

ESTABILIDAD TÉRMICA DE COMPOSITOS DE POLIPROPILENO CON FIBRAS DE CAMBARÁ, COCO, SISAL Y PIASAVA

Claudio R. Passatore¹, Alcides L. Leão², Celso L. de Carvalho¹ y Derval S. Rosa^{1*}

¹ Universidad Federal del ABC – UFABC - Av. dos Estados, 5001 - Barrio Bangu – Santo André - SP – Brasil - CP 09210-971 (*dervalrosa@yahoo.com.br)

² Facultad de Ciencias Agronómicas – UNESP – Rua José Barbosa de Barros, 1780 – Botucatu – SP – Brasil – CP 18610-307

Resumen: El objetivo de este trabajo fue presentar los resultados de estabilidad térmica de composites de polipropileno (PP) con diferentes contenidos (20, 40 y 60%, m/m) de fibras naturales vegetales (cambará, coco, sisal y piasava). Las muestras fueron preparadas utilizando un mezclador termo-cinético de alta intensidad tipo K-Mixer, posteriormente molidas e inyectadas para análisis de las propiedades térmicas. Para análisis fue realizado ensayo termo-gravimétrico en el PP puro, PP puro procesado sin y con aditivos, en las fibras y en los composites. Los resultados mostraron la viabilidad del uso de estas fibras en composites poliméricos, incluso en elevados contenidos de fibras. Hubo un aumento de la estabilidad térmica de los composites para todas las fibras, siendo que este fue mayor para la fibra de cambará, seguida de la fibra de sisal, y posteriormente, de forma similar, para las fibras de coco y piasava.

Palabras clave: composites, fibras naturales vegetales, polipropileno, estabilidad térmica.

Introducción

En los últimos 20 años fueron realizados, en la comunidad científica y en la industria, desarrollos de nuevos materiales poliméricos, en especial, de composites reforzados con fibras naturales y minerales, buscando aplicaciones en las áreas aeroespacial, petroquímica, naval, automovilística, construcción civil, entre otros^[1-3]. Entre las matrices poliméricas, los polímeros termoplásticos, como el nylon, el polipropileno, el polietileno, entre otros y termo-fijos como poliéster insaturado y resina epoxi, están siendo utilizados en composites con fibras naturales, oriundas de madera, piña, lino, bagazo de caña, sisal, coco, piasava, paja de trigo, palmera, juta y curauá, entre otras^[4-7].

El uso de fibras naturales, en la obtención de composites con matriz polimérica, posee significativa importancia con relación a los aspectos ambientales, socioeconómicos y en el desarrollo de una sociedad sustentable, buscando además, estimular el avance de las áreas rurales y obtener materiales utilizando bajo consumo energético, materias primas abundantes y renovables, no tóxicos y biodegradables, con, además, la disminución de la eliminación inadecuada de los residuos y su reciclado^[8-9]. En estos composites la falta de adhesión superficial entre la fibra/matriz, debido a que las fibras son hidrófilas y los polímeros hidrófobos, interfieren en las propiedades obtenidas en tales materiales y este es el mayor problema para un empleo efectivo de estos composites^[8]. La literatura presenta una investigación del efecto del uso de aditivos de acoplamiento, del contenido de humedad de las fibras, de la presencia o no de tratamiento de estas, del contenido de fibras en composites con matriz polimérica y la influencia de estos parámetros en la degradación térmica de las fibras y de los composites^[4, 8, 10-13].

A pesar de que haya diversos trabajos con el tema, hay una carencia de estudios conteniendo una comparación de composites con diferentes tipos de fibras, en especial para contenidos por encima de 40%, m/m. Este trabajo tiene como objetivo analizar las propiedades térmicas de composites de PP conteniendo cuatro fibras naturales vegetales (madera cambará, coco, sisal y piasava), buscando la obtención de composites con elevados contenidos de incorporación de estas (hasta 60%, m/m).

