

Alternativa de substituição de compatibilizante petroquímico por óleos naturais em compósitos de polipropileno reciclado e pó de madeira

Matheus Poletto^{1,2}, Ademir J. Zattera², Ruth Santana¹

¹Escola de Engenharia/Universidade Federal do Rio Grande do Sul-UFRGS/mpolett1@ucs.br

²Laboratório de Polímeros/Universidade de Caxias do Sul-UCS

Resumo

Neste trabalho as propriedades termomecânicas, físicas e morfológicas de compósitos de polipropileno reciclado e pó de madeira foram avaliadas com o intuito de verificar o efeito da adição de dois diferentes óleos naturais como agentes compatibilizantes. Os compósitos foram obtidos por extrusão em dupla rosca e após moldados por injeção. Foram utilizados como compatibilizantes o ácido octanóico e o óleo de soja graftizado com anidrido maleico, bem como o polipropileno graftizado com anidrido maleico amplamente utilizado na indústria, mas que é proveniente de fonte não renovável. Os resultados demonstraram que a adição dos óleos naturais e do PPgAM ocasionou redução no coeficiente de expansão térmica e também aumento da densidade e redução do teor de vazios dos compósitos devido a melhora da interação fibra/matriz. A incorporação do ácido octanóico e do o óleo de soja graftizado com anidrido maleico apresentaram resultados satisfatórios tanto na melhoria das propriedades físicas e termomecânicas, quanto na melhoria da adesão interfacial verificada nas análises morfológicas.

Palavras-chave: Compósitos. Reciclagem. Compatibilizantes.

Área Temática: Tema 1 - Resíduos Sólidos

Alternative for replacement petrochemical compatibilizer by natural oils in recycled polypropylene wood flour composites

Abstract

In this work thermomechanical, physical and morphological properties of recycled polypropylene and wood flour composites were evaluated in order to verify the effect caused by the addition of two different natural oils as coupling agents. Composites were obtained by twin screw extrusion and injection molded. Octanoic acid, soybean oil modified with maleic anhydride and maleic anhydride grafted polypropylene, widely used in industry but from non-renewable source, were used as coupling agents. The results showed that the addition of natural oils and PPgMA reduces the coefficient of thermal expansion, increases the composite density and reduces the void content because fiber/matrix interaction increases. Octanoic acid and soybean oil modified with maleic anhydride showed satisfactory results both on physical and thermomechanical properties, and in improving the interfacial adhesion as observed on the morphological analysis.

Key words: Composites. Recycling. Compatibilizers.

Theme Area: Theme 1 - Solid waste

1 Introdução

Nas últimas décadas o aumento da preocupação mundial com as questões relacionadas à conservação do meio ambiente vem impulsionando cada vez mais a indústria de materiais compósitos reforçados com fibras naturais. Entre as diversas fibras naturais utilizadas em compósitos, destacam-se as fibras de madeira. Estas constituem uma alternativa interessante como reforço em compósitos termoplásticos em detrimento as fibras de vidro devido a sua baixa densidade, elevada resistência mecânica, não são tão abrasivas aos equipamentos durante o processamento e também não são nocivas à saúde (BENGTSSON et al., 2007; POLETTO et al., 2012). Além do mais, estas fibras geralmente possuem baixo custo ou são resíduos provenientes da indústria madeireira, são renováveis, abundantes e biodegradáveis (ADHIKARY et al., 2008, NOURBAKHS e ASHORI, 2010).

Por outro lado, uma quantidade considerável de resíduos poliméricos é gerada nos grandes centros urbanos e pode ser recuperada via coleta seletiva para após ser encaminhada aos processos de reciclagem. Os resíduos plásticos constituem uma fonte promissora de matéria prima para o desenvolvimento de compósitos termoplásticos com pó de madeira, especialmente devido à grande quantidade gerada pelos municípios diariamente, mas também devido ao baixo custo deste material (SELKE e WICHMAN, 2004; ADHIKARY et al., 2008).

