

Avaliação do uso de agente compatibilizante em compósitos poliméricos

Evaluation of use coupling agent in polymeric composites

Helington Neves de Oliveira¹
Daniella Regina Mulinari²

Artigo
Original

Original
Paper

Palavras-chave

Compósitos
PEAD
Fibra da palmeira
Propriedades
Mecânicas

Resumo

A madeira plástica tem sido muito utilizada para substituir a madeira convencional, devido à ausência de manutenção e ao custo comparável à madeira convencional. Além disso, as placas são resistentes à água, não soltam farpas, não são suscetíveis a cupins e não mofam. A madeira plástica é geralmente feita com 100% de plástico, podendo ser composta também por até 30% de fibras naturais recicladas. O objetivo deste projeto foi avaliar o uso do agente compatibilizante em compósitos poliméricos reforçados com fibras da palmeira real australiana. O polietileno de alta densidade (PEAD) foi utilizado como matriz termoplástica devido ao baixo custo e sua temperatura de processamento menor que a temperatura de degradação da fibra. Devido à falta de compatibilização química das fibras com a matriz, as fibras foram mercerizadas e foi utilizado PE-g-MAH como agente compatibilizante. As fibras “*in natura*” e mercerizadas foram caracterizadas pelas técnicas de Difração de Raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Após a caracterização as fibras mercerizadas foram misturadas com o PEAD, nas proporções de 5% (m/m). As misturas foram realizadas em um misturador termocinético e, em seguida, foram injetadas para a confecção de corpos de prova de tração. Posteriormente, foram avaliadas as propriedades mecânicas dos compósitos. O tratamento químico proporcionou a redução de alguns componentes amorfos das fibras, causando alterações na superfície das mesmas. A adição das fibras tratadas quimicamente à matriz de PEAD proporcionou aumento nos módulos elásticos em tração dos compósitos. No entanto, o uso do agente compatibilizante proporcionou resultado superior aos demais compósitos.

¹ Mestre em Materiais

² Docente do Centro Universitário de Volta Redonda/UniFOA

Abstract

The plastic timber has been used to replace conventional wood because they don't demand maintenance and costs the same price or a little more compared to conventional wood. Furthermore, the boards are water resistant, don't release splinters and aren't susceptible to termites and mold. The plastic timber is generally made with 100% plastic, but may also be composed of up to 30% recycled natural fibers. Therefore, the aim of this project was to evaluate the use of coupling agent in polymer composites reinforced with palm fibers. High density polyethylene was used as the thermoplastic matrix, considering its low cost and processing temperature which is below the fiber degradation temperature. Due to lack of chemical compatibility between fiber and matrix, the fibers were mercerized and it was used PE-g-MAH as coupling agent. The untreated and mercerized fibers were characterized by X ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). After characterization, the mercerized fibers were mixed with HDPE, in ratios of 5% (w/w). The mixture was performed in a thermokinetic mixer and samples prepared by injection molding. The composites were characterized by tensile testing. Results showed that the chemical treatments adopted reduced the amount of some amorphous components of the fibers, causing changes in the fibers' surface. The addition of chemically treated fibers in the HDPE matrix increased the elastic modulus in tension. However, the use of the coupling agent showed results superior to other composites.

Keywords

Composites

HDPE

Palm fibers

Mechanical Properties

1. Introdução

Atualmente o uso de materiais provenientes de fontes renováveis tem sido extensamente estudado, devido às vantagens que os mesmos oferecem quando comparado aos materiais sintéticos (ARRAKHIZ, *et al.*, 2013; NUTHONG *et al.*, 2013; RAMESH *et al.*, 2013). Desse modo, as empresas passaram a investir na busca de novas técnicas e tecnologias para atividades e a considerar também a variável ambiental em suas estratégias de produção.

