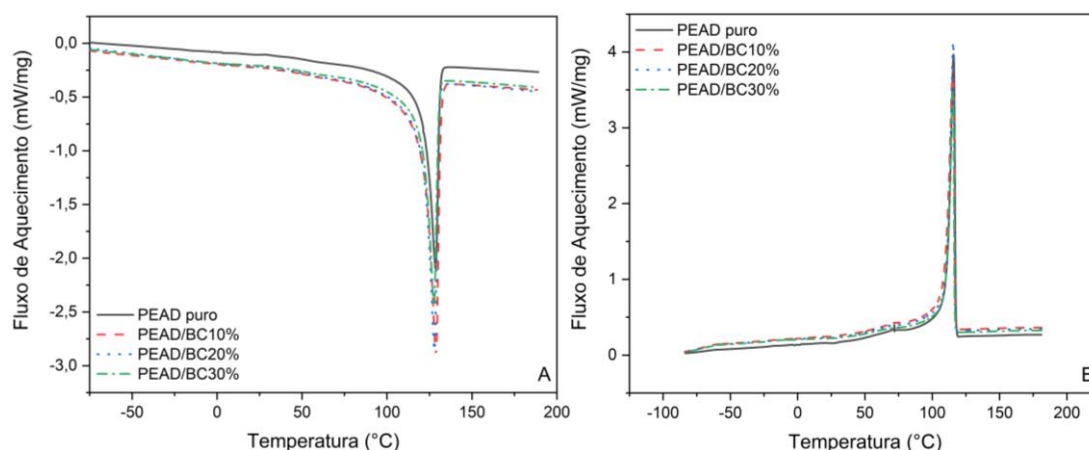
A Tabela 1 mostra que nos compósitos poliméricos reforçados com borra de café (10%, 20% e 30%), a degradação inicial média ocorreu próximo a 215 °C. A literatura mostra que esta temperatura pode corresponder à decomposição da lignina extraída da borra de café, relatada por Hornsby (1997) como sendo de 210 °C, aproximadamente. O comportamento dos compósitos reforçados com borra de café foram similares. No entanto, no teor residual, pôde-se observar um aumento gradativo diretamente proporcional ao aumento da concentração do resíduo ao compósito.

A adição de borra de café ao compósito polimérico não promoveu maior estabilidade térmica do PEAD, mas uma diminuição da estabilidade do compósito. Este fato pode está associado à degradação da alta concentração de lignina presente na borra que foi incorporada no compósito. Segundo Cestari e Mendes (2012) este tipo de material tem um efeito de proteção térmica. Além disso, pode-se supor que não há interação entre a matriz e o agente de reforço.

3.3. Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)

A análise DSC fornece informações sobre o grau de cristalinidade dos compósitos. Com os valores de entalpia de fusão (ΔH_m) é possível verificar se a borra de café interfere no grau de cristalinidade da matriz, aumentando ou diminuindo (Araújo, 2009). Na Figura 2 são apresentadas as curvas de DSC obtidas para todos os materiais obtidos

Figura 2 – Curvas DSC dos compósitos extrudados de PEAD/ BC do (A) 2° aquecimento e (B) resfriamento.



A Tabela 2 mostra os valores dos parâmetros avaliados no DSC em todas as formulações das amostras.

Tabela 2 – Valores de temperaturas de cristalização (T_c), de fusão (T_m), entalpias de cristalização (ΔH_c) e fusão (ΔH_m) e grau de cristalinidade (X_c) para os compósitos PEAD/BC.

Amostras	T_c (°C)	T_m (°C)	ΔH_c (J/g)	ΔH_m (J/g)	X_c (%)
PEAD puro	116	129	121	149	51
PEAD/BC10%	115	129	129	154	53
PEAD/BC20%	115	128	119	137	47
PEAD/BC30%	115	128	102	120	41

A Tabela 2 mostra que não houve interferência na temperatura de cristalização (T_c) e na temperatura de fusão (T_m) dos materiais. Mas na entalpia de cristalização (ΔH_c), na entalpia de fusão (ΔH_m) e o grau de cristalinidade (X_c) foram observadas reduções gradativas mediante a adição do resíduo cafeeiro, apontando uma interferência da carga na arrumação cristalina do polímero (Cestari e Mendes, 2012).

4. CONCLUSÃO

A incorporação de resíduo cafeeiro como agente de reforço no processo de extrusão do PEAD foi satisfatório. No perfil calorimétrico exploratório dos compósitos não foram observadas diferenças significativas na temperatura de fusão, mas houve uma diminuição gradativa no grau de cristalinidade do compósito. Na análise termogravimétrica, houve redução da estabilidade térmica em relação à matriz polimérica. Desta forma, a análise apresentou uma etapa de degradação característica da decomposição da lignina extraída. Assim como, uma diminuição do ponto IDT do PEAD, mostrando não haver interação entre o agente de reforço e a matriz polimérica.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro da Universidade Federal de Lavras pela bolsa PIBIC/UFLA e, EMBRAPA Instrumentações, São Carlos/SP pelo suporte técnico para a pesquisa.

6. REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, D. T. L.; SPAGARINO, G. Estudo da viabilidade de produção de biodiesel a partir de óleo de borra de café extraído com etanol. *Dissertação para obtenção do título de graduação em Engenharia Química. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo*. São Paulo, 2012.
- ARAÚJO, J. R. Compósitos de polietileno de alta densidade reforçados com fibra de curauá obtidos por extrusão e injeção. *Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas*. Campinas, 2009.
- ARRUDA, A. C.; RODRIGUES, V. P.; FERREIRA M. A. M.; SOARES, C. F. Justificativas e motivações do consumo e não consumo de café. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*. Campinas, 2009.



CESTARI, S. P. Compósito de polietileno de alta densidade reciclado e borra de café para uso na construção civil. *Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros)*, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2014.

CESTARI, S.; MENDES, L. C. Efeitos da tipologia da carga reforçada (borra de café) nas propriedades do polietileno de alta densidade. *VIII Congresso Brasileiro e III Congresso Pan-Americano de Análise Térmica e Calorimetria*. Campos do Jordão, 2012.

HORNSBY, P. R.; HINRICHSN, E.; TARVERDI, K. Preparation and properties of polypropylene composites reinforced with wheat and flax straw fibers Part II. Analysis of composite microstructure and mechanical properties. *Journal of Material Science*, 32, 10009-1015, 1997.

LIMA, D. R. Café e composição química. *Associação Brasileira da Indústria de Café*, 2016.

MULINARI, D. R. Comportamento térmico, mecânico e morfológico dos compósitos de polietileno de alta densidade reforçados com fibras de celulose e bagaço de cana de açúcar. *Tese (Doutorado)*, Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá. São Paulo, 2009.

PALANIYANDI, V. SIMONSEN, J. Effect of compatibilizers on the crystallization, kinetics of cellulose-filled high density polyethylene. *Composite Interfaces*, pp. 2775-2784, 2003.

SANADI, A. Natural fibers as filler/reinforcements in thermoplastics. *Low Environmental Impact Polymers. Rapra Technology Ltd*, pp. 105-139, 2004.

VEGRO, C. L. R.; CARVALHO, F. C. Disponibilidade e utilização de resíduos gerados no processamento agroindustrial do café. *XXXI Congresso da Sociedade Brasileira de Economia e Sociologia Rural (SOBER)*. Bahia, 1993.