



XIV SLAP  
XII CIP

Porto de Galinhas, PE, Brazil  
XIV Latin American Symposium on Polymers  
XII Ibero American Congress on Polymers  
October 12-16th, 2014



Associação Brasileira de Polímeros

# COMPUESTOS DE POLIPROPILENO REFORZADO CON FIBRA DE PIASAVA.

*Claudio Roberto Passatore<sup>1, a</sup>, Alcides Lopes Leão<sup>2, b</sup> y Derval dos Santos Rosa<sup>1, c</sup>*

<sup>1</sup> Universidade Federal do ABC (UFABC), Santo André, SP, Brasil.

<sup>2</sup> Faculdade de Ciências Agronômicas - UNESP, Botucatu, SP, Brasil.

<sup>a</sup>[cpassatore@uol.com.br](mailto:cpassatore@uol.com.br); <sup>c</sup>[dervalrosa@yahoo.com.br](mailto:dervalrosa@yahoo.com.br)

## Resumen

Se prepararon las propiedades mecánicas y morfológicas de los compuestos de PP que contenían diferentes proporciones (20, 40 y 60% en peso) de fibra corta de piasava y se compararon con compuestos de PP con CaCO<sub>3</sub>. Las muestras fueron preparadas usando un mezclador K y los compuestos se caracterizaron por densidad, prueba de tracción y microscopía electrónica de barrido (SEM). El modelo teórico para el módulo de Young se observó con modelos micromecánicos. El composite con fibra de piasava fue menos denso que los compuestos con relleno y en el módulo de Young los valores mostraron que la inclusión de fibras reforzaba el PP y aumentaba la rigidez. Los resultados mostraron que la regla inversa de la ecuación de mezclas para ser un mecanismo adecuado para predecir el módulo de Young y las micrografías de los materiales compuestos mostró la interacción de la fibra en la matriz, incluso el contenido más alto (60% en peso).

**Palabras clave:** Compuestos, Fibra corta, Modelado teórico, Piasava, Polipropileno.

## 1 INTRODUCCIÓN

en la matriz termoplástica.

En los últimos años, ha habido un aumento en productos fabricados con plásticos en Brasil y en el mundo. La mayoría de estos materiales se producen a partir de polímeros básicos, especialmente las poliolefinas se han utilizado en la preparación de composites con fibra natural y sintética como relleno, con el objetivo de mejorar sus propiedades únicas sin agregar costos a los materiales, para aplicaciones en aeroespacial, marino y industrias automotrices, así como en la construcción [1, 2].

Algunos estudios han comparado métodos para obtener compuestos con propiedades satisfactorias y en otros han evaluado el efecto de los aditivos de acoplamiento (agentes de acoplamiento) para mejorar la interacción en la interfaz de la fibra (carácter hidrofílico) y de la matriz (carácter hidrofóbico) [1, 3]. Para investigar el efecto del contenido de fibra en los materiales compuestos y la necesidad de pretratar las fibras, Elzubair et al. [3] comparan las propiedades térmicas y mecánicas en compuestos con PEAD con fibra de piasava con NaOH y silano y sin tratamiento, y demostraron que los tratamientos de las fibras de piasava con NaOH y un agente de acoplamiento de silano conducen a una mejora general de las propiedades mecánicas de los materiales compuestos. Probablemente esto se debió a un aumento en la adhesión de la matriz de fibra y, como tal, a una mayor resistencia, pero los compuestos de fibra de piasava resultaron adecuados para su aplicación como fase de refuerzo

compuestos y presentó un buen potencial, incluso sin ningún tratamiento de superficie.

Bledzki et al. [4] compararon las propiedades de los compuestos de PP que contienen 40% (% en peso) de fibras de coco, grano y madera en ausencia y presencia de 5% en peso con PP-g-MA. El análisis de las propiedades mecánicas, químicas, térmicas y morfológicas de estos materiales compuestos demostró la importancia del PP-g-Ma con el compatibilizador y de que la resistencia a la tracción de un compuesto que contenía fibra de trigo era 10% mayor que un compuesto que contenía fibra de madera. Para el alargamiento a la rotura, la inclusión de fibra de coco dio como resultado valores 80% más altos que para la madera, mientras que para el trigo, el aumento fue solo del 40% en comparación con la fibra de madera. Las diferencias en las propiedades de estos materiales compuestos, incluida la resistencia a la tracción, se atribuyeron en gran medida a las variaciones en la forma morfológica y las propiedades de superficie, el tamaño y las formas de las fibras.