Dessa tomada de consciência ambiental, a empresa Biosolv têm sido parceira do grupo no qual a pesquisadora Daniella Mulinari tem desenvolvido compósitos, devido ao interesse em inserir fibras naturais em matrizes poliméricas, o que terá impacto do ponto de vista da redução da dependência de materiais provenientes de fontes não renováveis.

Um fator importante que favorece o emprego de fibras naturais como insumo renovável é a crescente perspectiva de economia de energia por meio da redução de pesos dos componentes, bem como aspectos ligados à recuperação das matérias-primas e ao reaproveitamento dos materiais no final do ciclo de vida do produto (LUZ, 2008). Além disso, os resíduos agroindustriais são gerados em grande quantidade, como por exemplo, a fibra da palmeira real australiana, a qual é um

subproduto da indústria do palmito é muito interessante. Para cada palmeira retirada, cerca de 400g de palmito comercial é extraído e o resíduo gerado, que constitui 80-90% do peso total da palma, constitui-se principalmente de folhas e bainhas das folhas, conforme evidenciado na Figura 1 (RIBEIRO, 1996).

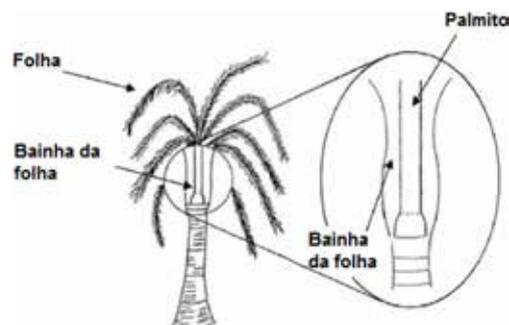


Figura 1. Esquema modificado dos resíduos a partir da fibra da palmeira (SIMAS *et al.*, 2010).

A obtenção de materiais compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais exige, no entanto, condições específicas quanto ao processamento, pois as fibras naturais apresentam estrutura essencialmente hidrofílica, incompatível com matrizes termoplásticas hidrofóbicas, podendo haver a formação de aglomerados de fibras (LUZ, 2008). Para que o reforço e a matriz atuem conjuntamente em uma determinada aplicação, o contato interfacial deve ser adequado. Muitos trabalhos indicam a modificação superficial

das fibras *in natura* para aumentar a energia superficial, antes de ser incorporada como reforço em matrizes poliméricas visando melhorar à compatibilidade entre fibra e matriz (MULINARI *et al.*, 2010; SHANMUGAM & THIRUCHITRAMBALAM, 2013).

Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi avaliar o uso do agente compatibilizante PE-g-MAH na obtenção dos compósitos e compara-lo aos compósitos obtidos com fibras mercerizadas.

2. Experimental

2.1. Materiais

Para a confecção do compósito foram utilizadas fibras provenientes da palmeira real australiana e polietileno de alta densidade. A fibra da palmeira real australiana utilizada no projeto foi gentilmente fornecida pela Biosolvit, localizada em Barra Mansa – RJ. Primeiramente as fibras foram cortadas, secas em estufa a 60°C até peso constante, em seguida foram peneiradas em uma peneira de 10, 20 e 40 mesh. O procedimento realizado para o tratamento da fibra foi a imersão das fibras em uma solução de NaOH à 10% m/v durante 1 hora e em temperatura ambiente, após esse tempo, as fibras foram lavadas exaustivamente com água destilada até atingir o pH da água destilada e secas em estufa a 80°C.

2.2. Análise da Modificação das Fibras

As fibras provenientes da palmeira real australiana *in natura* e modificadas foram caracterizadas pelas técnicas de Difractometria de Raios X (DRX) e Microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os difratogramas de Raios X das fibras da palmeira real australiana *in natura* e modificadas foram obtidos para determinar o tipo de estrutura física, ou seja, os parâmetros de redes e os espaçamentos interplanares da rede cristalina do material, permitindo identificá-lo mediante comparação com estruturas cristalinas já conhecidas, determinando se o material é amorfo ou cristalino.

