

## EFEITO DA ADIÇÃO DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS COMO COMPATIBILIZANTES NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E MORFOLÓGICAS DE COMPÓSITOS DE PPr REFORÇADO COM PÓ DE MADEIRA

Matheus Poletto<sup>1,2\*</sup>, Ademir J. Zattera<sup>2</sup>, Ruth M. C. Santana<sup>1</sup>

<sup>1\*</sup> Laboratório de Materiais Poliméricos - Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, Porto Alegre - RS  
mpolett1@ucs.br

<sup>2</sup> Universidade de Caxias do Sul - UCS, Caxias do Sul - RS

**Resumo** – Neste trabalho compósitos de polipropileno reciclado (PPr) reforçado com pó de madeira tratado com os ácidos hexanóico, octanóico, decanóico e dodecanóico foram desenvolvidos. As propriedades mecânicas e morfológicas dos compósitos foram avaliadas com o intuito de verificar a utilização destes ácidos orgânicos, oriundos de fontes renováveis, como possíveis agentes compatibilizantes. Os compósitos foram processados em extrusora dupla-rosca co-rotante e após moldados por injeção. A adição de pó de madeira foi de 30% e de compatibilizante foi de 2% em massa, respectivamente. Os resultados mostraram que a adição de ácido octanóico acarretou em um aumento de 28% da resistência a flexão do compósito, quando comparada ao compósito sem agente compatibilizante. O aumento no desempenho mecânico pode ser atribuído à maior interação fibra-matriz provocado pela utilização do ácido octanóico observada na análise morfológica.

**Palavras-chave:** *Compósitos, Pó de madeira, Agente compatibilizante, Óleos naturais, Adesão fibra matriz.*

### Introdução

A utilização de matérias primas provenientes de recursos renováveis vem crescendo rapidamente nos últimos anos em muitas aplicações industriais. Um exemplo são os polímeros reforçados por fibras naturais que atraem a atenção da indústria pelo fato destes materiais apresentarem baixo custo e baixa densidade com propriedades mecânicas que possibilitam seu uso em diversas aplicações [1-3]. A utilização das fibras vegetais é basicamente impulsionada por questões de cunho ambiental. Por outro lado, a maioria dos compósitos desenvolvidos com fibras naturais são produzidos utilizando poliolefinas virgens ou recicladas, tais como o polipropileno e o polietileno [4-5].

As propriedades dos compósitos termoplásticos com fibras naturais dependem de vários fatores, tais como: as características da matriz e do reforço, a composição química das fibras, as interações químicas entre as fibras e o polímero, absorção de umidade e as condições de processamento [3-6]. Um dos maiores desafios neste tipo de compósito trata-se da adesão entre as fibras e a matriz polimérica. O caráter hidrofílico das fibras contrasta com o caráter hidrofóbico da maioria das poliolefinas. Assim, para obter uma melhor compatibilidade e em consequência uma melhora nas propriedades mecânicas, diversos tipos de tratamentos são utilizados. O uso de um agente compatibilizante é a solução mais adotada [2-5]. Para compósitos de (PP) com fibras naturais o polipropileno grafitizado com anidrido maleico (PPgAM) é o compatibilizante mais empregado [7-9]. Entretanto, o PPgAM é constituído por uma poliolefina advinda do petróleo, ou seja, proveniente de um recurso não renovável.

Neste contexto, o presente trabalho tem por objetivo desenvolver compósitos de PPr reforçados com pó de madeira utilizando agentes compatibilizantes provenientes de fontes renováveis como possível alternativa aos compatibilizantes comercialmente empregados, que são produzidos a partir de fontes não renováveis como o petróleo. Desta forma, as propriedades mecânicas e morfológicas dos compósitos de PPr com pó de madeira utilizando quatro diferentes ácidos orgânicos como agentes compatibilizantes foram avaliadas.

### Parte Experimental

#### *Materiais*

Os resíduos de PP oriundos da coleta seletiva foram obtidos da Associação de Recicladores Serrano, do município de Caxias do Sul/Brasil, com MFI igual a  $4,6 \pm 0,2$  g/10min (230°C/2,16kg). Os resíduos de pó de madeira da espécie *Pinus elliottii*, com tamanho de partícula variando entre 53-105  $\mu$ m, foram obtidos da empresa Madarco S.A., Caxias do Sul/Brasil.