As indústrias tais como a automotiva, aeronáutica, de construção civil entre outras pressionadas pela legislação ambiental cada vez mais exigente vêm buscando a substituição dos compósitos tradicionais geralmente produzidos com polímeros virgens e cargas inorgânicas por compósitos que façam uso de polímeros reciclados e fibras vegetais (BEG e PICKERING, 2008; NOURBAKHS e ASHORI, 2010; MANO et al., 2010). Um exemplo é a aprovação de uma lei pela União Europeia que exige que os automóveis com término de sua vida útil até 2015 sejam constituídos de 95% de materiais reciclados sendo que 85% destes sejam de materiais renováveis (GUIMARÃES et al., 2009).

Neste contexto, o desenvolvimento de compósitos que utilizem materiais reciclados aliados a cargas oriundas de fontes renováveis em sua constituição torna-se cada vez mais necessário para a indústria. Assim, este trabalho tem como objetivo avaliar as propriedades físicas, termomecânicas e morfológicas de compósitos de polipropileno reciclado (PPr) reforçados com pó de madeira utilizando agentes compatibilizantes provenientes de fontes renováveis.

2 Materiais e Métodos

O polipropileno pós-consumo foi fornecido pela Associação de Recicladores Serrano, é oriundo de potes de margarina provenientes da coleta seletiva do município de Caxias do Sul-RS. O pó de madeira foi fornecido pela empresa Madarco S/A, situada em Caxias do Sul, Rio Grande do Sul-RS, como resíduo de processo, proveniente de madeira de reflorestamento de *Pinus elliottii* (PIE) sem nenhum tipo de tratamento superficial. As partículas de madeira possuem tamanho de partícula médio entre 53-150 µm.

O polipropileno graftizado com anidrido maleico (PPgAM) Polybond 3200 fornecido pela empresa Chemtura foi utilizado como compatibilizante comercial. Foram testados como alternativa ao PPgAM dois óleos naturais. O ácido octanóico (C8) fornecido pela Vetec Química e o óleo de soja graftizado com anidrido maleico (SOJAgAM) sintetizado no Laboratório de Polímeros da UCS segundo metodologia previamente descrita na literatura (EREN et al., 2003, TRAN et al., 2005). A quantidade de agente compatibilizante adicionada foi de 2% em massa.

Preparação dos compósitos

Os resíduos de PP foram lavados com solução de detergente alcalino, moídos e secos em estufa a 80°C por 24 horas. O pó de madeira foi previamente seco em estufa a 105°C por 24h. O C8 e o SOJAgAM foram manualmente misturados ao pó de madeira. Os compósitos com 30% em massa de pó de madeira foram confeccionados em extrusora dupla-rosca co-rotante MH-COR-20-32. A extrusora possui diâmetro da rosca de 20 mm e razão L/D 32, com degasagem. A extrusão foi realizada com temperaturas variando entre 170°C-190°C com velocidade da rosca em 200 rpm. O material extrusado foi seco em estufa a 80°C por 24 horas e processado em injetora Himaco LH 150-80 entre 170-180°C com molde aquecido a 50°C. A Tabela 1 apresenta a composição das misturas realizadas.

Tabela 1 – Formulações das misturas realizadas

Amostra	PPr (% m/m)	PIE (% m/m)	Compatibilizante (% m/m)
PPr	100	0	0
PPr/PIE	70	30	0
PPr/PIE/ C8	68	30	2
PPr/PIE/ SOJAgAM	68	30	2
PPr/PIE/ PPgAM	68	30	2

Caracterização dos compósitos

Densidade

Para determinar a densidade do PPr após injetado e dos compósitos foram obtidas amostras de corpos de prova de flexão. A determinação da densidade seguiu a norma ASTM D792-00. As amostras foram pesadas em balança analítica e após mergulhadas em etanol e novamente pesadas. O cálculo da densidade foi realizado conforme a Equação 1:

$$\rho = \frac{(a \times b)}{(a - c)} \quad (\text{Equação 1})$$

onde:

ρ = densidade (g/cm³);

a = massa da amostra (g);

b = densidade do etanol (g/cm³) e

c = massa da amostra imersa no etanol (g)

A densidade teórica do compósito foi estimada em 1,063 g/cm³. O teor de vazios foi determinado de acordo com a ASTM D2734-94. O teor de vazios é obtido pela diferença entre a densidade experimental e a densidade teórica, conforme a Equação 3:

$$V = \left(\frac{\rho_T - \rho_E}{\rho_T} \right) \times 100 \quad (\text{Equação 3})$$

onde:

V = teor de vazios;

ρ_T = densidade teórica do compósito (g/cm³) e

ρ_E = densidade experimental do compósito (g/cm³).

