

UTILIZAÇÃO DE CELULOSE E NANOARGILA COMO AGENTES DE REFORÇO EM POLIPROPILENO

FERMINO, D. M.¹; OLIANI, W. L.²; PARRA, D. F.² VALENZUELA-DÍAZ, F. R.¹

¹Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica, USP, Av. Prof. Mello Moraes, 2463, Cidade Universitária, São Paulo, SP 05508-030
dmfermino@usp.com.br

²Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN/CNEN-SP, Av. Professor Lineu Prestes, 2252, Cidade Universitária, São Paulo, SP, 05508-000

RESUMO

Este trabalho aborda o estudo das propriedades mecânicas e morfologias dos nanocompósitos híbridos de polipropileno com nanoargila esmectita brasileira do Estado da Paraíba (PB), nas concentrações de 1, 2 e 5 % em massa com adição de 1 e 2 % de celulose proveniente de papel descartado. Utilizou-se também o agente compatibilizante de polipropileno enxertado (PP-g-AM) na concentração de 3% em massa, através da técnica de intercalação do fundido com a utilização de uma extrusora com dupla rosca. Os corpos de prova “gravatinhas” foram confeccionados em uma injetora. O comportamento mecânico foi avaliado pelos ensaios de tração, flexão e impacto. Além disso, a argila e celulose foram caracterizadas por difração de raios X (DRX), fluorescência de raios X (FRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Com a adição de celulose no polipropileno obteve-se um aumento de 8 % na resistência a tração e 21 % na resistência ao impacto. Pelo MEV foi possível observar alguns aglomerados de celulose no nanocompósito híbrido.

Palavras chaves: Nanocompósitos, Polipropileno, Nanoargila e Celulose.

INTRODUÇÃO

Há um interesse crescente na preservação do meio ambiente e sustentabilidade dos recursos. Deste modo, a utilização de fibras naturais está recebendo uma renovada atenção como uma alternativa as fibras inorgânicas na tecnologia de materiais. Essa atenção especial tem sido dada as fibras de celulose, que são a fonte de biomassa mais abundante na Terra ⁽¹⁾.

A utilização de fibras naturais de celulose em compósitos tem atraído à atenção de pesquisadores e empresas devido à consequência da exploração dos recursos não renováveis e ao gerenciamento de resíduos agroindustriais que conduzem a melhores equilíbrios ambientais e ecológicos. Portanto, as fibras naturais de celulose são uma alternativa para aplicações de materiais de baixo custo para várias aplicações industriais ⁽²⁾.

As fibras naturais empregadas como reforço em compósitos poliméricos possuem várias aplicações, como o uso em indústrias de móveis, embalagens, construção civil e automobilística. O principal componente de fibra natural é a celulose, que contém um grande número de grupos hidroxilas polares que levam a uma propriedade extremamente hidrofílica desta fibra e uma fraca interface entre a fibra natural e a matriz polimérica. Em comparação com as fibras sintéticas, as vantagens de utilizar as fibras naturais em compósitos são: a sua baixa densidade, menor custo, capacidade de renovação, biodegradabilidade, e ambientalmente amigável ⁽³⁻⁴⁾.

O objetivo deste trabalho é a obtenção de um nanocompósito de polipropileno com o uso de uma argila brasileira e celulose de papel sulfite descartado utilizados como agentes de reforço em polipropileno.

MATERIAIS E METÓDOS

A resina polimérica utilizada neste trabalho foi o polipropileno H606 da empresa Braskem, com índice de fluidez de 2,1 dg.min⁻¹.

A argila bentonita Brasileira “chocolate” do Estado da Paraíba, organofilizada industrialmente (sal quaternário de amônio de hexadeciltrimetilamônio) foi utilizada nesse trabalho. Foram misturados, manualmente, a argila bentonita “chocolate” com o Irganox B215 FF da empresa Ciba e polipropileno graftizado (PP-g-MA) da empresa Reimax Polímeros. Este último na concentração de 3 % para todas as amostras do nanocompósito, para melhorar a adesão da argila e da celulose com a matriz polimérica. O nanocompósito de polipropileno foi produzido adicionando-se a mistura de pó de argila e celulose por incorporação ao polímero em processo de extrusão.

