

## COMPÓSITOS DE POLIPROPILENO (FUNCIONALIZADO COM ÁCIDO MIRÍSTICO)/AMIDO TERMOPLÁSTICO/CASCA DE ARROZ

Andrea B. Martins<sup>1\*</sup>, Fernando L. Spiekermann<sup>1</sup>, Micaela S. Jardim<sup>1</sup>, Ruth M. C. Santana<sup>1</sup>

<sup>1</sup> – Laboratório de Materiais Poliméricos (LAPOL), Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, RS,

\*andrea.bercini@ufrgs.br

**Resumo:** Materiais a base de amido não apresentam propriedades satisfatórias, uma vez que a diferença de polaridade entre o polímero sintético e o amido resulta em blendas incompatíveis. Poliolefinas funcionalizadas com grupamentos polares favorecem a compatibilidade, enquanto que a incorporação de fibras vegetais pode melhorar as propriedades mecânicas. Neste estudo, compósitos de polipropileno (PP) funcionalizado com ácido mirístico (AM), amido termoplástico (TPS) e casca de arroz (CA) foram processados em câmara de mistura e moldados por injeção. A influência da ordem de incorporação dos materiais na câmara foi analisada através de ensaios mecânicos, absorção de água e colorimetria. A formulação na qual os componentes foram adicionados individualmente, por etapas, apresentou o maior valor de resistência a flexão (30,72 MPa) e menor absorção de água (4,27%). Enquanto que a formulação onde os componentes foram adicionados em uma só etapa apresentou o menor valor de resistência a flexão (21,97 MPa) e maior absorção de água (6,26%). Estes resultados demonstram que a ordem em que os componentes são adicionados na câmara interfere nas propriedades do compósito analisado.

**Palavras-chave:** polipropileno, amido termoplástico, funcionalização, casca de arroz.

### *Composites of PP (functionalized with myristic acid)/thermoplastic starch reinforced by rice husk*

**Abstract:** Thermoplastic based materials do not show satisfactory properties, since the polarity difference between the synthetic polymer and the starch results in incompatible blends. Functionalized polyolefins with polar groups tend to improve compatibility, whereas an incorporation of vegetal fibers may improve the mechanical properties. Thus, in this study, polypropylene (PP) composites functioned with myristic acid (MA), thermoplastic starch (TPS) and rice husk (RH) were processed in a mixing chamber and injection molded. The influence of the order of incorporation of the materials in the chamber was analyzed through mechanical tests, water absorption and colorimetry analysis. Formulation where the components were added individually at different times had presented the highest value of flexural strength (30.72 MPa) and lower water absorption (4.27%). While the formulation where the components were added together had presented the lowest value of flexural strength (21.97 MPa) and higher water absorption (6.26%). It demonstrates that the order in which components are added in the chamber interferes with the properties of the composite analyzed.

**Keywords:** Polypropylene, thermoplastic starch, functionalization, rice husk.

### Introdução

O amido pode ser aplicado como componente em misturas de polímeros sintéticos, afim de aumentar a biodegradabilidade destes materiais. O amido é utilizado preferencialmente na forma plastificada, onde os grânulos de amido, na presença de plastificantes (água, glicerol, etc.), alta temperatura e cisalhamento dão origem a uma forma contínua de fundido viscoso, podendo ser processada utilizando técnicas tradicionais de processamento de termoplásticos [1].

Blendas a base de amido termoplástico geralmente não apresentam propriedades satisfatórias, uma vez que a diferença de polaridade entre o polímero sintético e o amido resulta em blendas incompatíveis. Outra desvantagem é o aumento da polaridade superficial pela adição de grupamentos polares, e conseqüentemente, maior absorção de água. Para minimizar estes aspectos, estuda-se a utilização de polímeros contendo grupos reativos, como o anidrido maleico, metacrilato

de glicidila e hidroxilas, sendo o primeiro o mais utilizado como agente compatibilizante [2]. Entretanto, alguns autores já estudaram a substituição deste pela utilização de moléculas que possuem tanto grupamentos apolares quanto polares, como os ácidos carboxílicos [3], [4]. Contudo, o problema de redução das propriedades mecânicas não é completamente resolvido pela adição destes compatibilizantes.

Com o objetivo de melhorar as propriedades mecânicas dos polímeros, fibras vegetais são adicionadas, já que apresentam alta resistência, rigidez e ductilidade. Estas cargas naturais são especialmente procuradas, uma vez que a produção de compósitos que utilizam componentes naturais não só é menos dispendiosa, como também é capaz de minimizar a poluição ambiental. Diversas fibras naturais têm sido usadas como as fibras de sisal e juta, além de resíduos da agroindústria (materiais lignocelulósicos) como fibra de coco, palha de trigo e casca de arroz [5]–[7].