Análise Termomecânica

Para a determinação do coeficiente de expansão térmica linear foi utilizado o TMA60

da SHIMADZU. Amostras de dimensões de cerca de 8 x 8 x 3,2 mm foram aquecidas de 23°C até 120°C com a taxa de 10 °C/min em atmosfera de nitrogênio sob carga de 5 g.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias dos compósitos foram obtidas de corpos de prova criogenicamente fraturados utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura marca SHIMADZU modelo Superscan SS-550 operando com tensão de aceleração de 15 kV. As superfícies fraturadas foram recobertas com ouro.

3 Resultados e discussão

A Tabela 2 apresenta o coeficiente de expansão térmica do PPr e dos compósitos. A adição do pó de madeira reduz o coeficiente de expansão uma vez que as fibras impõem uma restrição à expansão da matriz. Observa-se que a redução do coeficiente de expansão é mais pronunciada para os compósitos compatibilizados, quando comparados ao compósito sem agente compatibilizante na temperatura de 30°C. Com o aumento da temperatura os compósitos compatibilizados com os óleos naturais apresentaram maior expansão térmica que a amostra com PPgAM. Os óleos naturais possuem menor massa molecular que o PPgAM o que pode ocasionar maior movimentação molecular com o aumento da temperatura e com isso proporcionar um maior aumento da expansão térmica dos compósitos tratados com estes óleos em comparação ao PPgAM.

O elevado coeficiente de expansão térmica do PPr causa variações dimensionais que em determinadas aplicações são indesejáveis ou inaceitáveis, como no caso de aplicações em peças automotivas onde o polímero geralmente está aplicado juntamente com metais, e assim deve apresentar baixos coeficientes de expansão térmica (PAUL & ROBENSON, 2008). A adição de pó de madeira a matriz de PPr apresenta-se como uma alternativa para redução do coeficiente de expansão, uma vez que as fibras naturais tipicamente possuem elevado módulo elástico e baixa expansão térmica, quando comparadas a matriz. Desta forma, os compósitos apresentam menor coeficiente de expansão e consequentemente menor variação dimensional com o aumento da temperatura, já que com a elevação da temperatura a matriz de PPr se expande, contudo as fibras apresentam resistência a esta variação dimensional impondo restrições a expansão do compósito.

Tabela 2 – Coeficiente de expansão do PPr e dos compósitos

Amostra	Coeficiente de expansão ($10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	
	30 °C	40-80 °C
PPr	45	142,7
PPr/PIE	27,7	91,3
PPr/PIE/ C8	11,9	107,6
PPr/PIE/ SOJAgAM	22,3	124,2
PPr/PIE/ PPgAM	24,1	81,6

As propriedades tanto mecânicas, quanto térmicas e termomecânicas dos compósitos são afetadas pela presença de vazios na estrutura do material (TAKAGI et al., 2008). Desta forma, a densidade e o teor de vazios constituem bons indicativos para avaliar o desempenho do compósito (BORJA et al., 2006, TAKAGI et al., 2008). A Tabela 3 apresenta os valores de densidade e teor de vazios do PPr e dos compósitos. Os resultados relevam que a adição de 30% em massa de pó de madeira não ocasionou um aumento considerável na densidade dos compósitos, o que torna o material desenvolvido atrativo para a indústria, principalmente para

a indústria automotiva, já que esta requer materiais com propriedades mecânicas elevadas, pequena expansão térmica e baixa densidade (HOLBERY et al., 2006). Por outro lado, com a utilização dos óleos naturais e do PPgAM ocorreu uma redução do teor de vazios dos compósitos quando comparados a amostra sem compatibilizante.