Parte Experimental

Materiales: PP copolímero (tipo CP 202XP) suministrado en forma de *pelets* por Braskem S.A. (Triunfo, RS, Brasil), con índice de fluidez de 26 g/10min (ASTM D1238) y como aditivo de acoplamiento fue utilizado el Licocene PP MA 7452 TP (PP-g-AM) en forma de granos suministrados por Clariant S/A (São Paulo, SP, Brasil). Como lubricante externo e interno fueron utilizados, respectivamente, el Licolub H12 de Clariant S/A (São Paulo, SP, Brasil) y el estearato de calcio de Chemson Ltda. (Río Claro, SP, Brasil) y como antioxidante se utilizó el Hostanox de Clariant S/A (São Paulo, SP, Brasil).

Procesamiento de los composites: Para el procesamiento de los composites fue utilizado mezclador termo-cinético tipo *K-Mixer* modelo MH-1000 CT de MH Equipamentos Ltda. (Guarulhos, SP, Brasil), con sonda de control de temperatura y sistema para remoción de humedad de los materiales durante el procesamiento.

Las fibras de madera cambará, de coco, de sisal y de piasava fueron molidas *in natura* en molino de cuchillas móviles y fijas de la marca Tecnal Ind. Com. Imp. e Exp. de Equipamentos para Laboratorio Ltda. (Piracicaba, SP, Brasil) modelo TE-625 y posteriormente tamizadas en tamiz manual de 8 mesh.

Las muestras fueron preparadas, según la Tabla 1, en lotes (4 cargas de cada composición). Las materias primas fueron pesadas y procesadas, con alimentación directa de todos los materiales y los mismos parámetros de temperatura y velocidades de procesamiento, que fueron de 190 °C, 3800 rpm y 3000 rpm, respectivamente.

Tabla 1 – Proporción en masa de componentes para preparación de las formulaciones.

Composição	Proporção de componentes para preparação das amostras		
	Teores de Fibra (% m/m)	PP (% m/m)	Aditivos*
PPaditivado	0,0	94,7	0,2% Estearato de Cálcio 0,12% Antioxidante Hostanox 2% Licoclub H12 3% Licocene PP MA 7452
Cambará, Coco, Sisal, Piaçava	20,0	74,7	
	40,0	54,7	
	60,0	34,7	

* Os teores (m/m) de aditivos estão presentes em todas as composições.

Preparación de las muestras: Después de la preparación de los composites, estos, en forma de borra, fueron molidos en molino P2005G 20 CV, de la fabricante Primotécnica Mecânica e Eletricidade Ltda. (Mauá, SP, Brasil), con 3 cuchillas rotativas, 2 cuchillas fijas y tela con huecos de Ø8mm. Posteriormente, las muestras fueron inyectadas utilizando una máquina modelo PIC-BOY 22, del fabricante Petersen & Cia Ltda. (Sorocaba, SP, Brasil), con capacidad de inyección de 22 g de poliestireno. El tiempo total del ciclo de inyección fue de 30 s y las temperaturas utilizadas en las zonas 1 (pico), 2 y 3 fueron de 210 °C, 210 °C y 180 °C, respectivamente.

Ensayo de análisis térmico: Para análisis térmico fueron ejecutados ensayos en aparato modelo STA 449 F3 Júpiter de Netzsch en atmósfera de N₂, tasa de calentamiento de 10 °C/min, en el rango de 25 a 800 °C y los datos tratados con auxilio del software Proteus y Origin 8.

Resultados y Discusión

2.1 Análisis de las propiedades térmicas

La Fig. 1 presenta las curvas de pérdida de masa y la primera derivada de la TG con relación a la temperatura del PPpuro, de este después del procesamiento y del PP con todos los aditivos de procesamiento y compatibilización utilizados en la preparación de los composites.