A pesar de los diversos estudios [4, 5] mencionados anteriormente, hay pocos estudios con fibra de piasava, en un contenido

> 40% en peso de fibra con PP. En este estudio, examinamos las propiedades de los compuestos de PP que contienen fibra corta de piasava a altos contenidos (60% en peso) sin pretratamiento de las fibras (fibras en la naturaleza).

## **2 MATERIALES Y MÉTODOS**

### **2.1 Materiales**

Polipropileno (PP) (CP 202XP; MFI 26 g.10 min<sup>-1</sup> por ASTM D1238) con una densidad de 0.9 g.cm<sup>-3</sup> y el módulo de 498 MPa fue suministrado en forma de gránulo por Braskem S.A. (RS, Brasil).

Las fibras de piasava de Bahía-Brasil (*Attalea Funifera*) se trituraron recientemente en una máquina de cortar móvil y estacionaria modelo TE-625 (Tecnal, SP, Brasil) y posteriormente pasaron a través de un tamiz con un rango de malla de 8. Algunas de sus propiedades físicas y químicas se muestran en la Tabla 1 [6].

Tabla 1 - Propiedades físicas y químicas de las fibras de piasava

Fiber piasava	Cellulose	Hemicellulose	Lignin	Others	Density	Module
	%	%	%	%	g.cm <sup>-3</sup>	MPa
	39.3	18.3	32.4	60.7	1.06	5600

Carbonato de calcio (CaCO<sub>3</sub>) con densidad de 2.65 g.cm<sup>-3</sup> con referencia OB1260 (Minérios Ouro Branco, SP, Brasil) y el agente de acoplamiento PP con anhídrido maleico (PP-g-MA) que hacen referencia a Licoceno PP MA 7452 TP (Clariant S/A, SP, Brasil). Licolub H12 (Clariant S/A, SP, Brasil) y estearato de calcio (Chemson, SP, Brasil) se usaron como lubricantes de proceso externo e interno, respectivamente, y Hostanox (Clariant S/A, SP, Brasil) se usó como un producto térmico antioxidante.

## 2.2. Procesamiento de compuestos

Los compuestos de PP con fibras de piasava (en la naturaleza) se combinan con CaCO<sub>3</sub>, como se muestra en la Tabla 2, se procesaron utilizando un mezclador K (modelo MH-1000 CT de MH Equipamentos, SP, Brasil) equipado con parámetros de procesamiento de control de temperatura de sonda y un sistema para eliminar la humedad de los materiales durante el procesamiento.

Tabla 2 - Peso fraccional de los componentes utilizados para preparar los compuestos de PP

Components	Proportion of components used in sample preparation		
	Fiber content (wt%)	PP (wt%)	Additives* (wt %)
PPadded	0.0	94.68	0.2% Calcium stearate 0.12% Antioxidant Hostanox 2% Licolub H12 3% Licoceno PP MA 7452
	20.0	74.68	
Fiber Piasava or CaCO <sub>3</sub>	40.0	54.68	
	60.0	34.68	

\* All composites contained the same percentage of additives.

Después de la preparación, los materiales compuestos, en forma de masa sólida, se molieron en un molino (modelo P2005G, Primotécnica, SP, Brasil). Posteriormente, las muestras fueron inyectadas para preparar el uso de un inyector (modelo PIC-BOY 22, Petersen, SP, Brasil).

## 2.3. Caracterización

La densidad del PP y los compuestos (forma de muestras) se determinó de acuerdo con ASTM-D-

792 con alcohol etílico (densidad 0.7951 g.cm<sup>-3</sup>) a 25 °C con cinco determinaciones.

