

ESTUDO DO REPROCESSAMENTO (RECICLABILIDADE) DE COMPÓSITOS HÍBRIDOS DE POLIPROPILENO REFORÇADO COM FIBRA DE COCO E TALCO¹

Marcela Caroline Antunes²
Ana Beatriz Alves Firmo³
Sílvia Helena Prado Bettini⁴

Resumo

O presente trabalho teve por objetivo investigar os efeitos da reciclagem na propriedades mecânicas em curta duração (tração, flexão, impacto) de compósitos de polipropileno (PP) reforçado com fibra de coco (FCo), compatibilizados através da adição de PP-g-MA. Os compósitos foram preparados em uma extrusora de dupla rosca co-rotacional e os corpos de prova foram moldados por injeção em uma injetora Arburg Allrounder. Os corpos de prova injetados foram moídos, em um moinho de facas, e reinjetados. Este procedimento foi repetido por cinco injeções, sendo que as propriedades mecânicas foram avaliadas na primeira, terceira e quinta injeções. Os resultados mostraram uma redução das propriedades mecânicas de curta duração dos compósitos e a diminuição dos comprimentos médios e distribuição dos comprimentos com o aumento do número de injeções.

Palavras-chave: Reciclabilidade; Compósitos híbridos; Polipropileno; Fibra coco; Talco.

STUDY OF REPROCESSING (RECYCLABILITY) OF HYBRID COMPOSITES OF POLYPROPYLENE REINFORCED WITH COCONUT FIBER AND TALC

Abstract

The present study aimed to investigate the effects of recycling on mechanical properties in short duration (tensile, flexural, impact) composites of polypropylene (PP) reinforced with coconut fiber (CF), compatibilized by the addition of PP-g-MA. The composites were prepared in a twin screw extruder co-rotational and the specimens were injection molded on an Arburg Allrounder injection. The injected specimens were ground in a knife mill, and reinjected. This procedure was repeated for five injections, and the mechanical properties were evaluated in the first, third and fifth injections. The results indicated that the mechanical properties of composites and length of FCo showed a slight decline due to reinjections.

Key-words: Recyclability; Hybrid composites; Polypropylene; Coconut fiber; Talc.

¹ Contribuição técnica ao 68º Congresso Anual da ABM - Internacional, 30 de julho a 2 de agosto de 2013, Belo Horizonte, MG, Brasil.

² Engenheira de materiais. Mestre. Doutoranda. Dep. de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos - UFSCar, SP, Brasil. marcela.antunes@gmail.com.

³ Estudante de Engenharia de Materiais. Universidade Federal de São Carlos, SP, Brasil. ana.firmo@gmail.com.

⁴ Engenheira química. Doutora. Professora. Dep. de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, SP, Brasil. silvia.bettini@ufscar.br.

1 INTRODUÇÃO

A utilização de fibras naturais como reforço em polímeros termoplásticos tem sido bastante estudada nas últimas décadas. Este esforço tem sido atribuído às características associadas às fibras naturais de menor toxicidade, menor densidade, menor abrasividade e menor custo destas fibras frente às fibras sintéticas, além de serem biodegradáveis e provenientes de fonte renovável. Além disso, muitas destas fibras são consideradas resíduos industriais, principalmente do setor alimentício que, caso não sejam utilizadas adequadamente, se tornam um problema ambiental.⁽¹⁻⁴⁾

Para que tais fibras sejam adequadamente incorporadas aos polímeros termoplásticos, alguns requisitos devem ser respeitados, tais como, o processamento deve ser conduzido em temperaturas inferiores a 200 °C e deve haver interação entre a matriz e a fibra. Caso o último requisito não seja satisfeito, deve-se usar agente compatibilizante. Dentre os polímeros mais utilizados como matriz de fibras naturais está o polipropileno, um polímero termoplástico apolar e, portanto incompatível com as fibras naturais, que são polares. Neste sentido, vários trabalhos têm sido desenvolvidos com o objetivo de melhorar a interação entre a matriz de polipropileno e as fibras naturais, de forma a conduzir à formação de compósitos poliméricos com propriedades mecânicas superiores àquelas obtidas para a matriz de polipropileno.⁽⁴⁻⁶⁾