Como possíveis agentes compatibilizantes foram utilizados o ácido hexanóico, ácido octanóico, ácido decanóico e o ácido dodecanóico fornecidos pela Vetec Química Fina, Rio de Janeiro/Brasil. A quantidade de cada um destes ácidos carboxílicos adicionada aos compósitos foi de 2% em massa. A Tabela 1 apresenta as formulações de cada uma das misturas desenvolvidas.

**Tabela 1:** Formulações das misturas efetuadas, percentual em massa.

Amostra	PPr (%)	PIE (%)	Compatibilizante (%)
PPr	100	0	0
PPr/PIE	70	30	0
PPr/PIE/C6	68	30	2
PPr/PIE/C8	68	30	2
Pr/PIE/C10	68	30	2
PPr/PIE/C12	68	30	2

#### Preparação dos compósitos

Os resíduos de PP foram lavados com solução de detergente alcalino, moídos e secos em estufa a 80°C por 24 h. O pó de madeira foi previamente seco em estufa a 105°C por 24h. Os óleos naturais foram manualmente misturados ao pó de madeira. Os compósitos foram confeccionados em extrusora dupla-rosca co-rotante MH-COR-20-32. A extrusora possui diâmetro da rosca de 20 mm e razão L/D 32, com degasagem. A extrusão foi realizada com temperaturas entre 170°C e 190°C a 200 rpm. O material extrusado foi seco em estufa a 80°C por 24 h e processado em injetora Himaco LH 150-80 entre 170-180°C com molde aquecido a 50°C.

#### Caracterização

O ensaio de flexão foi realizado conforme a ASTM D790 com velocidade de ensaio de 1,5 mm.min<sup>-1</sup>, respectivamente, em máquina de ensaios universal EMIC DL3000. Os ensaios de impacto IZOD foram realizados em equipamento CEAST Resil 25 em amostras com entalhe utilizando martelo de 1J, conforme ASTM D256. As micrografias dos compósitos foram obtidas utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura marca SHIMADZU modelo Superscan SS-550 operando com tensão de aceleração de 15 kV. A superfície criofaturada da amostra foi recoberta com ouro.

Para a determinação do índice de acidez cerca de 1 g de amostra de cada um dos ácidos carboxílicos foi dissolvida em 50 ml de uma solução de éter etílico/etanol (2:1 v/v) a 40 °C. A amostra foi mantida em agitação durante 30min e após foi adicionado 1 ml de uma solução indicadora de fenolftaleína (1 % alcoólica). A solução foi titulada com uma solução 0,1 mol/l de KOH alcoólico até o aparecimento de uma cor rósea, a qual deve persistir durante 30 s. O índice de acidez é determinado de acordo com a seguinte equação [10]:

$$\text{Índice de Acidez} = (56,1.V.C)/m$$

Onde:  $V$  é o volume da solução de KOH utilizado na titulação,  $C$  é a concentração da solução de KOH e  $m$  é a massa de ácido carboxílico utilizada.

## Resultados e Discussão

Os resultados dos ensaios de flexão e de impacto podem ser observados na Tabela 1. A adição do pó de madeira ocasionou na redução da resistência a flexão da amostra PPr/PIE. Este comportamento está provavelmente associado à fraca adesão entre o pó de madeira e a matriz de PPr [5-6]. Contudo, o módulo de flexão da amostra PPr/PIE foi cerca de 67% superior ao PPr enquanto que a deformação foi reduzida em 33%. As partículas de madeira são mais rígidas que a matriz polimérica e assim sua adição ao PPr causa o aumento da rigidez do compósito [5-6].

**Tabela 2:** Propriedades mecânicas dos materiais desenvolvidos.

Amostra	Res. Flexão (MPa)	Deformação (%)	Módulo de Flexão (MPa)	Res. Impacto (J/m)
PPr	33,0 ± 0,5	7,2 ± 0,2	1158 ± 21	43,7 ± 3,8
PPr/PIE	31,0 ± 0,7	4,8 ± 0,1	1859 ± 11	29,3 ± 1,0
PPr/PIE/C6	37,1 ± 0,2	5,1 ± 0,1	2084 ± 26	30,4 ± 0,3
PPr/PIE/C8	39,8 ± 0,7	4,8 ± 0,1	2244 ± 22	28,2 ± 0,5
Pr/PIE/C10	35,5 ± 0,2	5,6 ± 0,1	1826 ± 40	34,6 ± 0,7
PPr/PIE/C12	34,0 ± 0,3	5,6 ± 0,1	1771 ± 29	35,3 ± 1,0