Foi utilizada a extrusora dupla rosca contra rotante American Maplan com a faixa de temperatura de 180 °C a 205 °C, com rotação de 800 rpm, para a melhor

homogeneidade do nanocompósito. O material foi resfriado em uma banheira de água (temperatura ambiente) e em seguida foi enviado ao granulador para transformar em peletes. Após este processo, o nanocompósito foi colocado em uma estufa a 60 °C por 48 h, para a secagem completa do material, para serem confeccionados os corpos de prova por processo de injeção.

A injetora marca Battenfeld TM 750/210 foi utilizada na confecção dos corpos de prova para o ensaio de tração, flexão e impacto. A temperatura de injeção do nanocompósito foi de 190 °C e a temperatura do molde foi de 60 °C, para não promover tensões no nanocompósito. Os corpos de prova foram confeccionados conforme norma ASTM D638 tipo 1 para tração ⁽⁵⁾, norma ASTM D790-10 para o ensaio de Flexão ⁽⁶⁾ e norma ASTM D256-10 para o ensaio de impacto ⁽⁷⁾.

A identificação dos nanocompósitos está apresentada na Tab. 1.

Tabela 1 – Identificação dos nanocompósitos

Amostra	Identificação
PP	Polipropileno puro
PP AM	Polipropileno com PP-g-MA
PPA 1%	Polipropileno com 1 % em massa de argila
PPC 1%	Polipropileno com 1 % em massa de papel descartado
PPA 2%	Polipropileno com 2 % em massa de argila
PPC 2%	Polipropileno com 2 % em massa de papel descartado
PPA 5%	Polipropileno com 5 % em massa de argila
PPA + PPC 1%	Polipropileno com 1 % em massa de argila e 1% em massa de papel descartado
PPA + PPC 2%	Polipropileno com 2 % em massa de argila e 2% em massa de papel descartado

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nas Fig. 1 e 2 são apresentadas as curvas de difração de raios X dos nanocompósitos híbridos com argila e celulose. Na Tab. 2 são apresentados os valores de espaçamento basal obtidos para a argila obtida industrialmente, e dos nanocompósitos.

Pelos resultados observados, os picos da argila nos nanocompósitos sofreram uma redução no aumento dos valores das distâncias interplanares e também na intensidade dos picos, pois estes praticamente desapareceram. Essa redução do pico principal da argila pura em relação aos nanocompósitos indica uma desorganização das lamelas da argila, indicando uma provável formação de nanocompósitos de estruturas intercaladas e parcialmente esfoliadas.