Dentre as fibras naturais estudadas, encontram-se as fibras de coco,^(5,6) fibras de curauá,⁽⁷⁾ fibras de bambu,⁽⁸⁾ pó de serra,⁽⁴⁾ entre outras. O Brasil tem grande potencial na produção de fibras naturais, entre as quais as fibras de coco, que podem ser obtidas a partir do fruto do coco verde ou maduro. Estudos realizados^(5,6) em compósitos de PP/Fco, compatibilizadas com polipropileno graftizado com anidrido maleico (PP-g-MA) têm demonstrado que estas fibras apresentam potencial no aumento de resistência e rigidez de materiais compósitos, no entanto, os aumentos no módulo elástico não têm sido muito expressivos. Com o objetivo de aumentar a rigidez de compósitos com fibras naturais, cargas particuladas lamelares, como o talco, podem ser incorporadas.⁽⁹⁻¹¹⁾ Nestes compósitos híbridos, estudos demonstraram⁽⁹⁾ que a adição de pequenas frações de talco em compósitos de PP/FCo, compatibilizados com PP-g-MA podem conduzir a aumentos significativos de módulo elástico, tanto em tração como em flexão, sem alterações das propriedades de resistência à tração, já atingidas pela presença da FCo. Pôde-se verificar, portanto, que é possível obter compósitos de polipropileno reforçado com fibras de coco e talco com propriedades adequadas às exigências, ajustando as quantidades entre fibras e cargas particuladas.

O desenvolvimento de compósitos reforçados com fibras naturais foi impulsionado pelos crescentes interesses na produção de materiais economicamente viáveis e ambientalmente corretos. Portanto, o entendimento do comportamento de tais materiais, submetidos a vários ciclos de processamento, torna-se importante.

Neste contexto, o presente trabalho tem por objetivo o estudo das propriedades mecânicas de curta duração de compósitos de PP reforçados com FCo, hibridizados ou não com talco, após repetidos processos de injeção, como forma de analisar os possíveis índices de reciclabilidade dos mesmos.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

A matriz do compósito foi preparada através da mistura física de duas resinas de PP isotático homopolímero, ambas fabricadas pela Braskem, na proporção 3 (HP 648S) para 1 (HP 550K), densidade média de 0,905 g/cm³. Para a estabilização adicional da matriz, utilizou-se 0,2% em massa, de antioxidantes primário e secundário (0,2% Irganox 1010 e 0,4% Irgafos 168).

A fibra de coco (FCo) foi doada pela Inbrasfama, fornecida em uma distribuição de tamanho de 1,6 (L_w/L_n), *in natura* (sem tratamento químico).

O talco ultrafino (T) utilizado foi fornecido pela empresa Magnesita S.A., sob o código GM-5, com d₅₀ = 1,2 µm. Para uma melhor mistura dispersiva e distributiva do reforço de talco (T) nos compósitos, optou-se por preparar um concentrado de 40% de talco, em peso, para posterior mistura para preparação dos compósitos.

O agente compatibilizante (C) utilizado foi o PP-g-MA, sob o código Polybond 3200, com conteúdo nominal de anidrido maleico graftizado em PP de 1 %, fornecido pela empresa Crompton Uniroyal Chemical.

2.2 Métodos

Os compósitos foram preparados em uma extrusora dupla-rosca co-rotacional Werner & Pfleiderer, modelo ZSK-30, com diâmetro de 30 mm e L/D=35. Segundo as seguintes condições de extrusão: perfil de temperatura: 170, 180, 180, 190, 185°C e rotação da rosca de 200 rpm. A sequência de adição dos componentes foi a seguinte: o PP, o compatibilizante e o concentrado de talco, foram adicionados ao funil principal da extrusora e a FCo no alimentador lateral.

A Tabela 1 apresenta as composições dos materiais estudados, isto é, a matriz de polipropileno (PP), o compósito com reforço híbrido de fibra de coco e talco e os compósitos referências, com apenas fibra de coco ou talco.

Tabela 1. Composição nominal, em massa, das formulações estudadas

| Nomenclatura | % de PP | % de FCo | % de T | % de C |
|-----------------|---------|----------|--------|--------|
| PP | 0 | 0 | 0 | 0 |
| PP/30FCo/3C | 67 | 30 | - | 3 |
| PP/20T | 80 | - | 20 | - |
| PP/30FCo/20T/3C | 47 | 30 | 20 | 3 |

Os corpos de prova foram moldados por injeção em uma injetora Arburg Allrounder (270 V/300-120) segundo a norma ASTM D638. As condições de injeção foram: perfil de temperatura: 175,180, 180, 190 e 190°C; pressão de injeção: 450 bar, temperatura de molde: 50 °C e tempo de resfriamento: 30 s.