Os difratogramas foram obtidos em um difratômetro de Raios X da marca Shimadzu modelo XDR-6000, com fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$, voltagem de 40 kV, corrente de 40 mA, varredura 0,05 (2 θ / 5s) para valores de 2 θ entre 10 e 70°.

Com os resultados obtidos no difratômetro foi possível calcular os índices de cristalinidade das fibras por meio da Equação (2.1) definida pelo método empírico de Segal *et al.* (1959), que fornece um valor aproximado:

$$I_c = \frac{I_{(002)} - I_{(am)}}{I_{(002)}} \times 100 \quad (2.1)$$

na qual:

I_c → Índice de cristalinidade em porcentagem;

$I_{(002)}$ → Pico de intensidade de difração que representa o material cristalino perto de 2 θ = 22°;

$I_{(am)}$ → Pico de intensidade da difração que representa o material amorfo perto de 2 θ = 16°.

As micrografias foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM5310, operando de 15 a 20 kV, usando elétrons secundários, a fim de obter informações quanto à morfologia das fibras. As amostras foram fixadas em um suporte com auxílio de uma fita de carbono autocolante dupla face e submetidas ao recobrimento metálico com ouro.

2.3. Obtenção dos Compósitos

Os compósitos (5% em massa de reforço) foram obtidos em um homogeneizador para plásticos (Dryser). Inicialmente o reforço e a matriz foram secos em estufas a 50°C por cerca de 2 h. Após mistura entre reforço e matriz no homogeneizador “Dryser”, o material foi moído em moinho granulador e novamente seco em estufa a 50°C por 2h.

Os compósitos moídos foram injetados em molde contendo cavidades com dimensões específicas para ensaios mecânicos, utilizando uma Injetora Jasot 300/130. Os compósitos foram obtidos com diferentes proporções de fibras como relacionados na Tabela 1.

Tabela 1. Descrição dos compósitos utilizando agente compatibilizante

Amostra	Quantidade de PEAD (% m/m)	Quantidade de reforço (% m/m)	Quantidade de PE-g-MAH (% m/m)
CP5%	95	5	--
CPT5%	95	5	--
CPC5%	90	5	5

CP (compósitos reforçados com fibras da palmeira *in natura*); CPT (compósitos reforçados com fibras da palmeira tratadas); e CPC (compósitos reforçados com fibras e agente compatibilizante)

2.4. Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas foram avaliadas por meio de ensaios mecânicos de tração. Os ensaios de tração foram realizados em um equipamento da marca EMIC. Para os ensaios de tração os cdp's apresentaram dimensões de acordo com a norma ASTM D 638. As propriedades mecânicas de resistência à tração, alongamento e módulo de elasticidade em tração foram avaliadas.

3. Resultados

3.1. Análise das Fibras Modificadas

A modificação química das fibras da palmeira real australiana foi realizada a fim de diminuir a hidrofobicidade das fibras para melhorar a adesão entre fibra/matriz. Então, para avaliar o efeito da mercerização foram utilizadas as técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difratometria de Raios X (DRX).

As micrografias das fibras da palmeira real australiana *in natura* evidenciam fragmentos achatados e cilíndricos dispostos de forma ordenada, os quais apresentam uma superfície lisa e homogênea (Figura 2) devido à presença dos extrativos, assemelhando-se a uma cera, que ainda estão presentes nas fibras, além dos constituintes amorfos como a lignina e a hemicelulose.

