

COMPÓSITOS EXPANDIDOS DE POLIPROPILENO E CARTUCHO DE PALMEIRA – CARACTERIZAÇÃO DA CARGA E PREPARAÇÃO DOS COMPÓSITOS

Laís Dias Ferreira, Hugo Maurício Tiggemann, Sônia Marli Bohrz Nachtigall*

Instituto de Química – UFRGS – RS (sonia.nachtigall@ufrgs.br)

Resumo – Espumas poliméricas têm sido cada vez mais utilizadas devido à busca por materiais mais leves. O polipropileno (PP) é um material bastante versátil e de larga aplicabilidade, entretanto com baixa viscosidade para suportar o processo de expansão na preparação de espumas. A introdução de ramificações nas cadeias do PP permite aumentar sua viscosidade, melhorando essas características. No presente trabalho foram preparados compósitos poliméricos expandidos de polipropileno, modificado com agente de ramificação, utilizando como carga o cartucho de palmeira (CP). As cargas lignocelulósicas, além de atuarem como agente de reforço nos compósitos, apresentam baixo custo e são obtidas de fonte renovável. O cartucho da palmeira foi caracterizado quanto à sua composição química, morfologia (MEV) e estabilidade térmica (TGA). Os compósitos foram preparados no estado fundido. Foram medidas suas densidades aparentes e obtidas imagens de MEV.

Palavras-chave: *cartucho de palmeira, compósito expandido, polipropileno, carga lignocelulósica.*

Introdução

O apelo pela sustentabilidade vem sendo crescente nos últimos anos. Devido a isso, cargas naturais tem ganhado atenção no desenvolvimento de novos materiais poliméricos uma vez que são de fonte renovável. Seu uso traz benefícios no processamento, devido à baixa abrasão dos equipamentos, e no custo, considerando que geralmente são subprodutos da agro-indústria [1]. Na industrialização do palmito, ocorre a morte da palmeira e toda a sua casca é obtida como resíduo [2]. Com o propósito de dar uma aplicação a esse resíduo, atendendo às demandas de sustentabilidade, o presente trabalho tem como objetivo o uso deste resíduo industrial como carga em compósitos poliméricos expandidos. Para aumentar a interação entre a carga vegetal e a matriz polimérica de PP, foi utilizado um agente de acoplamento - PP modificado com anidrido maleico [3-5].

Espumas poliméricas são materiais que combinam boas propriedades mecânicas específicas e baixa densidade, encontrando larga aplicação na proteção térmica, acústica e mecânica, considerando as indústrias calçadista e automobilística [6]. A matriz polimérica utilizada neste trabalho (PP) é um termoplástico bastante versátil, de fácil processamento, baixo custo e altamente reciclável [7]. Porém, devido à sua baixa resistência no estado fundido, o uso de PP em espumas poliméricas pode ocasionar o colapso das bolhas durante o processamento, não se obtendo uma morfologia uniforme para o compósito. Para contornar este problema, a introdução de ramificações na cadeia linear do PP é uma possibilidade de torná-lo mais viscoso e capaz de estabilizar os vazios produzidos pelo agente expensor. Essa ramificação pode ser realizada através da reação do PP com trimetacrilato de trimetilolpropano (TMPTMA) na presença de peróxido [8].

Neste trabalho foi feita a caracterização dos cartuchos de palmeira, os quais foram utilizados como carga na preparação dos compósitos expandidos de PP, na presença de TMPTMA. Após a preparação, as espumas foram submetidas a testes de densidade relativa e de tração. A morfologia foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Parte Experimental

Caracterização dos Cartuchos da Palmeira

Os resíduos da palmeira foram doados pela empresa A. S. Conservas e foram moídos em liquidificador industrial Metvisa. O teor de lignina dos cartuchos foi determinado conforme norma Tappi T 222; o teor de cinzas foi determinado por calcinação em mufla Provecto Analítica MFLO1000, conforme norma Tappi T 211; o teor de extrativos foi determinado via extração por Soxhlet conforme a norma Tappi T 204 adaptada; o teor de holocelulose foi determinado por diferença. Os cartuchos foram submetidos à análise termogravimétrica (TGA), sob atmosfera de nitrogênio, análises morfológicas por MEV (Microscópio JEOL 6060). O teor de umidade foi determinado em triplicata conforme norma Tappi T 264.

Preparação dos compósitos

Os cartuchos de palmito moídos foram passados por peneira de 1 mm e secos em estufa à vácuo (60°C) até peso constante. Os demais materiais utilizados foram PP H503 da Braskem, polipropileno modificado com anidrido maleico (PPAM, Polybond 3002), TMPTMA (Aldrich), peróxido de dicumila (DCP, Peter Chemical) e agente expensor Hydrocerol 1004 (NaHCO₃ + ácido cítrico em masterbatch de PE, Clariant).