No Rio Grande do Sul, o setor de rizicultura apresenta grande importância econômica, uma vez que o arroz é um alimento básico de toda a população brasileira e mundial. Entretanto, com uma grande produção, também há grande geração de resíduos. A casca de arroz quando não é queimada visando aproveitamento energético, é disposta no ambiente, acabando, por exemplo, em aterros sanitários [8]. Assim surge o interesse do seu uso como material de reforço em matriz termoplástica.

Sabe-se que o processamento tem grande importância nas propriedades finais do material, assim, o objetivo deste trabalho foi estudar a influência da ordem de inserção dos materiais, durante o processamento, nas propriedades de compósitos de polipropileno, amido termoplástico e casca de arroz. Para tal, ensaios de resistência a flexão, absorção de água e análise colorimétrica foram realizados.

## Experimental

Os materiais utilizados neste projeto foram: polipropileno (PP) homopolímero, doação realizada pela empresa Braskem®. Amido de milho, obtido em um estabelecimento comercial de Porto Alegre (RS), como plastificante ao amido utilizou-se glicerol da marca Vetec. A casca de arroz (CA) era oriunda do Instituto Rio Grandense de Arroz (IRGA), Cachoeirinha (RS). E com intuito de melhoria na interação entre as fases foi inserido nos compósitos o ácido mirístico (C14) da marca Dinâmica.

Primeiramente o amido de milho foi misturado junto ao glicerol a temperatura ambiente na proporção de 70/30, em massa, respectivamente, formando o amido termoplástico (TPS). Este foi seco na estufa a 60°C por 24h.

O processamento foi realizado em câmara de mistura Thermo Scientific Haake Rheomix OS com velocidade constante de 60 rpm e temperatura de 185°C, o tempo de processamento variou de acordo com as formulações e foi escolhido conforme a estabilização do torque. Afim de investigar o efeito da funcionalização, compósitos contendo 30% TPS, 5% C14 e 20% CA foram desenvolvidos. Estes teores foram mantidos constantes e apenas a ordem em que estes elementos foram inseridos na câmara foi estudada, o que resultou em três formulações: (1) Não funcionalizada 1 etapa: TPS, PP, C14 e CA foram manualmente misturados e, em seguida, processados por 5 minutos. (2) Funcionalizado 4 etapas: primeiramente o PP foi processado por 3 minutos, em seguida incorporou-se o C14 por mais 1 minuto, seguido do TPS por mais 2 minutos e por fim a casca de arroz por mais outros 3 minutos, totalizando 9 minutos de processamento. (3) Funcionalizado 3 etapas: Esta formulação difere da segunda pelo fato de que o TPS e a casca de arroz foram inseridos simultaneamente, totalizando 9 minutos de processamento.

Após, estas três formulações foram previamente moídas e então moldadas por injeção em mini injetora Thermo Scientific Haake MiniJet II a uma temperatura de 185°C e 600 bar. Os corpos de provas foram submetidos a testes de resistência a flexão em três pontos, de acordo com a norma

ASTMD790. O ensaio foi realizado na máquina de ensaio universal INSTRON 3382, distância entre apoios de 51,2 mm e velocidade de 1,37 mm/min.

Absorção de água foi medida diariamente até a estabilização da absorção, mantendo os corpos de provas injetados completamente submersos em água destilada. A absorção foi calculada conforme a Equação (1).

$$WA = 100 \times \frac{(M2-M1)}{M1} \quad (1)$$

Onde, WA corresponde a porcentagem de absorção de água, M1 o peso da amostra seca e M2 o peso depois da imersão em água.

Os ensaios de colorimetria foram realizados utilizando o equipamento SPECTRO-GUIDE, da marca BYK e sistema de coordenadas CIELAB. As cores foram definidas pela luminosidade (L\*), coordenada a\* (conteúdo de vermelho a verde) e coordenada b\* (conteúdo de amarelo a azul).

As análises de variância realizadas nos resultados obtidos foram feitas utilizando um software comercial. ANOVA de fator único e o teste de Tukey foram usados para verificar as diferenças estatísticas entre os grupos com 95 % de confiança.

## Resultados e Discussão

Na Tabela 1 estão representados os resultados referentes às propriedades mecânicas. Nas formulações de 3 e 4 etapas, as fibras de casca de arroz permaneceram menos tempo dentro da câmara de mistura, resultando em fibras menos fragmentadas e mais regulares, com capacidade de suportar maiores tensões de flexão e apresentar maior rigidez. Esse comportamento pode ser confirmado pelo aumento significativo, de quase 80 %, no módulo de flexão, quando se compara as formulações não funcionalizada e de 4 etapas.