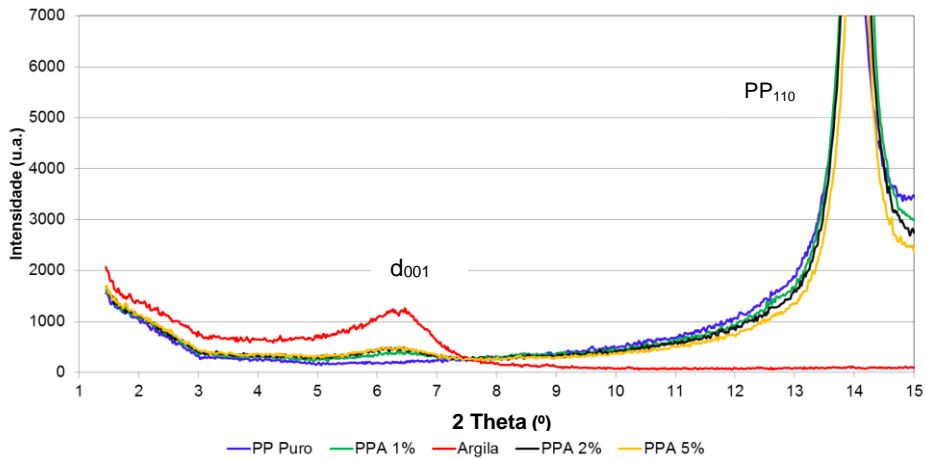


Figura 1 – Curvas de DRX dos nanocompósitos com argila

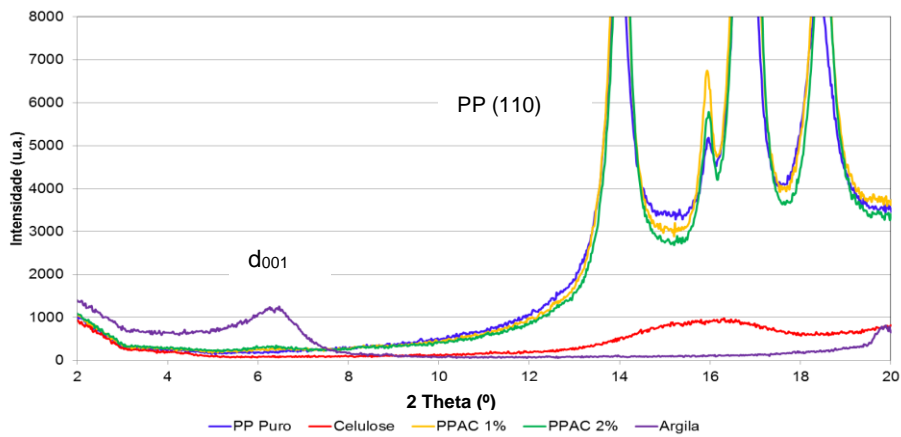


Figura 2 – Curvas de DRX dos nanocompósitos híbridos

Tabela 2 - Valores de espaçamento basal (d_{001}) da argila obtidos a partir das curvas de DRX dos nanocompósitos

Amostras	d_{001} (Å)
Argila	13,70
PPA 1 %	13,87
PPA 2 %	14,28
PPA 5 %	14,11
PPAC 1%	13,44
PPAC 2%	13,91

Pelos resultados de DRX há evidências de obtenção de nanocompósitos de argila/polímero intercalados ou parcialmente esfoliados, devido ao aumento da distância interplanar d_{001} .

Na Tab. 3 são apresentadas as composições químicas da argila e da celulose retirada de papel descartado.

Tabela 3 – Valores de composição química da argila e cinza da celulose

Componentes	Porcentagem (%)	Componentes	Porcentagem (%)
Argila		Celulose	
SiO₂	50,80	CaO	91,40
Al₂O₃	12,50	Fe₂O₃	4,50
Fe₂O₃	7,20	SiO₂	1,38
Na₂O	2,46	MgO	0,72
MgO	2,38	SO₃	0,58
CaO	0,95	SrO	0,49
TiO₂	0,66	Al₂O₃	0,31
K₂O	0,30	Na₂O	0,27
MnO	<0,10	Cl	0,19
P₂O₅	<0,10	ZnO	0,07
Perda ao fogo (PF)	24,10	P₂O₅	0,07
-	-	K₂O	0,02

Pelos resultados observados na Tab.3, os teores de óxidos mais elevados foram de SiO₂ e Al₂O₃ com o total de 63,3 % em massa da argila, sendo possivelmente de origem dos argilominerais e da sílica livre presente na bentonita.

Pelos resultados observados na cinza de celulose (Tab.3), o teor de óxido mais elevado foi de CaO com 91 % em massa de celulose que é usado como carga e um dos elementos de branqueamento da polpa de papel.

Na Tab. 4 são apresentados os resultados dos ensaios de tração e flexão dos nanocompósitos de argila e da celulose retirada de papel descartado.