Os compósitos foram preparados em câmara de mistura HaakeRheomix 600p, com rotação de 50 rpm, a 170°C, durante 5 minutos, sendo que o agente expensor foi adicionado à mistura após 3 minutos de processamento.

Após o processamento, os compósitos foram moídos em Moinho Seibt. A expansão foi feita de duas formas: Método A por compressão em Prensa Hidráulica Carver, série Monarch, modelo 3710C, em molde vazado 57,8 x 10 x 2mm, com uma condição de pré-aquecimento de 5 min, a 190 °C, seguida de compressão a 2500 lbf, por 2 min; Método B: em molde vazado circular 50 x 10 mm, a 190°C, durante 20 minutos.

Caracterização dos compósitos

Os compósitos foram submetidos a testes de densidade relativa, realizados conforme norma ASTM D792, e a morfologia foi avaliada por MEV da superfície de corpos de prova fraturados criogenicamente, em um Microscópio JEOL modelo 6060. Os compósitos expandidos pelo Método A foram submetidos a testes de tração de acordo com a norma ASTM D 638-90, com célula de carga de 5kN, velocidade 5 mm/min.

Resultados e Discussão

Caracterização da carga lignocelulósica

A Fig. 1 mostra uma imagem de MEV dos cartuchos da palmeira (CP), após moagem. A imagem mostra a falta de homogeneidade da carga, quando foram obtidas tanto partículas de geometria irregular quanto pequenas fibras com razão de aspecto variável.

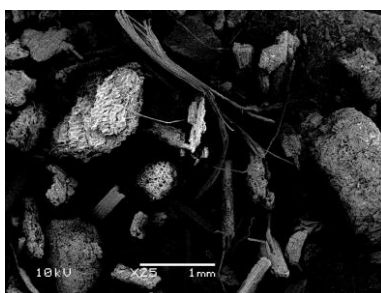


Figura 1 – Morfologia dos cartuchos de palmeira moídos

A composição química dos cartuchos da palmeira foi determinada conforme descrito na Parte Experimental. Foram encontrados 34,5% de lignina, 19,3% de holocelulose, 40,8% de extrativos e 5,4 % de teor de cinzas. Após secagem até peso constante, o teor de umidade das fibras foi medido e estabelecido como sendo em torno de 4,9%.

Na Fig. 2 são mostradas as curvas de perda de massa e da derivada da perda de massa em função da temperatura dos CP.

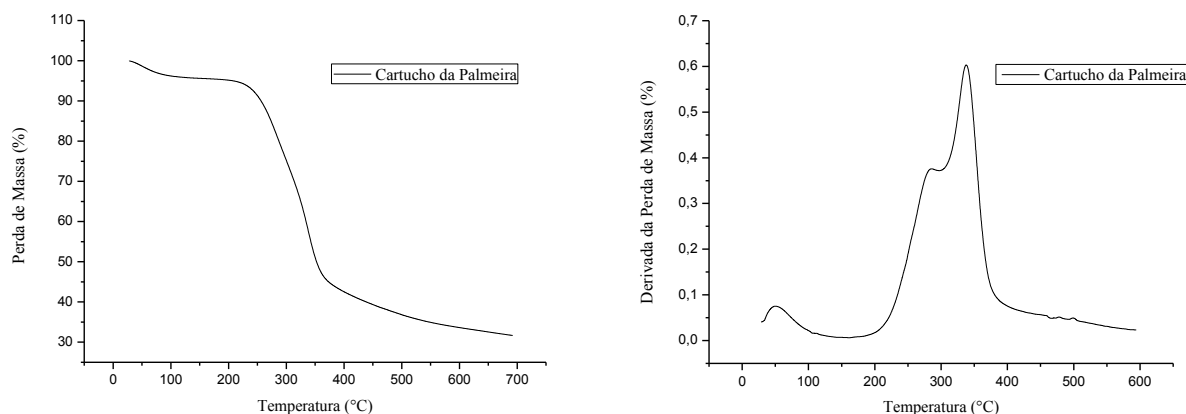


Figura 2 – Curvas termogravimétricas do cartucho da palmeira (TG e DTG)

A primeira perda de massa, abaixo de 100°C, pode ser atribuída à perda de água. Em seguida, a degradação se dá em duas etapas principais: na primeira etapa ocorre a degradação da hemicelulose, entre 200°C e 290°C; na segunda etapa, ocorre a sobreposição dos picos de decomposição da celulose, entre 240°C e 350°C, e da lignina, entre 280°C e 400°C [9]. O elevado teor de resíduos obtido a 700°C na curva de TGA, em comparação com o resíduo determinado por calcinação a 525°C, é consequência da utilização de atmosfera inerte na análise de TGA.