Para o estudo da reciclabilidade, os corpos de prova foram submetidos a cinco processos de injeção, intercalados por etapas de moagem, nos quais as propriedades mecânicas foram analisadas na primeira, terceira e quinta injeção. Isto é, os grãos dos materiais obtidos por extrusão foram injetados uma primeira vez (I1) e separou-se 20 corpos de prova para análises, em seguida os 50 corpos de prova restantes foram moídos, em um moinho de facas, e injetados (I2) e moídos novamente. Na terceira injeção (I3), também separou-se 20 corpos de prova para futuras análises, os 25 corpos de provas restantes foram moídos e injetados um

quarta vez (I4) e novamente moídos. Na quinta injeção (I5) restaram 20 corpos de prova para análises.

Os ensaios de tração e flexão foram realizados em uma Máquina Universal de Ensaios MTS – Bionix (servo-hidráulica), a uma velocidade de 5 mm/min e 1,3 mm/min, respectivamente.

A partir de amostras retiradas dos corpos de prova injetados (I1, I3 e I5), a matriz de polipropileno foi extraída por solubilização em xileno sob refluxo por 30 min. A solução foi filtrada à vácuo, sendo que a fibra ficou retida no papel de filtro. Em seguida, as fibras foram secas em estufa à vácuo a 100 °C por 24 horas e transferidas para lâminas de microscopia ótica. Para medição da distribuição de tamanho das fibras, estas foram fotografadas com escala e analisadas no software Axio Vison.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As Tabelas 2 e 3 apresentam os resultados dos ensaios de tração e ensaios de flexão, respectivamente, da matriz de polipropileno (PP), dos seus compósitos híbridos e referências, quando injetados uma, três e cinco vezes (I1, I3 e I5) e a Tabela 4 apresenta os resultados de tamanho de fibras obtidas após aos vários processos de injeção.

Tabela 2. Resultados dos ensaios de tração dos compósitos de PP e matriz

| Composições | Módulo (GPa) | Resistência a Tração (MPa) | Deformação na Ruptura (%) |
|--------------------|--------------|----------------------------|---------------------------|
| PP_I1 | 1,29 ± 0,02 | 30,31 ± 0,18 | > 500 |
| PP_I3 | 1,24 ± 0,04 | 29,12 ± 1,40 | 42,35 ± 1,56 |
| PP_I5 | 1,23 ± 0,03 | 25,14 ± 1,15 | 41,18 ± 1,00 |
| PP/30FCo/20T/3C_I1 | 3,90 ± 0,02 | 37,15 ± 0,45 | 2,36 ± 0,06 |
| PP/30FCo/20T/3C_I3 | 3,63 ± 0,04 | 34,60 ± 0,17 | 2,00 ± 0,02 |
| PP/30FCo/20T/3C_I5 | 3,56 ± 0,02 | 34,26 ± 0,37 | 1,95 ± 0,08 |
| PP/30FCo/3C_I1 | 2,41 ± 0,02 | 36,67 ± 0,23 | 3,20 ± 0,12 |
| PP/30FCo/3C_I3 | 2,44 ± 0,01 | 35,90 ± 0,15 | 3,33 ± 0,13 |
| PP/30FCo/3C_I5 | 2,42 ± 0,01 | 34,90 ± 0,13 | 3,35 ± 0,13 |
| PP/20T_I1 | 2,83 ± 0,05 | 31,06 ± 0,11 | 9,50 ± 4,26 |
| PP/20T_I3 | 2,16 ± 0,05 | 31,21 ± 0,34 | 8,90 ± 2,10 |
| PP/20T_I5 | 2,14 ± 0,02 | 31,42 ± 0,10 | 8,14 ± 1,10 |

