

INFLUÊNCIA DA INCORPORAÇÃO DA LIGNINA EM COMPÓSITO DE PET RECICLADO REFORÇADO COM FIBRA DE VIDRO

Cesar Andrioli¹, Ruth M. C. Santana²

¹PPGE3M, Universidade Federal de Rio (cesarandrioli@gmail.com)

²Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, RS, Brasil

Resumo: Avaliou-se a influência da incorporação de lignina em um compósito de poli(tereftalato de etileno) (PET) reciclado reforçado com fibra de vidro. Foram produzidas duas formulações por extrusão: 70% PET, 28% fibra de vidro e 2% lignina, e uma formulação de referência contendo 70% PET e 30% fibra de vidro. As amostras foram caracterizadas por calorimetria exploratória diferencial (DSC), tempo de indução oxidativa (DSC-OIT), análise termogravimétrica (TGA) e ângulo de contato. Os resultados de DSC indicaram que a adição de lignina não alterou significativamente as temperaturas de transição vítrea, fusão e cristalização do compósito. A análise de DSC-OIT evidenciou maior resistência à degradação oxidativa da amostra com lignina. As curvas de TGA apresentaram comportamento térmico semelhante, enquanto o ângulo de contato revelou que a incorporação de lignina não modificou significativamente a energia superficial do material. Os resultados demonstram que a lignina preserva as propriedades térmicas e superficiais do compósito, além de contribuir para o aumento da estabilidade oxidativa, evidenciando seu potencial como aditivo sustentável.

Palavras-chave: PET reciclado; lignina; fibra de vidro; estabilidade oxidativa; análise térmica; compósitos polimérico

INTRODUÇÃO

Os materiais poliméricos apresentam um avanço contínuo em relação a produção em grande escala e a estudos para o desenvolvimento de novos materiais, estando presentes diariamente na vida da humanidade incorporados em diferentes produtos de uso pessoal e profissional (WANG, 2017)

O Polietileno Tereftalato (PET) é um polímero termoplástico da família do poliéster amplamente utilizado na indústria devido a alta resistência mecânica, química e térmica e também pelas propriedades de barreira de gases e boa transparência. Entre os polímeros, o PET é o polímero com a melhor cadeia de reciclagem no mundo todo (WITTMANN, 1996).

Os polímeros são compostos orgânicos, onde apresentam baixa resistência a temperatura em relação a sua alta inflamabilidade (WANG, 2017)

Para minimizar esta deficiência característica de alguns materiais poliméricos, incorpora-se na formulação do material aditivos retardantes de chama. Estes aditivos têm como principal função minimizar a inflamabilidade do material polimérico, dificultando sua ignição, diminuindo a taxa ou extinguindo a propagação da chama (HORROCKS e PRICE, 2001).

Os aditivos retardantes de chama agem de diferentes mecanismos Físicos e/ou Químicos que visam retardar ou impedir a ignição e a propagação da chama, dentro destas classificações estão o mecanismos de ação na fase gasosa, na fase condensada, diluição por liberação de gases inertes, efeito intumescente e sinergismo entre aditivos (DE PAOLI e RABELLO, 2013). Comercialmente, os retardantes de chama mais utilizados contêm fósforo, nitrogênio, silício e halogênios.

Os retardantes halogenados apresentam bom desempenho quando exercido sua função de retardância a chama, no entanto, a algum tempo está sendo debatido por órgãos competentes a utilização deste produto devido a sua alta toxicidade gerada pela fumaça da queima. Uma opção para este tipo de retardantes são os não halogenados, porém, sua formulação exige altos percentuais de aplicação, alterando significativamente as propriedades mecânicas do material e muitas vezes gerando uma baixa eficiência quanto a retardância da chama, abrindo uma série de estudo de novos materiais para esta aplicação (PAPASPYRIDES e KULIARIS, 2014).

Dentre os materiais estudados, a lignina é uma das principais soluções que está ganhando força para a fabricação de produtos plásticos mais sustentáveis,

uma vez que ele vem de recursos renováveis, tem baixo custo, pode agregar melhorias técnicas e ao se decompor, pode gerar um pré-humus. A lignina é considerada como subproduto abundante obtido durante a extração da celulose, hoje, sendo queimada para geração de energia nas industriais de papel e celulose (FRANK e SAIN, 2015)

Estudos desenvolvidos indicam que a lignina vem apresentando resultados satisfatórios em relação a bloqueio UV e resistência a chama.