**Tabela 1** – Propriedades mecânicas das diferentes formulações analisadas

Ensaio	1 Etapa	3 Etapas	4 Etapas
Módulo de flexão (MPa)	777,8 <sup>a</sup> ± 48,5	1296,6 <sup>b</sup> ± 75,1	1387,5 <sup>b</sup> ± 60,4
Resistência a flexão (MPa)	21,97 <sup>a</sup> ± 0,75	27,13 <sup>b</sup> ± 0,49	30,72 <sup>c</sup> ± 0,99

\*Letras iguais em uma mesma linha indicam que não há diferença significativa com 95 % de confiança segundo o teste de Tukey.

Em relação a resistência a flexão até 5% de deformação, observa-se aumento de 23% para a formulação de 3 etapas, e de quase 40% para a formulação de 4 etapas. Acredita-se que essa diferença no desempenho mecânico se deve a uma melhor adesão do amido termoplástico e da casca de arroz na matriz polimérica, que ocorre devido a um processamento em mais etapas, permitindo uma melhor mistura e homogeneização. As amostras com processamento em 1 etapa apresentam cascas de arroz mais fragmentadas, originando pequenos espaços e induzindo a um aumento da fragilidade.

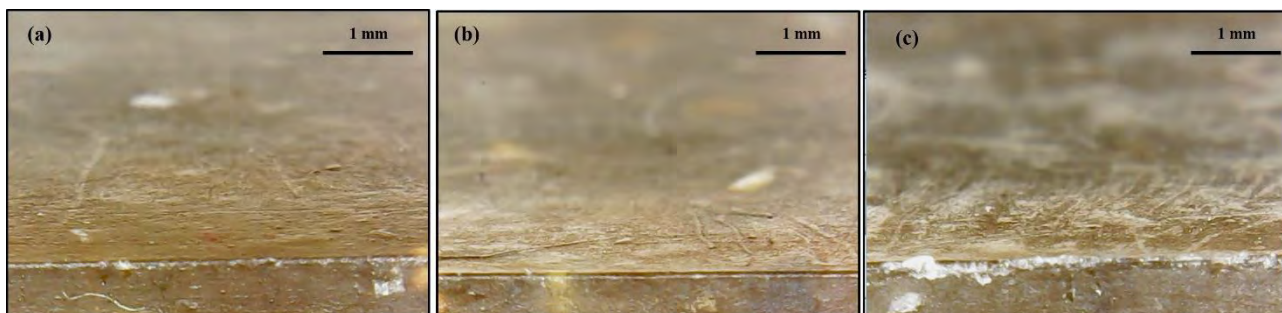
Os resultados para o teste de cor das amostras 4 Etapas, 3 Etapas e não funcionalizado são apresentados na Tabela 2.

**Tabela 2** – Propriedades ópticas das amostras analisadas

AMOSTRAS	L*	a*	b*	Brilho
4 Etapas	29,54 <sup>a</sup> ± 0,63	4,43 <sup>a</sup> ± 0,45	5,58 <sup>a</sup> ± 0,71	3,14 <sup>a</sup> ± 0,79
3 Etapas	30,51 <sup>a,b</sup> ± 1,01	5,82 <sup>b</sup> ± 0,47	8,32 <sup>b</sup> ± 1,06	2,47 <sup>a</sup> ± 0,77
1 Etapa	31,4 <sup>b</sup> ± 1,18	4,79 <sup>a</sup> ± 0,35	7,65 <sup>b</sup> ± 0,88	6,13 <sup>b</sup> ± 1,78

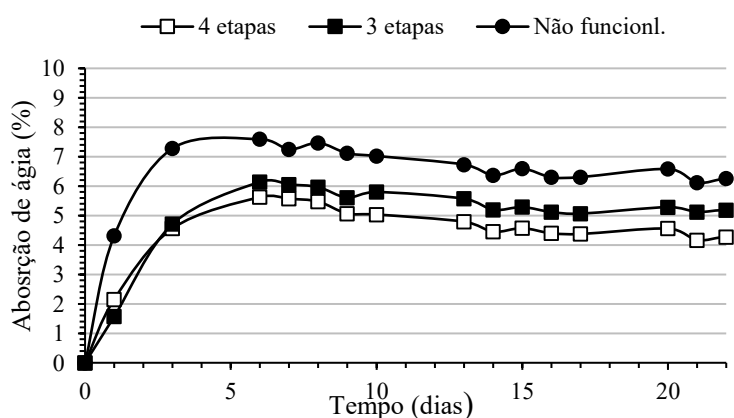
\*Letras iguais em uma mesma linha indicam que não há diferença significativa com 95 % de confiança segundo o teste de Tukey.