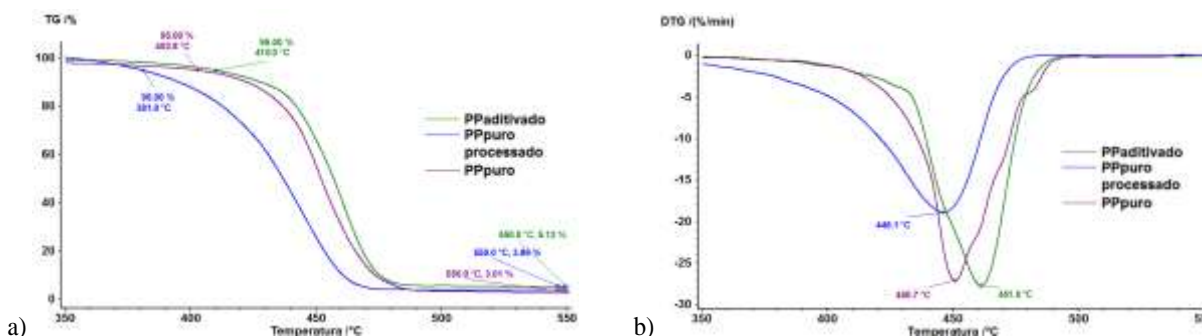


Figura 1 – Ilustraciones de los resultados: a) Curva de pérdida de masa en función de la temperatura para el PPpuro, PPpuro procesado y PPaditivado. b) Curva de la primera derivada de la TG para el PPpuro, PPpuro procesado y PPaditivado

Conforme presentado en la Fig. 1 es posible verificar que el procesamiento (PPprocesado) reduce la temperatura inicial de degradación del PP, probablemente, debido al rompimiento de cadenas en función del cizallamiento ocurrido durante el procesamiento^[11] y que su aditivación (PPaditivado) aumenta la estabilidad térmica de este, incluso después del procesamiento con los mismos parámetros de proceso, debido a la estabilización térmica generada por los aditivos, principalmente del antioxidante térmico. En la literatura, se verifica que el mayor pico de degradación del PP se refiere a la degradación de enlaces saturados e insaturados de los átomos de carbono y que un único pico y el desplazamiento para mayores temperaturas indican una buena dispersión de los aditivos en la matriz^[13-14].

En la Tabla 2 son presentadas las temperaturas de inicio de degradación térmica a 5% de pérdida de masa^[4] y posteriormente con 10% y la Fig. 2 la ilustración del detalle del gráfico de pérdida de masa en función de la temperatura para las mismas fibras. Se observa que la fibra de piasava posee una estabilidad térmica mayor que las demás fibras y la fibra de cambará posee una mayor cantidad de agua en su composición, hecho confirmado en la Fig. 3.

En la Tabla 3 son presentadas las fracciones de componentes presentes en las fibras y en la Fig. 3 la ilustración de la pérdida de masa en función de la temperatura con detalle de las fases de estos componentes. Según estudios la pérdida de masa en la temperatura de hasta 150 °C es atribuida a la pérdida de agua en regiones inter e intra – moleculares, entre 200 y 260 °C ocurre la degradación de la hemicelulosa, entre 240 y 350 °C de la celulosa, entre 280 a 500 °C de la lignina y a partir de 500 °C ocurre la carbonización de las fibras^[8, 13]. Las fibras de piasava y coco presentaron mayores contenidos de residuos, lo que es atribuido a la mayor cantidad de componentes inorgánicos, que no sufren descomposición hasta 800 °C^[8]. Se percibe además, una

acentuada pérdida de masa, en todas las fibras, a partir de los 200 °C, indicando que la temperatura ideal de procesamiento debe ser inferior a esta^[12], siendo que, en este trabajo, los composites fueron procesados a 190 °C.

Tabla 2 - Temperatura de inicio de degradación para 5% de pérdida de masa, temperatura de degradación térmica para 10% de pérdida de masa y máxima temperatura de degradación de las fibras de cambará, coco, sisal y piasava.

Tipo de fibra	Temperatura de inicio de degradación a 5% (°C)	Temperatura de degradación a 10% (°C)	Máxima temperatura de degradación (°C)
Fibra de cambará	63,7	110,7	338,3
Fibra de coco	57,4	209,9	321,0
Fibra de sisal	65,1	208,9	338,5
Fibra de piasava	80,6	236,2	348,6

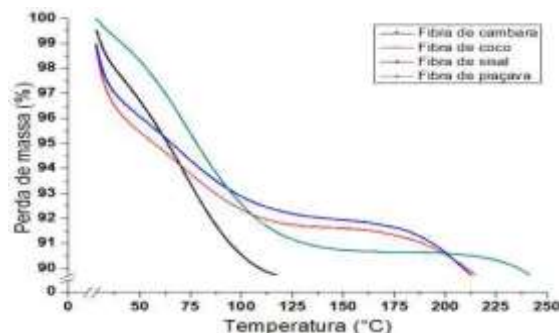


Figura 2 - Ilustración con detalle de la pérdida de masa en función de la temperatura para las fibras de cambará, coco, sisal y piasava.