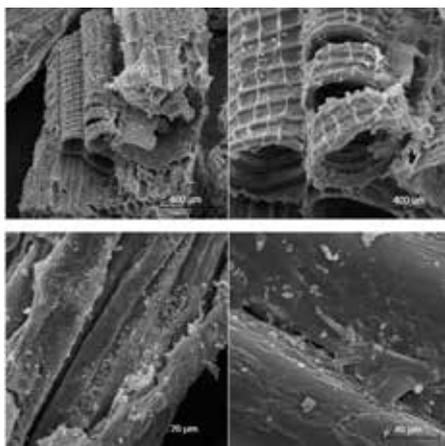


Figura 2. MEV das fibras *in natura*

Após o tratamento observou-se o aparecimento da superfície rugosa, devido à modificação com NaOH que promoveu uma desagregação das fibras em microfibrilas, que visualmente torna as fibrilas mais expostas promovendo o processo de fibrilação. Na micrografia da Figura 3 foi possível observar também a presença de "pits", que são pequenos orifícios distribuídos ao longo das fibras naturais. As fibras tratadas também apresentaram a superfície de fibras mais internas, com a presença de vasos de xilemas, que tornam a fibra mais rugosa. Desta forma, as micrografias da Figura 3 mostra a presença de orifícios na superfície rugosa da fibra indicando que poderá ocorrer um aumento da área superficial efetiva para o contato com a matriz polimérica evidenciando que o tratamento realizado na superfície das mesmas foi eficaz.

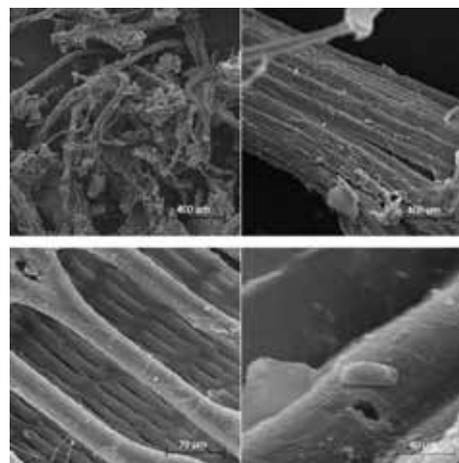


Figura 3. MEV das fibras mercerizadas

Os difratogramas de Raios X das fibras da palmeira real australiana apresentaram um comportamento semelhante e mostraram características de materiais semicristalinos, com picos intensos e bem definidos, os quais correspondem aos planos cristalográficos (101) e (002), como evidenciado na Figura 4. O pico em $2\theta = 16^\circ$ corresponde ao plano cristalográfico (101) e os picos em $2\theta = 22^\circ$ correspondem ao plano (002), respectivamente (GUIMARÃES et al., 2010).

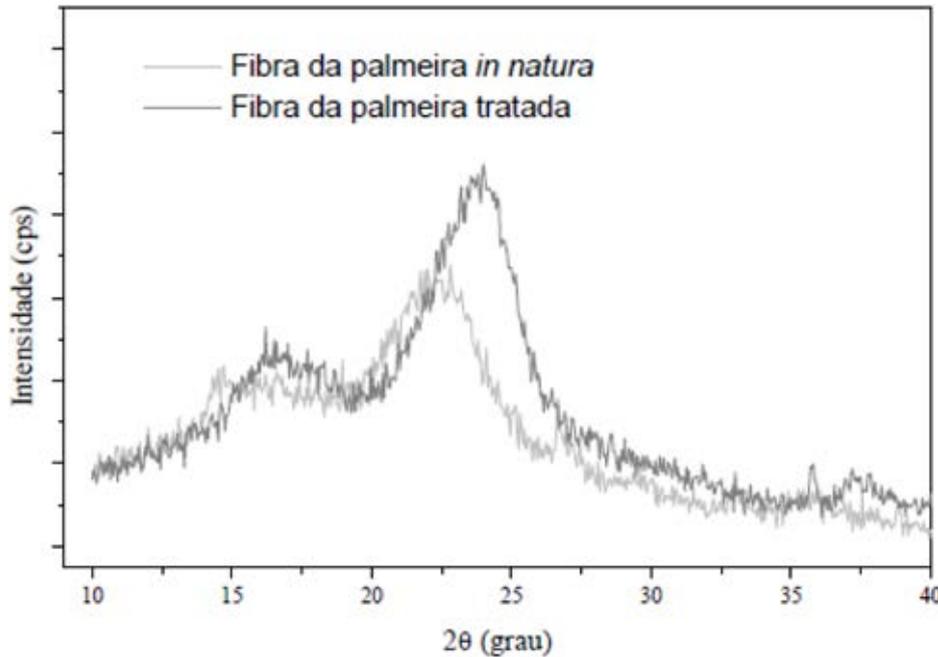


Figura 4. Difratogramas de Raios X das fibras da palmeira real australiana.