Tabela 3. Resultados dos ensaios de flexão e impacto dos compósitos de PP e matriz

| Composições | Módulo (GPa) | Resistência a Flexão (MPa) | Deformação na Ruptura (%) |
|--------------------|--------------|----------------------------|---------------------------|
| PP_I1 | 1,84 ± 0,06 | 43,40 ± 1,20 | < 5,00 |
| PP_I3 | 1,58 ± 0,02 | 41,42 ± 0,30 | < 5,00 |
| PP_I5 | 1,58 ± 0,01 | 41,30 ± 0,20 | < 5,00 |
| PP/30FCo/3C_I1 | 2,87 ± 0,23 | 50,90 ± 1,10 | 3,20 ± 0,12 |
| PP/30FCo/3C_I3 | 1,94 ± 0,19 | 50,30 ± 0,03 | 3,11 ± 0,14 |
| PP/30FCo/3C_I5 | 1,86 ± 0,16 | 50,27 ± 0,01 | 3,02 ± 0,17 |
| PP/20T_I1 | 3,98 ± 0,18 | 50,20 ± 0,09 | 5,00 ± 0,30 |
| PP/20T_I3 | 2,66 ± 0,03 | 50,77 ± 0,60 | 4,96 ± 0,30 |
| PP/20T_I5 | 2,65 ± 0,01 | 50,46 ± 0,46 | 4,97 ± 0,30 |
| PP/30FCo/20T/3C_I1 | 4,73 ± 0,16 | 56,20 ± 0,45 | 3,10 ± 0,10 |
| PP/30FCo/20T/3C_I3 | 3,58 ± 0,09 | 56,05 ± 1,33 | 3,06 ± 0,11 |
| PP/30FCo/20T/3C_I5 | 3,63 ± 0,01 | 55,97 ± 0,68 | 3,01 ± 0,13 |

A Tabela 4 apresenta a distribuição do comprimento da fibra de coco *in natura* e quando reinjetadas (I1, I3 e I5).

Tabela 4. Distribuição do comprimento das fibra de coco antes e depois dos processos injeção

| Nomenclatura | L_n (mm) | L_w (mm) | Distribuição (L_w/L_n) |
|----------------------|---------------|---------------|-------------------------------|
| FCo <i>in natura</i> | 1,33 | 2,10 | 1,58 |
| PP/30FCo/3C_I1 | 0,85 | 1,08 | 1,27 |
| PP/30FCo/3C_I3 | 1,41 | 0,30 | 0,21 |
| PP/30FCo/3C_I5 | 1,47 | 0,31 | 0,21 |
| PP/30FCo/20T/3C_I1 | 0,85 | 1,06 | 1,25 |
| PP/30FCo/20T/3C_I3 | 1,38 | 0,30 | 0,22 |
| PP/30FCo/20T/3C_I5 | 1,37 | 0,29 | 0,21 |

A Figura 1 apresenta os resultados dos ensaios de tração da matriz de polipropileno (PP) dos seus compósitos, quando injetados uma, três e cinco vezes (I1, I3 e I5).

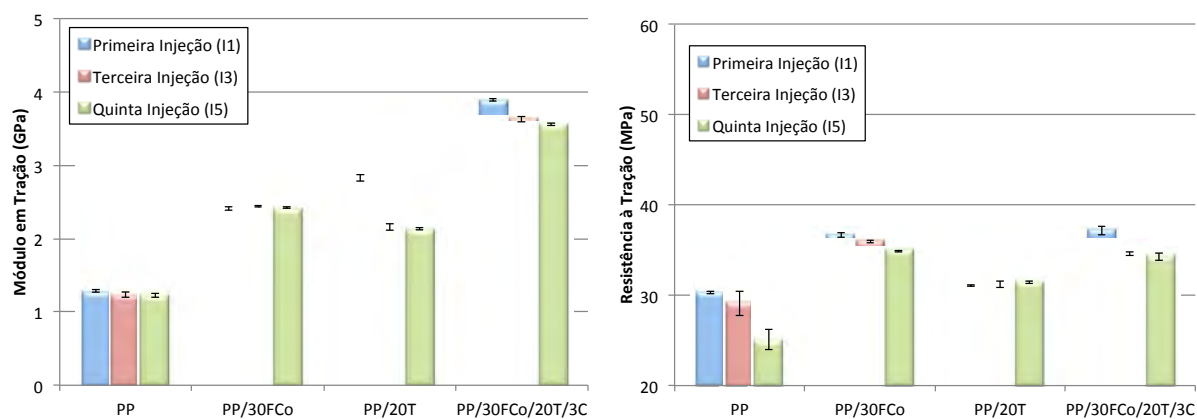


Figura 1. Efeito do reprocessamento por injeção nas propriedades mecânicas de tração e flexão.