Este estudo tem como objetivo avaliar as mudanças das propriedades físicas e mecânicas de compósitos de PET reforçado com fibra de vidro quando adicionado a lignina em sua composição.

MATERIAL E MÉTODOS

Materiais

Os materiais que foram utilizados neste trabalho foram *flakes* de PET pós consumo provenientes de embalagens alimentícias (Figura 1), fibra de vidro curta ($c=4\text{mm}$, $\varnothing 10\ \mu\text{m}$) mostrado na Figura 2, da empresa CPIC e lignina de pinus da empresa Klabin.



Figura 1. Imagem de flakes de PET pós-consumo



Figura 2. Imagem de Lignina de pinus.

Procedimento experimental

Foram preparadas duas formulações de compósitos de PET/FV sem e com a incorporação de lignina como mostrado na tabela 1.

Tabela 1. Composição e nomenclatura dos compósitos avaliados.

Compósito	PET (%)	FV (%)	Lig (%)
PET/FV	70	30	-
PET/FV/Lig	70	28	2

Os compósitos foram produzidos pelo processo de extrusão e posteriormente corpos de prova foram injetados. Tanto para extrusão como para injeção todos os materiais foram submetidos a secagem por estufa por 24 horas a uma temperatura de $70\ ^\circ\text{C}$.

Para a extrusão do material foi utilizado uma extrusora monorosca, com velocidade da rosca de 20 rpm e perfil de temperatura do cilindro e matriz são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2. Parâmetros do processo de extrusão

Parâmetros	Zona 1	Zona 2	Zona 3	Matriz
Temperatura ($^\circ\text{C}$)	180	250	260	237

No processo de injeção foi utilizado a temperatura de 50°C do molde e pressão de injeção e recalque de 435 bar e 305 bar. As temperaturas de processamento estão demonstradas na Tabela 3.

Tabela 3. Parâmetros do processo de injeção

Parâmetros	Zona 1	Zona 2	Zona 3	Zona 4	Zona 5
Temperatura ($^\circ\text{C}$)	260	270	275	290	305

Caracterização

Na caracterização das amostras foi utilizada as técnicas de calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise termogravimétrica (TGA), tempo de oxidação induzida (OIT) e ângulo de contato (θ).

Calorimetria Diferencial de Varredura-DSC

O equipamento de DSC usado foi da marca PerkinElmer e modelo DSC6000, onde foi programado a rampa de aquecimento de 25 a $290\ ^\circ\text{C}$, e taxa de aquecimento de $10\ ^\circ\text{C}/\text{min}$, sob atmosfera de N_2 , conforme a norma ASTM D-3418, e logo resfriado até a temperatura de 25°C . Seguidamente se iniciou o segundo aquecimento mantendo as mesmas

temperaturas e taxa de aquecimento da primeira rampa.

A determinação do grau de cristalinidade (X_c) foi determinado através da equação (1):

$$X_c = [(\Delta H_f \text{ amostra} / (w * \Delta H_f 100\%))] * 100 \quad \text{eq. (1)}$$

Onde ΔH_f amostra é a entalpia de fusão do PET no compósito, $\Delta H_f 100\%$ é a entalpia de fusão do PET 100% cristalino 140 J/g (KHANNA et al, 2019) e w é o teor de PET no compósito.

OIT-Tempo de indução oxidativa

Foi usado o mesmo equipamento de DSC e foi programado a rampa de aquecimento de 25 a 290 °C, e taxa de aquecimento de 10 °C/min, sob atmosfera de N₂, em a 290 °C se manteve por 3 minutos a isoterma, e uma vez atingido o equilíbrio térmico, a atmosfera do forno foi mudada de inerte para oxidante (oxigênio) e assim monitorado o início do pico exotérmico de oxidação do polímero (OIT).