Tabla 3 - Fracciones de masa de agua, hemicelulosa, celulosa, lignina, carbonizada y residual para las fibras de cambará, coco, sisal y piasava.

Fibra	Pérdida de masa (%)					
	Agua até 150°C	Hemicelulose de 200 a 260°C	Celulose de 240 a 350°C	Lignina de 280 a 500°C	Carbonização de 500 a 800°C	Massa residual 800°C
Fibra de cambará	10,71%	5,54%	46,07%	58,27%	22,22%	1,04%
Fibra de coco	8,41%	10,76%	45,85%	42,22%	10,44%	19,14%
Fibra de sisal	8,08%	5,68%	48,36%	55,81%	13,70%	10,14%
Fibra de piasava	9,25%	3,21%	33,75%	43,86%	8,97%	28,17%

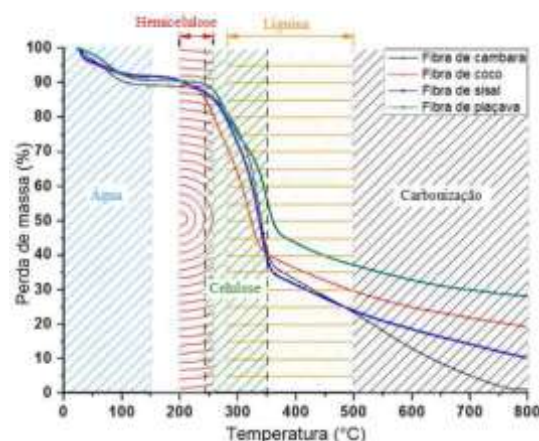


Figura 3 - Ilustración de la pérdida de masa en función de la temperatura con detalle de las fases de componentes para las fibras de cambará, coco, sisal y piasava.

En la Tabla 4 y en la Fig. 4 son presentadas las temperaturas de degradación y la ilustración de los picos de temperatura de los composites en comparación al PP puro, siendo posible observar que los composites no presentan solamente una etapa de descomposición, como el PP, sino dos picos distintos. Según estudios, el primero corresponde a la degradación de la celulosa y de la lignina presente en las fibras y el segundo de los enlaces saturados e insaturados, pertenecientes a la matriz polimérica^[10,14].

La temperatura de degradación máxima (T_{dm}) ocurrió en la siguiente secuencia, primeramente de las fibras (Tabla 2), después del PP (Figura 1b) y por último de los composites (Tabla 4, 2° pico de degradación), siendo esta de manera creciente, lo que indica una buena interacción entre la fibra y la matriz polimérica^[4, 14]. Las mayores temperaturas de inicio de degradación de los composites con relación a las fibras, son ocasionadas por la protección de las fibras por la matriz polimérica (PP), presente en los composites^[13]. Los mayores valores para las T_{dm} de los composites en relación al PP puro apuntan la buena interacción fibra-matriz de los composites y la mejoría de la estabilidad térmica de estos, incluso con mayores contenidos de fibra en los composites (40 y 60%, m/m).

Los composites obtenidos con fibras de coco y sisal presentaron equivalentes temperaturas de degradación máximas, no ocurriendo variación con los diversos contenidos de las fibras, demostrando buena dispersión entre la fibra y la matriz, para ello, son recomendados por los autores de este artículo otros estudios con el análisis de esta interacción.

Tabla 4 - Temperaturas de inicio de degradación a 5% de pérdida de masa y máxima degradación en los 1° y 2° picos para los composites y el PPpuro.