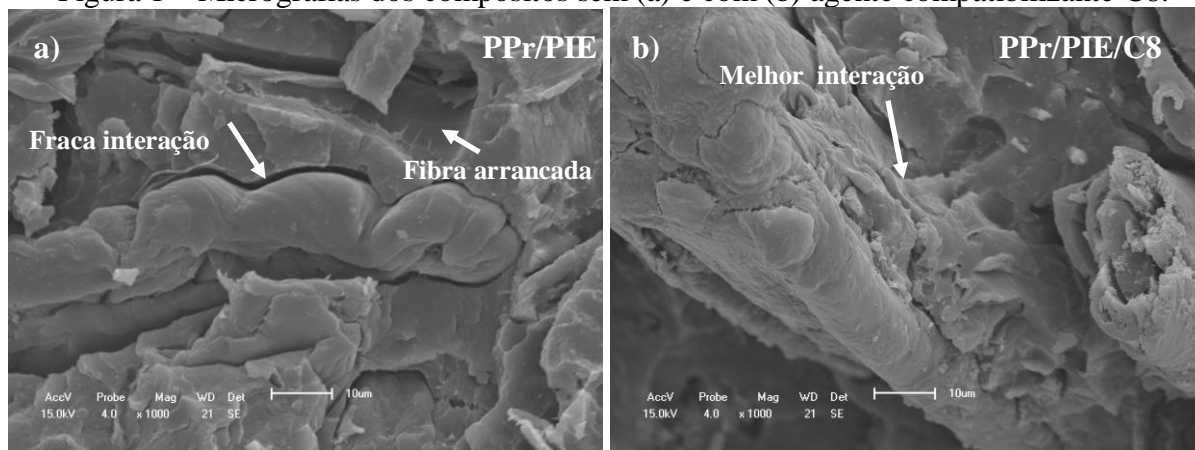
Tabela 3 – Densidade e teor de vazios do PPr e dos compósitos

Amostra	Densidade (g/cm ³)	Teor de Vazios (%)
PPr	0,923±0,001	---
PPr/PIE	1,035±0,001	2,658 ± 0,037
PPr/PIE/ C8	1,042±0,001	1,972 ± 0,016
PPr/PIE/ SOJAgAM	1,042±0,001	2,014 ± 0,066
PPr/PIE/ PPgAM	1,040±0,001	2,159 ± 0,053

De acordo com Padma Priya et al. (2006) compósitos com bom desempenho mecânico geralmente apresentam teor de vazios menor que 3%. Para o compósito desenvolvido sem compatibilizante o teor de vazios ficou próximo de 3%, enquanto para os compósitos compatibilizados o teor de vazios aproximou-se de 2%. O decréscimo no teor de vazios pode estar associado com a melhora na adesão fibra matriz, como resultado da utilização de agentes compatibilizantes.

As micrografias dos compósitos sem e com a utilização de C8 como agente compatibilizante estão apresentadas na Figura 1. Na Figura 1(a) no compósito sem compatibilizante observa-se o vazio deixado pela fibra arrancada no momento da fratura bem como o descolamento da fibra da matriz polimérica o que sugere fraca adesão interfacial na interface fibra-matriz (BENGTTSSON et al., 2007; KIM et al., 2007). Na Figura 1(b) observa-se maior interação entre o PPr e o pó de madeira com a adição do agente compatibilizante e também verifica-se traços de matriz aderida sobre a fibra de madeira indicando melhor interação fibra-matriz (KIM et al., 2007), o que corrobora com a redução do teor de vazios e consequentemente com o aumento da densidade, já que a matriz envolve a fibra reduzindo os espaços vazios existentes.

Figura 1 – Micrografias dos compósitos sem (a) e com (b) agente compatibilizante C8.



4 Conclusão

A adição dos óleos naturais como compatibilizantes acarretou na redução da expansão térmica dos compósitos em relação à matriz de PPr. A utilização dos agentes compatibilizantes provocou o aumento da densidade e consequentemente à redução do teor de vazios dos compósitos provavelmente devido ao aumento da adesão interfacial. As micrografias comprovam a melhora na adesão fibra/matriz com a adição tanto do ácido octanóico como óleo de soja graftizado com anidrido maleico. A utilização dos óleos naturais como agentes compatibilizantes em compósitos de PPr reforçados por pó de madeira apresentou resultados similares ao compósito desenvolvido com PPgAM. Este resultado indica que a substituição dos compatibilizantes oriundos de fontes não renováveis por aqueles que advenham dos recursos naturais pode ser realizada de maneira gradual a fim de atender as necessidades crescentes da indústria por materiais que sejam provenientes de recursos renováveis e recicláveis.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Associação de Recicladores Serrano, Madarco S/A e Chemtura pela doação de materiais. M. Poletto agradece a CAPES pela bolsa de doutorado.