Análise termogravimétrica-TGA

A análise da variação de massa em função da temperatura foi realizada no equipamento termobalança da marca PerkinElmer e modelo TGA4000, de acordo com a norma ASTM E-1131, programado na faixa de temperatura de 25 a 800°C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, sob atmosfera de N₂. Em seguida mudou-se da atmosfera inerte para oxidativa até uma temperatura de 900°C com o objetivo de remover todo hidrocarboneto remanescente das cinzas orgânicas.

Ângulo de contato

Para obtenção das medidas de ângulo de contato, utilizou-se o goniômetro SEO, modelo Phoenix Mini, utilizando água deionizada como líquido. Para cada amostra, foram depositadas dez gotas de água sobre a superfície dos filmes, e o ângulo de contato foi registrado após 3 s e 180 s do gotejamento.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

DSC

Nas figuras 3 e 4 são apresentadas as curvas de DSC do segundo aquecimento e da curva de resfriamento dos compósitos avaliados respectivamente.

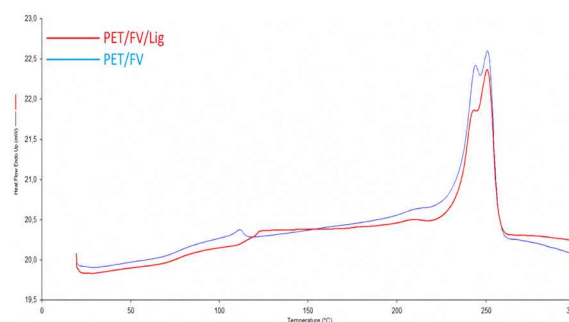


Figura 3. Curvas de DSC do segundo aquecimento dos compósitos avaliados.

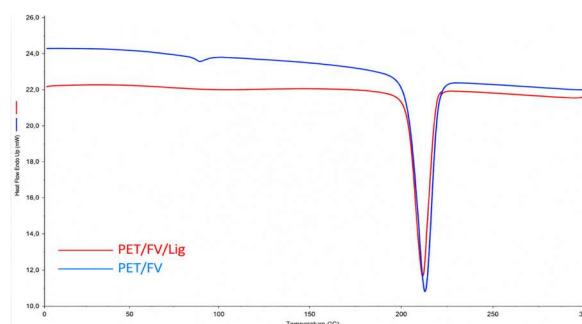


Figura 4. Primeira curva de resfriamento dos compósitos avaliados.

Nas curvas de aquecimento os eventos são similares entre as duas amostras. No entanto, nas curvas de resfriamento observa-se um leve deslocamento do evento da cristalização para temperatura mais baixa para a amostra com adição de lignina.

Ao analisar as temperaturas da Tabela 4, verifica-se que a amostra com lignina tem um acréscimo na temperatura da Tg, indicando que a lignina gerou uma leve restrição da mobilidade das cadeias na fase amorfa. Isso pode ser atribuído as interações físicas entre a lignina e a matriz de PET, tornando necessário mais energia para iniciar o movimento segmentar das cadeias (LORRICHESSE E PRICE, 2001)

Tabela 4. Informações dos eventos das curvas da análise de DSC.

Amostra	Tg (°C)	Tf (°C)	ΔH_f (J/g)	Tc (°C)	ΔH_c (J/g)	% Xc
PET/FV/Lig	78	251	26.29	207	32.45	27
PET/FV	75	251	26.76	209	32.47	27

A cristalização da amostra com lignina ocorreu com uma temperatura levemente mais baixa em relação a amostra sem lignina. O grau de cristalinidade se manteve similar para as duas amostras.

DSC-OIT

De acordo com as curvas demonstradas na figura 5, observa-se que a amostra PET/FV apresenta um pico exotérmico intenso logo após a entrada do oxigênio. Diferente da amostra PET/FV/Lig o pico é menor (fluxo de calor é mais gradual), indicando que a oxidação ocorreu de maneira mais lenta e controlada, caracterizando maior resistência a degradação oxidativa (MENZEL e PRIME, 2009).