Caracterização dos compósitos

A Fig. 3 mostra os resultados dos testes de tração realizados com os compósitos de PP e diferentes teores de fibras, sem agente de acoplamento. Verifica-se que o aumento no teor de CP diminui as propriedades mecânicas da matriz. Isso se

deve à baixa adesão entre as fases, bem como ao pequeno tamanho e irregularidade de forma das partículas da carga. Essas partículas introduzem descontinuidades na matriz, dificultando a transmissão do esforço aplicado e facilitando a ruptura dos corpos de prova. Para melhorar essas características, foi adicionado ao compósito contendo 10% de CP um teor equivalente de PPAM (10%) e observou-se que a tensão máxima passou de 18,1 para 29,0 MPa, enquanto que o alongamento na ruptura praticamente não se modificou, variando de 6,9 para 6,4 %.

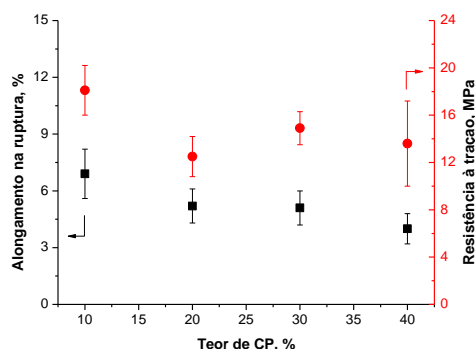


Figura 3 – Propriedades mecânicas dos compósitos PP/CP em função do teor de carga

Para uma preparação eficiente dos compósitos expandidos, foi utilizada a metodologia descrita por Frounchi e colaboradores [8], que consiste em promover a reação de entrecruzamento entre as cadeias de PP utilizando uma molécula reativa trifuncional, o TMPTMA, na presença de peróxido. Essa associação entre as cadeias da matriz aumenta sua viscosidade e estabiliza os vazios produzidos pelo agente de expansão. Sabe-se que a ação de peróxidos usualmente leva à quebra das cadeias de PP, com conseqüente redução de propriedades mecânicas. Neste trabalho verificou-se que o aumento no teor de DCP (0 a 0,3%) diminuiu o alongamento na ruptura (50,7%), a resistência à tração (23,8%) e o módulo elástico (67,9%) dos compósitos PP/CP. O efeito do teor de TMPTMA sobre as propriedades mecânicas mostrou-se dependente do teor de peróxido utilizado, sendo que para 0,1% de DCP essas propriedades aumentaram linearmente com o teor de TMPTMA.

Considerando os resultados obtidos, foi definida a formulação básica para a preparação dos compósitos expandidos. A Fig. 4 mostra que a adição de 0,5% de TMPTMA produziu a maior redução de densidade nos compósitos.

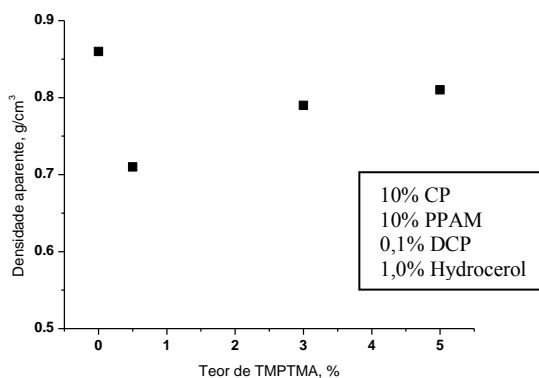


Figura 4 – Efeito do teor de TMPTMA na densidade dos compósitos expandidos.

Com a diminuição da densidade, verificou-se também a redução das propriedades de tração, como conseqüência da presença de vazios no material. Porém, como a densidade ainda não foi satisfatória, optou-se por proceder a expansão de acordo com o Método B descrito na Parte Experimental, permitindo um crescimento mais livre das espumas através do uso de molde com 10 mm de altura durante a compressão. As composições e características dos compósitos preparados são mostradas na Tabela 1.