A partir da análise dos resultados apresentados na Figura 1 e Tabela 2, pode-se observar que o reprocessamento por injeções consecutivas dos materiais estudados não provocou alterações significativas em termos de módulo elástico para a matriz de PP e para o compósito referência, reforçado apenas com fibra de coco. No entanto, para os compósitos que continham talco em suas composições, observou-se uma queda esta propriedade.

A propriedade de módulo elástico é determinada em baixos níveis de deformação e é principalmente influenciada por fatores tais como: formato, razão de aspecto, grau de orientação e módulo elástico do reforço em questão. Esta propriedade é mais afetada pela partícula de talco no compósito enquanto que variações nas fibras tendem a afetar mais a propriedade de resistência à tração dos compósitos.

Com relação à propriedade de resistência à tração, observa-se sua redução com as sucessivas injeções para o PP e os compósitos de PP/FCo e PP/FCo/talco. No entanto, esta propriedade se mantém constante para o compósito de PP/talco, mesmo após as 5 injeções. Os possíveis fatores que podem conduzir à redução da resistência em tração de materiais poliméricos e de seus compósitos seriam: (a) a degradação da matriz devido à submissão sucessiva dos materiais a elevadas taxas de cisalhamento, com a geração de macrorradicais e cisão das cadeias de PP; (b) a redução do tamanho das fibras de coco, que poderiam causar a diminuição de resistência, caso os tamanhos médios sejam inferiores ao tamanho crítico para o

reforço e (c) diminuição da adesão devido à degradação do agente compatibilizante. No entanto, a adesão pode ser melhorada com o aumento dos processos de mistura.

Para avaliar o primeiro fator, deve-se compreender o comportamento da matriz de PP, quando submetidas às sucessivas injeções. Verifica-se, através dos resultados apresentados na Tabela 2 e Figura 1, que apesar de estas formulações terem sido reestabilizadas com antioxidantes primários, Irganox 1010 (responsável pela estabilização em longo prazo) e antioxidante secundário, Irgafos 168 (responsável pela estabilização durante o processamento) e do conhecido efeito sinérgico de ambos durante o processamento, esta aditivação não foi suficiente para a manutenção das propriedades do PP, possivelmente devido ao fato do processo degradativo ter ocorrido, principalmente, devido ao cisalhamento, gerado pelas elevadas taxas de cisalhamento na extrusora e menos por um processo oxidativo. Como a propriedade de resistência à tração é mais afetada pela diminuição de massa molar que o módulo elástico, observou-se uma maior redução desta propriedade.

No caso dos compósitos, as sucessivas injeções poderiam causar a redução da propriedade de resistência à tração e módulo elástico, devido à degradação da matriz ou devido à redução de tamanho da fibra ou da partícula. Para avaliar se as reinjeções reduziram os tamanhos de fibras, seus tamanhos foram avaliados. Através da Tabela 3 e Figura 2, observa-se uma redução drástica do L_w e diminuição da distribuição de tamanhos das fibras de coco (L_w/L_n), principalmente após ao terceiro ciclo de injeção, mantendo-se praticamente inalterado após o quinto ciclo de injeção.

No entanto, o fato de haver ou não redução do tamanho de fibras deve ainda ser associado ao cálculo do tamanho crítico das fibras.

Em um compósito reforçado com fibras curtas, a matriz polimérica dúctil possui a finalidade de transferir a tensão aplicada ao material para as fibras de reforço e esse processo só será eficiente se o comprimento médio das fibras do compósito for maior que o comprimento médio das fibras mínimo crítico (L_c), segundo a equação de Kelly-Tyson (1) na teoria da micromecânica de reforço:

$$L_c = \frac{\sigma_{fu} d_f}{2\tau_i} \quad (1)$$

onde σ_{fu} é a resistência da fibra sob tração, d_f é o diâmetro médio da fibra (d_f) e τ_i é a resistência ao cisalhamento interfacial fibra-matriz ou a tensão de escoamento da matriz, qualquer uma das duas sendo alcançada primeiro.