No ensaio de tração, o nanocompósito PPA 5 % e o compósito de celulose, PPC 2 % apresentaram os melhores resultados de resistência à tensão máxima, 11 % e 8 %, respectivamente, em relação ao PP puro. No alongamento, o PPAM apresentou o maior alongamento, 148 % em relação ao PP puro, devido à adição de anidrido maleico. No módulo de Young, o nanocompósito PPA 5 % e o híbrido PPAC 2 % apresentaram os maiores aumentos nesse quesito, 3 % e 2 %, respectivamente, em relação ao PP puro.

No ensaio de flexão, o nanocompósito PPA 5 % e o nanocompósito híbrido PPAC 2 % apresentaram os melhores resultados de resistência à carga máxima, ambos de 12 % em relação ao PP puro. No módulo de flexão o PPA 5 % apresentou o maior aumento, 15 % em relação ao PP puro.

Tabela 4 – Valores dos ensaios de tração e flexão para os nanocompósitos

Amostras	Resistência à tração			Resistência à Flexão	
	Tensão máxima (MPa)	Alongamento na ruptura (%)	Módulo de Young (MPa)	Carga Máxima (MPa)	Módulo de Young (MPa)
PP	33 ± 0,4	233 ± 56,6	1282 ± 23	29 ± 3,5	1614 ± 116
PP AM	33 ± 0,9	578 ± 70,1	1290 ± 11,9	29 ± 2,3	1680 ± 68
PPA 1%	35 ± 0,2	126 ± 18,3	1300 ± 14,1	31 ± 1,5	1708 ± 188
PPC 1%	35 ± 0,1	67 ± 17,1	1305 ± 4,5	30 ± 3,1	1696 ± 113
PPA 2%	36 ± 0,1	108 ± 33,8	1307 ± 10,0	32 ± 1,2	1828 ± 63
PPC 2%	36 ± 0,4	68 ± 10,2	1310 ± 11,7	32 ± 1,2	1548 ± 63
PPA 5%	37 ± 0,2	74 ± 10,8	1321 ± 4,6	33 ± 2,0	1900 ± 163
PPA + PPC 1%	35 ± 0,2	64 ± 9,8	1309 ± 3,2	32 ± 1,9	1700 ± 94
PPA + PPC 2%	34 ± 0,2	63 ± 6,9	1313 ± 9,1	33 ± 3,1	1748 ± 171

Na Tab. 5 são apresentados os resultados do ensaio de impacto para os nanocompósitos com nanoargila e celulose.

Tabela 5 – Valores de resistência ao impacto dos nanocompósitos com argila e celulose

Amostras	Impacto IZOD (Jm ⁻¹)
PP	38 ± 0,1
PP AM	39 ± 0,2
PPA 1%	61 ± 0,2
PPC 1%	41 ± 0,1
PPA 2%	62 ± 0,2
PPC 2%	48 ± 0,3
PPA 5%	36 ± 0,2
PPA + PPC 1%	40 ± 0,2
PPA + PPC 2%	44 ± 0,1

O nanocompósito PPA 5 %, o compósito de celulose PPC 2 % e o nanocompósito híbrido PPAC 2 %, apresentaram aumento de 63 %, 14 % e 21 %, respectivamente, de resistência ao impacto, em relação ao PP puro.

Nas Fig. 3 e 4 são apresentadas duas micrografias de MEV com o nanocompósito de PPA e o nanocompósito híbrido PPAC. Pelo MEV foi observar a boa dispersão das nanoargilas e aglomeração de celulose.