Nos parâmetros  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$  as três formulações apresentaram características muito semelhantes as quais assumiram tons mais escuros acinzentados, tons amarelados e avermelhados. O maior contraste encontrado foi no que diz respeito ao brilho, as amostras processadas em 3 e 4 etapas aparecem com menor brilho em relação a amostra não funcionalizada. Provavelmente, isto se deve ao menor tempo de permanência da casca de arroz na câmara de mistura. O tempo de processamento influencia no tamanho das partículas da casca de arroz, portanto na textura superficial, formando superfícies mais lisas e mais brilhosas. O contrário também é válido, com resultados de brilho semelhantes, as amostras de 3 e 4 etapas apresentam superfície mais rugosa, pois a casca não foi exposta a tanto tempo de mistura mantendo assim um tamanho macro e gerando deformações no corpo de prova e diminuindo seu brilho.



**Figura 1** – Imagens da superfície dos corpos de prova injetados. (a) 1 etapa, (b) 3 etapas e (c) 4 etapas

Os dados obtidos no ensaio de absorção de água (Fig.3) iniciam uma discussão sobre a exposição dos grupamentos polares existentes no amido. Observa-se que a amostra não funcionalizada absorveu a maior teor de água quando comparada as outras formulações, e que este comportamento se deu desde o início da análise, como pode-se notar pela maior inclinação da curva nos primeiros 5 dias de ensaio. Ao usar apenas uma etapa de processamento a compatibilidade do PP/TPS/C14 é comprometida, pois a grande quantidade de materiais inseridos concomitantemente compromete o sistema de interação, promovendo grupamentos polares disponíveis favorecendo a higroscopicidade das amostras não funcionalizadas. Ao processar em mais de uma etapa (3 e 4) não há materiais adjacentes dispondo-se assim de uma boa interação PP/C14/TPS, A permanência por tempo estendido na câmara de mistura causa cisalhamento da casca de arroz e amplia a superfície de contato fazendo com que a amostra de 3 etapas absorva mais água do que a amostra em 4 etapas.



**Figura 2** – Absorção de água das amostras em função do tempo de imersão

## Conclusão

Diferentes formas de processamento foram testadas diferindo quanto a sequência de inserção dos componentes e o tempo de processamento na câmara de mistura. A formulação composta por 4 etapas (um componente de cada vez e com tempos de mistura distintos) apresentou o maior módulo e resistência à flexão e, apresentou menor absorção de água. Assim, comprovou-se que funcionalização prévia do ácido mirístico ao polipropileno e a incorporação fracionado dos componentes mostrou-se eficiente quando utilizada em compósitos de polipropileno, amido termoplástico e casca de arroz.

## Agradecimentos

Os autores agradecem à UFRGS, ao LAPOL, a FAPERGS, ao SIBRATEC, e a CAPES pelo apoio financeiro.

## Referências Bibliográficas

- [1] M. Kaseem, K. Hamad, and F. Deri, “Thermoplastic starch blends: A review of recent works,” *Polym. Sci. Ser. A*, vol. 54, no. 2, pp. 165–176, Feb. 2012.
- [2] F. Inceoglu and Y. Z. Menciloglu, “Transparent low-density polyethylene/starch nanocomposite films,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 129, no. 4, pp. 1907–1914, 2013.
- [3] M. Poletto, A. J. Zattera, and R. M. C. Santana, “Effect of natural oils on the thermal stability and degradation kinetics of recycled polypropylene wood flour composites,” *Polym. Compos.*, vol. 35, no. 10, pp. 1935–1942, Oct. 2014.
- [4] A. B. Martins and R. M. C. Santana, “Effect of carboxylic acids as compatibilizer agent on mechanical properties of thermoplastic starch and polypropylene blends,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 135, pp. 79–85, 2016.
- [5] M.-A. Berthet, H. Angellier-Coussy, V. Guillard, and N. Gontard, “Vegetal fiber-based biocomposites: Which stakes for food packaging applications?,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 133, no. 2, p. n/a-n/a, Jan. 2016.
- [6] L. Martino, M.-A. Berthet, H. Angellier-Coussy, and N. Gontard, “Understanding external plasticization of melt extruded PHBV-wheat straw fibers biodegradable composites for food packaging,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 132, no. 10, p. n/a-n/a, Mar. 2015.
- [7] O. Faruk, A. K. Bledzki, H. Fink, and M. Sain, “Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 37, no. 11, pp. 1552–1596, Nov. 2012.
- [8] V. P. Della, I. Kühn, and D. Hotza, “Caracterização de cinza de casca de arroz para uso como matéria-prima na fabricação de refratários de sílica,” *Quim. Nova*, vol. 24, no. 6, pp. 778–782, 2001.