Baseado em estudos anteriores, os valores utilizados para o cálculo do comprimento crítico da fibra são apresentados a seguir:

$$\sigma_{fu} = 109 \text{ MPa}$$

$$d_f = 0,160 \text{ mm}$$

$$\tau_i \text{ (tensão de escoamento da matriz)} = 30,31 \text{ MPa}$$

Portanto,

$$L_c^{min} = \frac{109 \times 0,160}{2 \times 30,31} = 0,290 \text{ mm}$$

Desta forma, pode-se observar que o tamanho médio das fibras após a terceira injeção é muito próxima ao tamanho crítico da fibra. Desta forma, pode haver uma contribuição significativa do comprimento médio das fibras, pois haverá fibras menores que este valor. No entanto, o valor médio está muito próximo ao valor crítico e, grande parte da redução pode estar associada à degradação da matriz de PP.

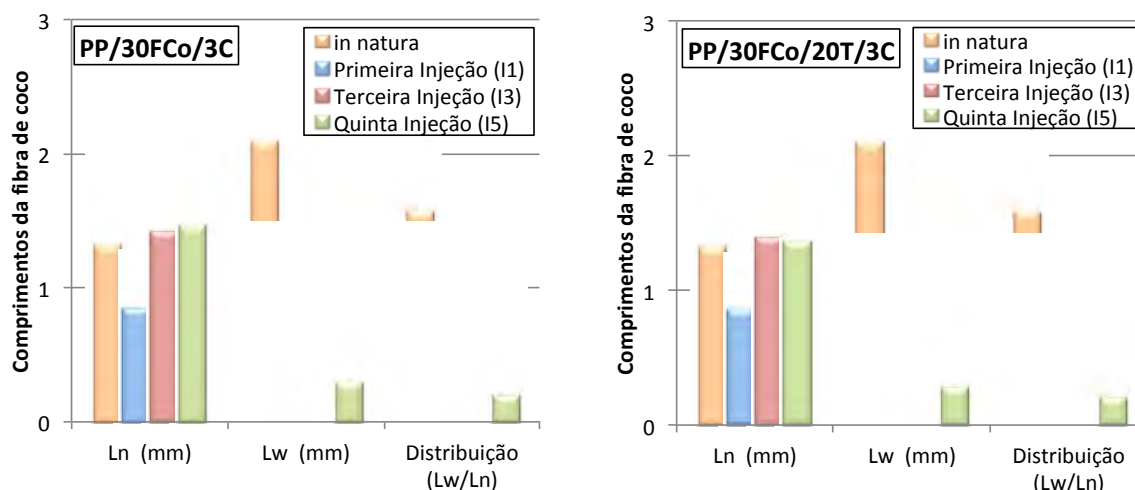


Figura 2: Comprimentos médios numérico (Ln), ponderal (Lw) e distribuição de tamanhos médios (Lw/Ln) das fibras de coco após primeira (I1), terceira (I3) e quinta injeção (I5).

A Figura 3 apresenta os resultados dos ensaios de flexão da matriz de polipropileno (PP) dos seus compósitos, quando injetados uma três e cinco vezes (I1, I3 e I5).

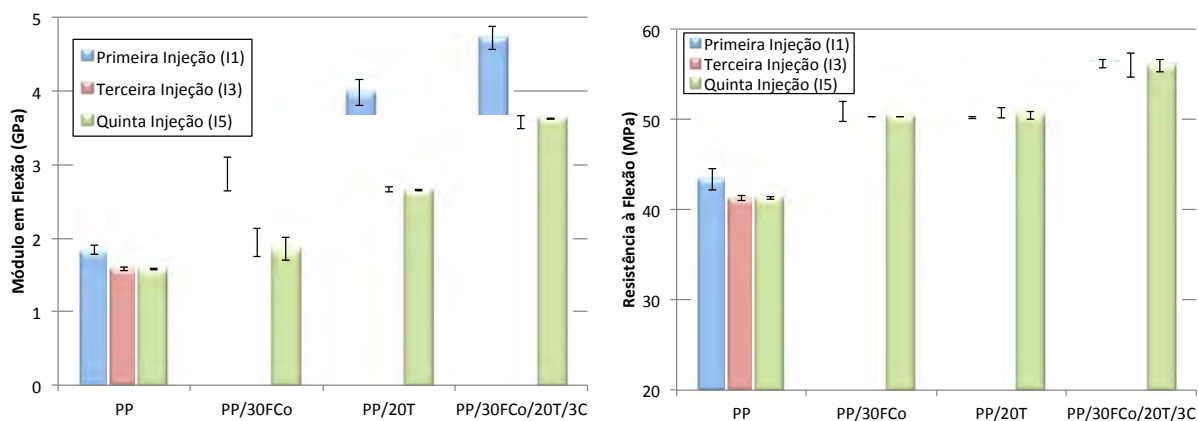


Figura 3. Efeito do reprocessamento por injeção nas propriedades mecânicas de tração e flexão.