Por outro lado, a adição dos ácidos carboxílicos acarretou em um aumento da resistência a flexão dos compósitos. A utilização dos ácidos hexanóico e octanóico proporcionou o maior incremento tanto na resistência a flexão como no

módulo de flexão em comparação a amostra sem agente compatibilizante. A adição de C6 e C8 gerou um aumento de aproximadamente 20% e 28% na resistência a flexão em comparação a amostra PPr/PIE. O módulo de flexão também aumentou em aproximadamente 80% e 94%, respectivamente. Assim, a maior adesão entre a fibra e a matriz provocada pela adição de C6 e C8 ocasiona a formação de ligações hidrogênio entre os grupos hidroxila presentes na superfície da madeira e os grupos carbonila ou a hidroxila dos compatibilizantes, além de possíveis entrelaçamentos entre as cadeias do PPr e do ácido carboxílico. Esta maior adesão proporciona a transferência de esforços mecânicos da matriz para as fibras de reforço e desta forma observa-se o aumento da resistência mecânica [6-8].

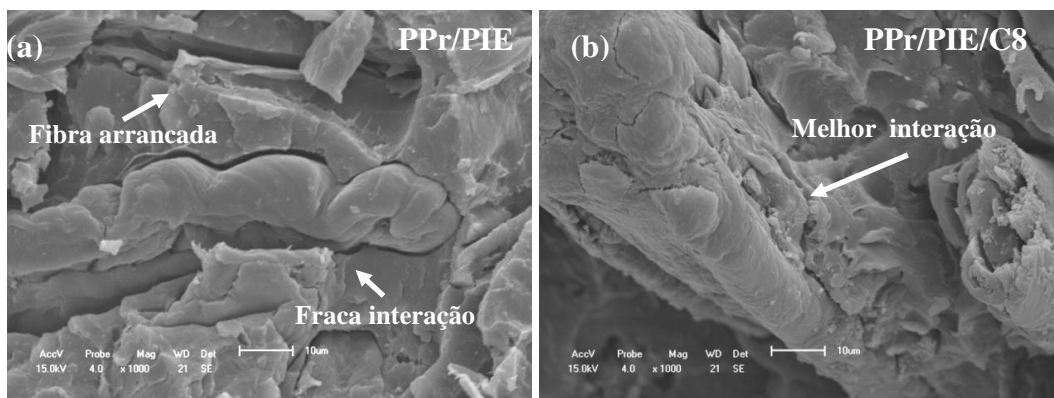
A resistência ao impacto diminui com a adição do pó de madeira. A adição da carga reduz a mobilidade das cadeias do PPr reduzindo assim a habilidade do compósito em absorver energia reduzindo desta forma a resistência ao impacto [11-12]. Os compósitos com ácido hexanóico e ácido octanóico apresentaram a menor resistência ao impacto. A melhora na adesão interfacial aumenta a rigidez do material e assim pode ocasionar fratura frágil no compósito. A utilização do C10 e C12 resultou em compósitos com menor desempenho mecânico tanto no ensaio de flexão quanto no ensaio de impacto quando comparados à utilização de C6 e C8. Provavelmente a menor polaridade destes ácidos carboxílicos pode acarretar em uma menor interação com o pó de madeira e consequentemente reduzir o desempenho mecânico. A Tabela 3 apresenta o índice de acidez bem como as temperaturas de ebulição dos ácidos carboxílicos utilizados.

**Tabela 3:** Índice de acidez e temperatura de ebulição dos ácidos carboxílicos utilizados.

Amostra	Índice de Acidez (mg KOH/g ácido)	Temperatura de Ebulição (°C)
C6	643,6 ± 0,9	203
C8	541,4 ± 1,2	237
C10	431,9 ± 0,3	269
C12	371,6 ± 1,4	299