Compósito	Temperaturas (°C)		
	Inicio de degradación 5%	Máxima degradación 1° Pico	Máxima degradación 2° Pico
PPpuro	402,8		450,7
PP + Cambará 20%	290,0	352,0	469,0
PP + Cambará 40%	253,9	352,7	459,4
PP + Cambará 60%	275,4	352,5	472,3
PP + Coco 20%	308,1	328,7	465,2
PP + Coco 40%	237,0	328,0	464,4
PP + Coco 60%	222,8	328,8	463,2
PP + Sisal 20%	300,1	346,9	464,2
PP + Sisal 40%	276,6	345,8	466,5
PP + Sisal 60%	235,8	346,4	465,5
PP + Piaçava 20%	287,6	357,6	464,2
PP + Piaçava 40%	261,4	354,0	462,8
PP + Piaçava 60%	267,4	354,1	458,0

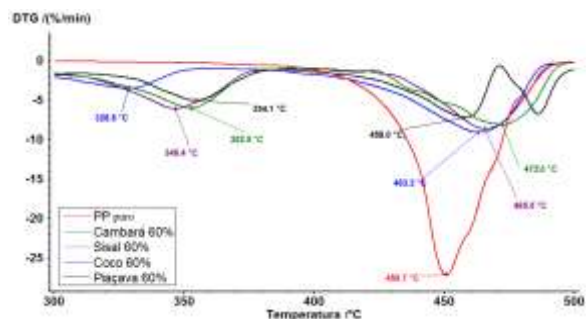


Figura 4 - Ilustración de la temperatura máxima de degradación en el 1° y 2° picos de los composites y del PPpuro.

Conclusión

Este trabajo demuestra la viabilidad del uso de elevados contenidos de fibras naturales vegetales en la preparación de composites ecológicamente amigables. Los resultados mostraron que hubo el aumento de la estabilidad térmica de los composites en todos los contenidos de fibras, siendo que, este aumento fue de hasta 21 °C para el composite con fibra de cambará con 60%, m/m. la aditivación, incluso de los agentes de acoplamiento, fueron adecuadas y aumentaron la estabilidad térmica de la matriz polimérica, para el uso de esta, en la preparación de los composites. El aumento de la estabilidad térmica con el uso de las fibras naturales, para los mismos contenidos, fue más acentuada para la fibra piaçava, seguida del cambará e igualmente para sisal y coco. Posiblemente el aumento de la estabilidad térmica fue provocado por los diferentes contenidos de masa residual y lignina presente en las fibras.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la FAPESP por la ayuda financiera (proceso n° 2012/13445-8), a los técnicos de la UFABC por la ayuda en el análisis, a Clariant Aditivos y a Chemson por la donación de materiales y a MH Equipamentos por la oferta del uso del equipo para la preparación de los composites.

Referencias

1. A.L. Leao; R.M.F. Teixeira; P.C. Ferrao. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2008, 484: p. 523-532.
2. L. Sobczak; O. Brüggemann; R. Putz. *Journal of Applied Polymer Science*. 2012.
3. D.B. Dittenber; H.V.S. GangaRao. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2012, p. 1419-1429.
4. M. Ardanuy; M. Antunes; J.I. Velasco. *Waste Management*. 2012, p. 256-263.
5. J.M.R. Mulinari. *Caderno UniFOA*. 2011.
6. M. Boopalan; M. Umapathy; P. Jenyfer A. *Silicon*. 2012, p. 1-5.
7. F. Harnnecker; D. S. Rosa; D. Lenz. *Journal of Polymers and the Environment*. 2012, p. 237-244.
8. R.M. Leão. *Disertación de maestría en ciencias mecánicas*, 2012.
9. V.L.P. Salazar. *Journal of Polymers and the Environment*. 2011, p. 677-688.
10. A.K. Gupta. *Advances in Mechanical Engineering*. 2012.
11. F. Rosário. *Asociación Brasileña de Polímeros*. 2011, p. 90-97.
12. A.L. Catto. *Tesis de Maestría Universidad Federal de Santa Catarina*, 2012.
13. A.A.G. Morandim. *Carbohydrate Polymers*. 2012, p. 2563-2568.
14. P.V. Joseph. *Composites Part a-Applied Science and Manufacturing*. 2003, p. 253-266.