Como pode ser observado, o módulo, em flexão, tanto para o PP como para seus compósitos, são reduzidos pelas sucessivas injeções, principalmente após a terceira injeção, que pode estar associado com a diminuição do tamanho de fibras.

Com relação à propriedade de resistência em flexão, o único material que apresenta redução desta propriedade é o PP, provavelmente devido à degradação de suas cadeias.

5 CONCLUSÕES

Os reprocessamentos, por sucessivas injeções, causaram reduções nas propriedades de resistência à tração do polipropileno e dos compósitos de PP/FCo e PP/FCo/talco. Tais reduções foram associadas à provável degradação da matriz e redução do tamanho das fibras, causada pelo cisalhamento intenso durante as etapas de injeção. A redução foi maior para a matriz de polipropileno, indicando que este foi o principal fator de influência.

Os módulos elásticos, em flexão, foram reduzidos, principalmente até a terceira injeção, afetando mais acentuadamente os compósitos que a matriz de PP. Este fato foi associado à redução dos tamanhos de fibras e partículas durante as sucessivas injeções.

Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer à Capes e ao CNPQ pelas bolsas das alunas envolvidas neste projeto.

REFERÊNCIAS

- 1 JAWID, M.; ABDUL KHALIL, H.P.S. Cellulosic/synthetic fibre reinforced polymer hybrid composites: A review. *Carbohydrate Polymers*. v. 86, p.1-18, 2011.
- 2 SILVA, G. G., SOUZA, D. A., MACHADO, J. C., & HOURSTON, D. J. *Mechanical and thermal characterization of native Brazilian coir fiber*. *Journal of Applied Polymer Science*, 76, 1197–1206, 2000.
- 3 SANTOS, E.F. NACHTIGALL, S.M.B. Effectiveness of Maleated- and Silanized-PP for Coir Fiber-Filled Composites. *J. of R. Plastics and Comp.*, p. 2119-2129, 2008.
- 4 BETTINI, S. H. P., ULIANA, A. T., & HOLZSCHUH, D. Effect of process parameters and composition on mechanical, thermal, and morphological properties of polypropylene/sawdust composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 108, 2233–2241, 2008.
- 5 BETTINI, S.H.P.; BICUDO, A.B.L.C. Investigation on the use of coir fiber as alternative reinforcement in polypropylene. *J. Appl. Polym. Sci*, v. 118, p. 2841-2848, 2010.
- 6 BETTINI, S.H.P.; ANTUNES, M.C.; MAGNABOSCO, R. Investigation on the effect of a compatibilizer on the fatigue behavior of PP/coir fiber composites. *Polymer Engineering & Science*, v. 51, p. 2184-2190, 2011.
- 7 SPINACÉ, M. A. S., FERMOSELI, K. K. G., & DE PAOLI, M. A. Recycled polypropylene reinforced with curaua fibers by extrusion. *Journal of Applied Polymer Science*, 112(6), 3686–3694, 2009.
- 8 BONSE, B. C., MAMEDE, M. C. S., DA COSTA, R. A., BETTINI, S. H. P. Effect of compatibilizer and bamboo fiber content on the mechanical properties of PP-g-MA compatibilized polypropylene/bamboo fiber composites. In *Proceedings of the Polymer Processing Society 26th annual meeting. PPS-26, Banff, Canada, 2010.*
- 9 ANTUNES, M.C. *Durabilidade Mecânica de Compósitos de Polipropileno com Reforço Híbrido de Fibra de Coco e Talco*. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de São Carlos. 2012.
- 10 HUDA, M.S.; DRZAL, L.T.; MOHANTY, A.K.; MISRA, M. The effect of silane treated-and untreated-talc on the mechanical and physico-mechanical properties of poly(lactic acid)/newspaper fibers/talc hybrid. *Comp. Part B*, v. 38, p. 367-379, 2007.
- 11 SINGH, S.; MOHANTY, A.K.; MISRA, M. Hybrid bio-composite from talc, wood fiber and bioplastic: Fabrication and characterization. *Comp. Part A*. v. 41, p. 304-312, 2010.