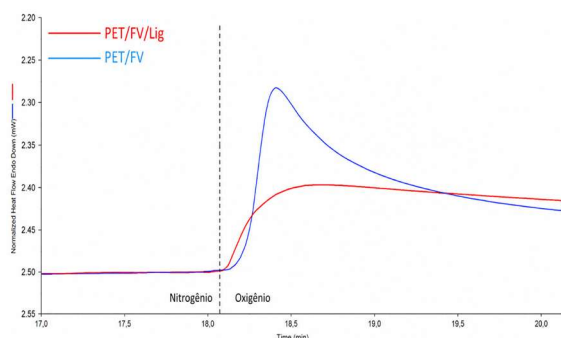


Figura 5. Curvas de DSC-OIT dos compósitos avaliados.

TGA

Ao analisar as duas curvas de decomposição das amostras, observou-se que ambas as amostras apresentam um primeiro evento de decomposição mais intenso e de maior perda de massa e com o pico da DTG intenso e estreito indicando a cinética rápida da degradação térmica das cadeias poliméricas iniciado pelos grupos terminais.

O segundo evento com pico largo de DTG menos intenso indicando cinética de decomposição mais lenta, diretamente ligado aos produtos formados durante a primeira degradação (estruturas carbonáceas reticuladas) (MESNZEL e PRIME, 2009).

O terceiro evento em 800 °C com a introdução de oxigênio, ocorre nova redução de massa, atribuída à oxidação do carbono residual ainda presente na amostra.

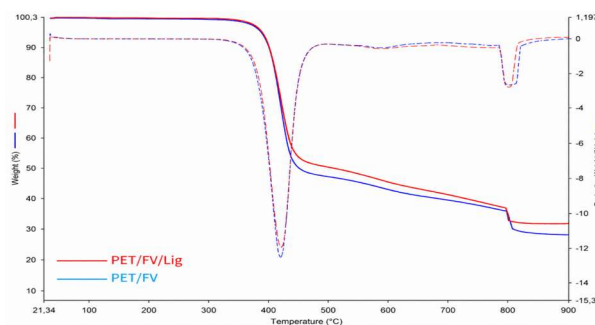


Figura 6. Curvas de TGA dos compósitos avaliados.

Os valores de perda de massa e das temperaturas de degradação apresentados na Tabela 5 indicam que não houve diferença significativa entre as formulações durante o primeiro evento de degradação, evidenciando que a adição de lignina não alterou a estabilidade térmica inicial do compósito.

No segundo evento, a maior perda de massa observada na amostra contendo lignina pode estar associada à decomposição de estruturas aromáticas provenientes da própria lignina e de produtos intermediários formados durante a degradação térmica.

No terceiro evento, após a introdução de oxigênio a 800 °C, a amostra contendo lignina apresentou menor perda de massa, sugerindo a formação de resíduos carbonáceos mais estáveis e com maior resistência à oxidação. Esse comportamento indica que a lignina favorece a formação de uma camada carbonizada termicamente mais resistente.

Tabela 5. Informações dos eventos das curvas da análise de TGA.

Amostra	TG (%)			cinzas (%)	DTG (°C)		
	m1	m2	m3		T _{p1}	T _{p2}	T _{p3}
PET/FV	54	11	7	28	443	596	800
PET/FV/Lig	52	13	5	30	444	601	800

Ângulo de contato

O ângulo de contato está relacionado com a molhabilidade. Os resultados da análise de ângulo de contato demonstrado na Figura 7 evidenciam valores médios de $56 \pm 3,6^\circ$ para a amostra PET/FV e $57 \pm 5^\circ$ para amostra PET/FV/Lig.

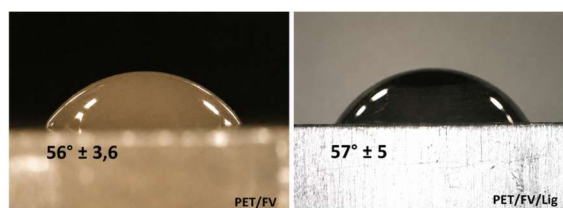


Figura 7. Ângulo de contato dos compósitos avaliados.

Ambos os materiais apresentaram ângulos inferiores a 90°, indicando comportamento hidrofílico e boa molhabilidade superficial. A proximidade entre os valores médios, aliada à sobreposição dos desvios-padrão, demonstra que não houve alteração significativa na energia superficial em decorrência da modificação do material. Além disso, a menor dispersão observada na primeira amostra sugere maior homogeneidade superficial quando comparada à segunda, embora ambas apresentem comportamento de molhabilidade semelhante.