Analisando a Figura 4 observou-se que as intensidades dos picos das fibras *in natura* e tratadas são semelhantes. No entanto, empregando-se o método de Segal *et al.*, (1959) foi observada uma diferença no índice de cristalinidade das fibras (Tabela 2).

Tabela 2. Índice de cristalinidade das fibras da palmeira real australiana.

Material	I(am)	I(002)	Ic(%)
Fibra in natura	526	870	39,5
Fibra tratada	581	1092	46,8

O índice de cristalinidade das fibras aumentou após a modificação, causando um aumento de 20%, respectivamente. Desta forma, pode-se afirmar que o tratamento proporcionou maior desfibrilação, a qual poderá causar uma melhor interação entre fibra/matriz na preparação de um compósito. Este fato ocorreu, pois a após a remoção do material amorfo houve um melhor empacotamento das microfibrilas de celulose, aumentando o teor de cristalinidade da amostra, o que se reflete no aumento de intensidade e estreitamento dos picos 101 e 002.

3.2. Influência do Uso de Agente Compatibilizante nas Propriedades Mecânicas dos Compósitos

O uso do PE-g-MAH como agente compatibilizante nos compósitos de PEAD reforçados com fibras da palmeira evidenciaram um aumento nas propriedades mecânicas dos compósitos quando comparados aos compósitos processados sem o uso do agente compatibilizante e com fibras tratadas.

A Tabela 3 mostra os valores do limite de resistência à tração e seus respectivos alongamento e módulo.

Tabela 3. Valores do limite de resistência à tração dos compósitos compatibilizados

Amostras	Propriedades		
	Alongamento no limite de resistência à tração (%)	Limite de resistência à tração (Mpa)	Módulo de Elasticidade (Mpa)
CP5%	8,1 ± 0,6	15,8 ± 1,7	733,7 ± 65,2
CPT5%	7,4 ± 0,2	18,2 ± 0,7	942,5 ± 98,6
CPC5%	6,2 ± 0,5	21,3 ± 0,3	1359,4 ± 66,3

CP (compósitos reforçados com fibras da palmeira *in natura*); CPT (compósitos reforçados com fibras tratadas); CPC (compósitos reforçados com fibras e agente compatibilizante)

Analisando-se os compósitos compatibilizados com PE-g-MAH notou-se ganhos significativos na rigidez quando comparados aos compósitos sem o uso do agente compatibilizante. Isto ocorreu, pois o compatibilizante em contato com a superfície do reforço interagiu fortemente com as fibras por meio das ligações covalentes ou ligações de hidrogênio causando uma melhor interação entre fibra e matriz (Xie *et al.*, 2010).

Mulinari (2009) observou comportamento semelhante ao estudar compósitos de PEAD reforçados com fibras de celulose provenientes do bagaço de cana-de-açúcar.

4. Conclusões

Com a análise dos resultados obtidos neste trabalho foi possível avaliar o efeito dos tratamentos químicos de mercerização e o uso do agente compatibilizante, assim como sobre as

propriedades dos compósitos de PEAD reforçados com fibras da palmeira real australiana.