O índice de acidez decresce com o aumento da cadeia carbônica do ácido carboxílico, indicando uma redução na quantidade de grupos carboxílicos presentes no ácido. Desta forma, quanto menor é o índice de acidez, menor é a quantidade de grupos carboxílicos que podem interagir com as hidroxilas presentes na superfície da madeira. Assim, torna-se menor a possibilidade de formação de ligações hidrogênio o que por sua vez reduz a adesão na interface. Em contrapartida, o aumento da cadeia carbônica dos ácidos carboxílicos parece ter uma menor influência no aumento das propriedades mecânicas do compósito, como pode ser visto na Tabela 2. Por outro lado, o ácido hexanóico possui uma temperatura de ebulição próxima à temperatura de processamento dos compósitos e desta forma parte deste composto pode evaporar durante as etapas de processamento podendo gerar degradação do compósito, o que de certa forma pode explicar a menor resistência a flexão da amostra PPr/PIE/C6 em comparação ao compósito PPr/PIE/C8. Por sua vez, o ácido octanóico que possui uma temperatura de ebulição bem superior à temperatura de processamento, mas com índice de acidez ainda bastante elevado, quando comparado ao C10 e ao C12, e acaba por oferecer o melhor desempenho mecânico ao compósito frente a todos os ácidos testados.

As micrografias dos compósitos sem e com agente compatibilizante estão apresentadas na Figura 2. Na Figura 2(a) para o compósito sem compatibilizante observa-se o vazio deixado pela fibra arrancada no momento da fratura bem como o descolamento da fibra da matriz, o que sugere fraca adesão na interface fibra-matriz [6,11], corroborando o que foi verificado na Tabela 2. Na Figura 2(b) observa-se maior interação entre o PPr e o pó de madeira com a adição do C8 e também verifica-se traços de matriz aderida sobre a fibra de madeira indicando melhor adesão fibra-matriz [1,3,6], o que corrobora o aumento observado na resistência a flexão, já que desta forma o esforço mecânico pode ser transferido da matriz para as fibras de reforço.



**Figura 1:** Micrografias dos compósitos sem (a) e com (b) compatibilizante

## Conclusão

A utilização dos ácidos carboxílicos como agentes compatibilizantes acarretou no aumento da resistência a flexão de todos os compósitos desenvolvidos. A adição de ácido hexanóico e do ácido octanóico resultou na melhor performance mecânica dos compósitos. A análise de MEV comprovou a melhora na adesão fibra/matriz com a adição do ácido octanóico. Os resultados também indicaram que quanto maior o índice de acidez do ácido carboxílico maior é a possibilidade de melhora na adesão fibra matriz. Contudo, se a temperatura de ebulição do ácido carboxílico for próxima à temperatura de processamento parte do ácido pode evaporar durante o processamento e causar a degradação do compósito e conseqüente redução das propriedades mecânicas. Com base nos resultados obtidos, o uso de compatibilizantes oriundos de óleos naturais a princípio aparece como uma alternativa tecnicamente viável que alia ainda mais o conceito de desenvolvimento sustentável a produção de materiais compósitos.

## Agradecimentos

Os autores gentilmente agradecem a Associação de Recicladores Serrano e a empresa Madarpo S.A. pela doação dos resíduos de PP e do pó de madeira e a CAPES pelo apoio financeiro.

## Referências

1. F. Sliwa; N. El Bounia; F. Charrier *Compos. Sci. Technol.* 2012, 72, 1733.
2. M. Poletto; J. Dettenborn; M. Zeni; A.J. Zattera *Waste Manage.* 2011, 31, 779.
3. N. Ayrilmis; A. Kaymakci *Ind. Crops Prod.* 2013, 43, 457.
4. A. Ashori; A. Nourbakhsh *Waste Manage.* 2009, 29, 1291.
5. K.B. Adhikary; S. Pang; M.P. Staiger *Composites Part B* 2008, 39, 807.
6. M. Poletto; M. Zeni; A.J. Zattera *J. Thermoplast. Compos. Mater.* 2011, 25, 821.
7. Z. Dominkovics; L. Dányádi; B. Pukánszky *Composites Part A* 2007, 38, 1893.
8. L. Dányádi; J. Móczó; B. Pukánszky *Composites Part A* 2010, 41, 199.
9. S-K. Yeh; K-J Kim; R.K. Gupta *J. Appl. Polym. Sci.* 2013, 127, 1047.
10. H.J. Wang; M.Z. Rong; M.Q. Zhang; J. Hu; H.W. Chen; T. Czigány *Biomacromolecules* 2008, 9, 615.
11. P. Nygård; B.S. Tanem; T. Karlsen; P. Brachet; B. Leinsvang *Compos. Sci. Technol.* 2008, 68, 3418.
12. M. Bengtsson; M. Le Baillif; K.Oksman *Composites Part A* 2007, 38, 1922.