Tabela 1. Composição e características dos compósitos expandidos pelo Método B

Amostra	PPMA (%)	CP (%)	TMPTMA (%)	DCP (%)	Hydrocerol (%)	Torque final, N.m	Densidade aparente, g/cm ³
COMP1	10	10	0,00	0,00	1,00	5,5	0,71
COMP2	10	10	0,50	0,05	1,00	4,9	0,67
COMP3	10	10	3,00	0,05	1,00	6,3	0,56
COMP4	10	10	0,50	0,20	1,00	4,4	0,61
COMP5	10	10	3,00	0,20	1,00	3,9	0,44

Verificou-se uma redução significativa na densidade desses sistemas. Entretanto, a fratura criogênica mostrou que alguns compósitos apresentaram poros de tamanhos muito heterogêneos e com geometrias irregulares, incompatíveis para muitas aplicações, especialmente aqueles contendo maiores teores de TMPTMA (Fig. 6).

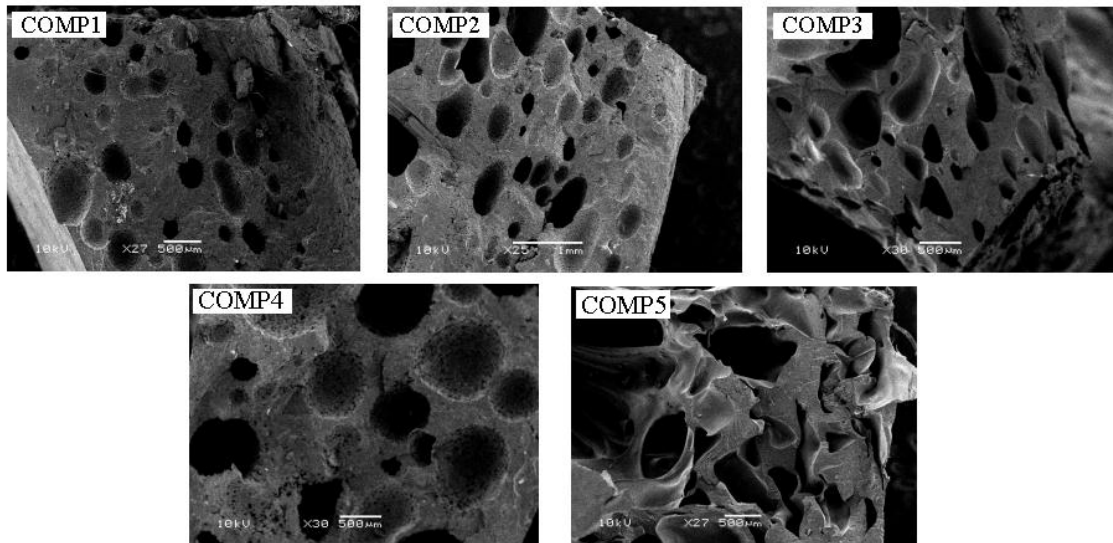


Figura 4 – Imagens de MEV dos compósitos preparados pelo Método B.

Conclusão

O cartucho da palmeira é uma alternativa interessante como material lignocelulósico na preparação de compósitos de polipropileno, uma vez que sua degradação inicia acima de 200°C, o que é compatível com a temperatura necessária para o processamento desse polímero. O uso de agente de expansão reduz a densidade dos compósitos, com conseqüente redução das propriedades mecânicas. A modificação da viscosidade da matriz de PP pelo uso de TMPTMA, na presença de peróxido, permite reduzir ainda mais a densidade, sendo que o teor ideal de TMPTMA depende da concentração de peróxido utilizada. Teores muito elevados do agente modificador resultam em materiais com vazios não uniformes e morfologia pouco adequada para aplicação como espumas.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPERGS e à empresa A. S. Conservas.

Referências

1. R.Malkapuram; V. Kumar; Y. S. Negi *J. of Reinf. Plast. and Compos.* 2009, 28, 10.
2. A. F. Santos; C. Correa Junior; E. J. M. Neves *Palmeiras para produção de palmito: juçara, pupunheira e palmeira real*; Ed., Embrapa Floresta, 2008.
3. T. T. L. Doan; S. L. Gao; E. Mäder *Compos. Sci. and Technol.* 2006, 66, 952.
4. P. Mutjé; M. E. Vallejos; J. Gironès; F. Vilaseca; A. López; J. P. López; J. A. Méndez *J. of Appl. Polym. Sci.* 2006, 102, 833.
5. E. F. dos Santos, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2007.
6. M. G. de Almeida, Dissertação de Mestrado, Universidade de Caxias do Sul, 2006.
7. G. H. Karian, *Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites*, New York, 2003.
8. M. Frounchi; A. Sharif-Pakdaman; S.A Mousavi; S. Dadbin *J. of Cel. Plast.* 2007, 43, 445.
9. H. S. Kim; H. S. Yang; H. J. Park *J. of Therm. Anal. and Calor.* 2004, 76(2), 395.