Quanto à caracterização das fibras foi possível chegar às seguintes conclusões:

- o tratamento químico provocou alteração na cristalinidade e na morfologia, removendo impurezas e constituintes amorfos como lignina e hemicelulose;

Quanto à caracterização e obtenção dos compósitos as principais conclusões foram:

- o uso da moldagem por injeção foi interessante, pois tornou o processo rápido e reprodutível fazendo com que seja perfeitamente viável o uso deste material em escala industrial;
- a adição do agente compatibilizante (PE-g-MAH) no compósito aumentou a rigidez e a resistência à tração quando comparado aos compósitos reforçados com fibras da palmeira mercerizadas.

5. Referências Bibliográficas

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 638**: Standard test method for tensile properties of plastics. United States, 2008.

ARRAKHIZ, F. Z.; EL ACHABY, M.; MALHA, M.; BENSALAH, M. O.; FASSI-FEHRI, O.; BOUHFID, R.; BENMOUSSA, K.; QAISS, A. Mechanical and thermal properties of natural fibers reinforced polymer composites: Doum/low density polyethylene. **Materials & Design**, v.43, p. 200-205, 2013.

GUIMARÃES, J. L.; WYPYCH, F.; SAUL, C. K.; RAMOS, L. P.; SATYANARAYANA, K.G. Studies of the processing and characterization of corn starch and its composites with banana and sugarcane fibers from Brazil. **Carbohydrate Polymers**, v.80, p.130–138, 2010.

LUZ, S. M. **Estudo das propriedades mecânicas, interface e morfologia de compósitos de polipropileno reforçados com fibras de bagaço e palha de cana**. 2008. 153f. Tese (Doutorado em Biotecnologia Industrial) – Escola de Engenharia de Lorena, Lorena, São Paulo, 2008.

MULINARI, D. R. **Comportamento térmico, mecânico e morfológico dos compósitos de polietileno de alta densidade reforçados com fibras de celulose do bagaço de cana de açúcar**. 2009, 112 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica). Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, SP.

MULINARI, D. R.; VOORWALD, H. J. C.; CIOFFI, M. O. H.; ROCHA, G. J. M., DA SILVA, M. L. P. Surface modification of sugarcane bagasse cellulose and its effect on mechanical and water absorption properties of sugarcane bagasse cellulose/ HDPE composites. **BioResources**, v.5(2), p.661-671, 2010.

NUTHONG W.; UAWONGSUWAN, P.; PIVSA-ART, W.; HAMADA, H. Impact Property of Flexible Epoxy Treated Natural Fiber Reinforced PLA Composites. **Energy Procedia**, v. 34, p. 839-847, 2013.

RAMESH, M.; PALANIKUMAR, K.; REDDY, K. H. Mechanical property evaluation of sisal–jute–glass fiber reinforced polyester composites. **Composites Part B: Engineering**, v.48, p. 1-9, 2013.

RIBEIRO, J. H. SOS palmito. **Revista Globo Rural**, v.3, p.24-26, 1996.

SEGAL, L.; CREELY, J.; MARTIN JR., A. E; CONRAD, C. M. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. **Textile Research Journal**, v.29, p.786–794, 1959.

SHANMUGAM, D.; THIRUCHITRAMBALAM, M. Static and dynamic mechanical properties of alkali treated unidirectional continuous Palmyra Palm Leaf Stalk Fiber/jute fiber reinforced hybrid polyester composites. **Materials & Design**, v.50, p. 533-542, 2013.

SIMAS, K. N.; VIEIRA, L. N.; PODESTÁ, R.; VIEIRA, M. A.; ROCKENBACH, I. I.; PETKOWICZ, L. O.; MEDEIROS, J. D.; FRANCISCO, A.; AMANTE, E. R.; AMBONI, R. D. M. C. Microstructure, nutrient composition and antioxidant capacity of king palm flour: a new potential source of dietary fibre. **Bioresource and Technology**, v.101, p.5701-5707, 2010.

XIE, Y.; HILL, C. A. S.; XIAO, Z.; MILITZ, H.; MAI, C. Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review. **Composites: Part A**, v. 41, p. 806-819, 2010.