Referências

ADHIKARY, K.B.; PANG, S.; STAIGER, M.P. Dimensional stability and mechanical behaviour of wood-plastic composites based on recycled and virgin high-density polyethylene (HDPE). **Composites Part B**, v. 39, 2008, pg. 807-815.

BEG, M.D.H.; PICKERING, K.I. Reprocessing of wood fibre reinforced polypropylene composites. Part I: effects on physical and mechanical properties. **Composites Part A**, v. 39, 2007, pg. 1091-1100.

BENGTSSON, M.; LE BAILLIF, M.; OKSMAN, K. Extrusion and mechanical properties of highly filled cellulose fibre-polypropylene composites. **Composites Part A**, v. 38, 2007, pg. 1922-1931.

BORJA, Y.; RIEB, G.; LEDERER, K. Synthesis and characterization of polypropylene reinforced with cellulose I and II fibers. **Journal Applied Polymer Science**, v.101, 2006, pg. 364-369.

EREN, T.; KÜSEFOĞLU, S.H.; WOOL, R. Polymerization of maleic anhydride-modified plant oils with polyols. **Journal of Applied Polymer Science**, v.90, 2003, pg. 197-202.

GUIMARÃES, J.L.; FROLLINI, E.; da SILVA, C.G.; WYPYCH, F.; SATYANARAYANA, K.G. Characterization of banana, sugarcane bagasse and sponge gourd fibers of Brazil. **Industrial Crops and Products**, v. 30, 2009, pg. 407-415.

HOLBERRY, J., HOUSTON, D. Natural-fiber-reinforced polymer composites in automotive applications. **Journal of the Minerals, Metals, and Materials Society**, v.58, 2006, pg. 80-86.

KIM, H.-S.; LEE, B.-H.; CHOI, S.-W.; KIM, S.; KIM, H.-J. The effect of types of maleic anhydride-grafted polypropylene (MAPP) on the interfacial adhesion properties of bio-flour-filled polypropylene composites. **Composites Part A**, v.38, 2007, pg. 1473-1482.

MANO, B.; ARAÚJO, J.R.; SPINACÉ, M.A.S.; DE PAOLI, M.-A. Polyolefin composites with curaua fibres: effect of the processing conditions on mechanical properties, morphology and fibres dimensions. **Composites Science and Technology**, v. 70, 2010, pg. 29-35.

NOURBAKHS, A.; ASHORI, A. Wood plastic composites from agro-waste materials: analysis of mechanical properties. **Bioresource Technology**, v. 101, 2010, pg. 2525-2528.

PADMA PRIYA, S.; RAMAKRISHNA, H.V.; RAI, S.K. Density, void content, weight reduction and chemical resistance studies on waste silk fabric reinforced acrylonitrile-butadiene-styrene-toughened epoxy composites. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 25, 2006, 339-345.

PAUL, D.R.; ROBINSON, L.M. Polymer nanotechnology: nanocomposites. **Polymer**, v. 49, 2008, pg. 3187-3204.

POLETTI, M.; ZENI, M.; ZATTEA, A.J. Effects of wood flour addition and coupling agent content on mechanical properties of recycled polystyrene/wood flour composites. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, v.25, 2012, pg. 821-833.

SELKE, S.E.; WICHMAN, I. Wood fiber/polyolefin composites. **Composites Part A**, v. 35, 2004, pg.321-326.

TAKAGI, H.; ASANO, A. Effects of processing conditions on flexural properties of cellulose nanofiber reinforced “green” composites. **Composites Part A**, v.39, 2008, pg.685-689.

TRAN, P., SEYBOLD, K., GRAIVER, D., NARAYAN, R. Free radical maleation of soybean oil via a single-step process. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 82, 2005, pg.189-194.