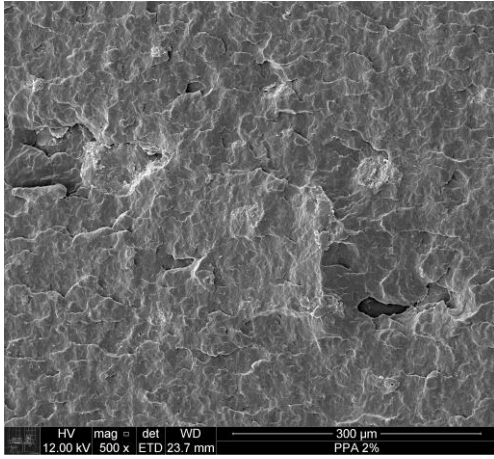


Figura 3 – MEV da amostra PPA 2%
barra de 300 µm

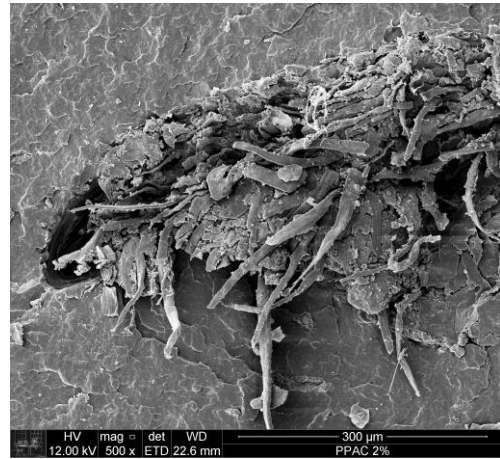


Figura 4 – MEV da amostra PPAC 2%
barra de 300 µm

CONCLUSÕES

Nos ensaios mecânicos o PP reforçado com celulose de papel descartado demonstrou aumento de resistência mecânica em relação ao PP puro, provando que é possível utilizar uma carga de reforço com resíduo de papel. Serão necessários mais estudos (em andamento) para reduzir a aglomeração da celulose no polipropileno, para melhorar as propriedades mecânicas. A celulose de papel descartado é um material promissor para reforço em polímeros.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pelo apoio financeiro e a Empresa Reimax Polímeros pela doação dos materiais.

REFERÊNCIAS

1. IFUKU, S., YANO, H. Effect of a silane coupling agent on the mechanical properties of a microfibrillated cellulose composite. **International Journal of Biological Macromolecules**, v.74, p. 428-432, 2015.
2. PAPPUA, A., PATIL, V., JAIN, S., MAHINDRAKAR, A., HAQUE, R., THAKUR, V. K. Advances in industrial prospective of cellulosic macromolecules enriched banana biofibre resources: A review. **International Journal of Biological Macromolecules**, v.79, p.449-458, 2015.

3. HE, L., LI, W., CHEN, D., ZHOU, D., LU, G., YUAN, J., Effects of amino silicone oil modification on properties of ramie fiber and ramie fiber/polypropylene composites, **Materials and Design**, v. 77, p.142-148, 2015.
4. KHOSHKAVA, V., GHASEMI, H., KAMAL, M. R., Effect of cellulose nanocrystals (CNC) on isothermal crystallization kinetics of polypropylene. **Thermochimica Acta**, v.608, p. 30-39, 2005.
5. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - *Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics*, 2010 (**ASTM D638 – 10**).
6. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - *Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials*, 2010 (**ASTM D790 – 10**).
7. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - *Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics*, 2010 (**ASTM D256 – 10**).

CELULOSE AND NANOCCLAY UTILIZED REINFORCEMENT AGENTS IN POLYPROPYLENE

ABSTRACT

This work concerns the study of the mechanical properties and morphological of polypropylene hybrid nanocomposites with Brazilian smectite nanoclay the state of Paraíba (PB), at concentrations of 1, 2 and 5 % by weight nanoclay with the addition of 1 and 2 % by weight cellulose from discarded bond paper. Polypropylene with 3 % by weight polypropylene graft compatibilizer (PP-g-AM) was mixed of nanoclay/cellulose using a twin-screw extruder. The specimens were prepared by the injection process. The mechanical behavior was evaluated by strength, flexural strength and IZOD impact. In addition, clay and cellulose were characterized by X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence (XRF) and scanning electron microscopy (SEM). With addition of cellulose in the polypropylene increased 8 % in strength and 21 % in IZOD impact test. By SEM was observed cellulose agglomeration in hybrid nanocomposites.

Keywords: Nanocomposites, Polypropylene, Nanoclay e Cellulose.