CONCLUSÃO

Os resultados obtidos neste estudo demonstram que a incorporação de 2% de lignina em um compósito de PET reciclado reforçado com fibra de vidro é uma alternativa promissora para o desenvolvimento de materiais mais sustentáveis, sem comprometer suas propriedades térmicas e superficiais. As análises de DSC indicaram que a adição de lignina não promoveu alterações significativas nas temperaturas de transição vítrea, fusão e cristalização do material, evidenciando a manutenção de sua estabilidade térmica e do comportamento de cristalização.

A análise de DSC-OIT revelou um processo de oxidação mais lento e controlado para a formulação contendo lignina, indicando aumento da resistência à degradação oxidativa quando comparada à amostra de referência. Os resultados de TGA mostraram comportamento de decomposição semelhante entre as formulações, mantendo os eventos característicos da degradação do PET e da oxidação do resíduo carbonáceo, sem prejuízo à estabilidade térmica do compósito. Além disso, os ensaios de ângulo de contato apresentaram valores próximos para ambas as amostras, evidenciando que a incorporação da lignina não alterou significativamente a energia superficial nem a molhabilidade do material.

Dessa forma, conclui-se que a lignina pode ser empregada como um aditivo de origem renovável em compósitos de PET reciclado reforçados com fibra de vidro, contribuindo para o aumento da estabilidade oxidativa e para o desenvolvimento de materiais com

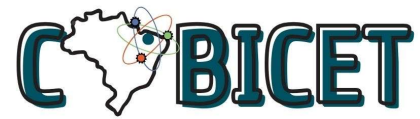
menor impacto ambiental. Como perspectivas futuras, recomenda-se ampliar a investigação para diferentes concentrações de lignina e avaliar propriedades mecânicas, comportamento frente à inflamabilidade, envelhecimento acelerado e desempenho em aplicações industriais, permitindo consolidar o potencial desse material para aplicações de engenharia.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Laboratório de Materiais Poliméricos e ao Núcleo de Sustentabilidade da UFRGS pela infraestrutura e ao CNPq pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- AKATO, K. M.; NGUYEN, N. A.; RAJAN, K.; HARPER, D. P.; NASKAR, A. K. A tough and sustainable fiber-forming material from lignin and waste poly(ethylene terephthalate). *RSC Advances*, v. 9, p. 16961–16974, 2019.
- DANTAS, R. D. L. F. *Estudo morfológico da blenda polimérica poli (metacrilato de metila)/poli (tereftalato de etileno) reciclado (PMMA/PET)*. 2011. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2011.
- DE PAOLI, Marco A.; RABELLO, Marcelo. *Aditivação de termoplásticos*. São Paulo: Artliber Editora, 2013.
- FARUK, O; SAIN, M. Lignin in Polymer composites. 2015
- HORROCKS, A. R.; PRICE, D. *Fire retardant materials*. Cambridge: Woodhead Publishing, 2001
- Khanna, Y. P.; Kuhn, W. P.; J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. 1997, 35, 2219
- LAURICHESSE, S.; AVÉROUS, L. Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers. *Progress in Polymer Science*, v. 39, p. 1266–1290, 2014.
- MENCZEL, J. D.; PRIME, R. B. *Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and*



Applications. Hoboken: John Wiley & Sons, 2009.

PAPASPYRIDES, C. D.; KILIARIS, P. *Polymer Green Flame Retardants*. Oxford: Elsevier, 2014.

ROSSINO, Luciana Et al.; Estudo comparativo da resistência à flexão da Madeira Plástica, Fibra de Madeira de Densidade Média, Pinus e Polipropileno submetidos aos condicionamentos de secagem, saturação de umidade e radiação UV. Boletim Técnico da PETROBRAS. 14. 24.

WANG, D. Novel fire retardant polymers and composite materials. 2017

WITTMANN, F. H. *Polyethylene terephthalate (PET)*. In: Encyclopedia of Polymer Science and Technology. Wiley-Interscience, 1996.