La resistencia a la tracción se determinó en una máquina de ensayo mecánico universal (modelo 5569, Instron, PR, Brasil), de acuerdo con ASTM D638-10-IV y con diez determinaciones.

Las superficies de los compuestos fueron investigadas mediante observación microscópica JEOL modelo JSM 6010 LA, en muestras de inyección congeladas-fracturadas después de 10 minutos en N<sub>2</sub>, en la muestra no recubierta, modo SEI, a 5 mm de distancia y 1 kV.

## 2.4. Modelos micromecánicos

Las propiedades elásticas de los materiales pueden determinarse experimentalmente o derivarse de una variedad de modelos matemáticos. La ventaja de un modelo matemático integral es que reduce los experimentos costosos y lentos para facilitar la elección de la matriz y la fibra que se utilizarán. Otro aspecto importante es la elección de la mejor combinación de materiales constituyentes para satisfacer las propiedades del material y su aplicación. Los modelos compuestos micromecánicos se derivan de las propiedades de los componentes individuales del compuesto y su disposición. Se deben considerar otros factores al elegir el mejor modelo para usar como la orientación de la fibra y las dimensiones de la fase de refuerzo [7].

En este artículo, se compararon dos modelos, la regla inversa de las mezclas y las ecuaciones de Halpin-Tsai. La regla inversa de las mezclas calcula el módulo elástico del compuesto en dos direcciones (E<sub>2</sub>) y se determina asumiendo que la tensión transversal aplicada es igual en ambas, la fibra y la matriz [7].

$$E_2 = \frac{E_f E_m}{V_m E_f + V_f E_m} \quad (\text{Eq. 1})$$

donde: E<sub>f</sub>, E<sub>m</sub>, V<sub>f</sub> y V<sub>m</sub>, son las fracciones de módulo y volumen de los materiales de fibra y matriz, respectivamente.

Las ecuaciones semi empíricas desarrolladas por Halpin-Tsai son ampliamente utilizadas para predecir las propiedades elásticas (E<sub>1</sub>) y la siguiente ecuación de forma se usa para predecir el módulo de tracción [7]:

$$E_1 = E_m \left( \frac{1 + \eta V_f}{1 - V_f} \right) \quad (\text{Eq. 2})$$

$$\eta = \frac{\left( \frac{E_f}{E_m} \right) - 1}{\left( \frac{E_f}{E_m} \right) + \xi} \quad (\text{Eq. 3})$$

donde: ξ, es un parámetro de ajuste de forma para ajustar la ecuación de Halpin-Tsai a los datos experimentales. La importancia del parámetro ξ es que toma en consideración la disposición del empaque y la geometría de las fibras de refuerzo, luego ξ está dada por la siguiente ecuación:

$$\xi = 2 \left( \frac{l}{d} \right) \quad \text{or} \quad \xi = 2 \left( \frac{l}{p} \right) \quad (\text{Eq. 4})$$

donde L se refiere a la longitud de una fibra y T o D es el grosor o diámetro de la fibra.

### 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1. Densidad de compuestos

En la Fig. 1 es posible observar los valores promedio de las densidades de datos experimentales y la densidad teórica de los compuestos. Es de destacar que la densidad de los compuestos obtenidos con fibra de piasava tiene una densidad menor a compuestos  $\text{CaCO}_3$  con fibras, para las cuales el 60% en peso es un 25% más denso que el compuesto con fibra de piasava. La menor densidad de compuestos de fibra vegetal puede ser una ventaja en aplicaciones que requieren un buen rendimiento y baja masa, como en la industria automotriz y aeroespacial. El cálculo de la densidad teórica fue efectivo para contenidos de hasta 40% en peso pero inexacto para alto contenido de fibra de 60% en peso, muy probablemente debido a cambios en la cristalinidad del material compuesto, porque la fibra actúa como agente nucleante. Almeida *et al.* [8] obtuvieron resultados similares para la producción de compuestos híbridos en mantas (30-70%) con fibras de curaua y fibras de vidrio, buscando mantener las propiedades de los compuestos solo con fibra de vidrio, con las ventajas de una menor densidad y un mayor compuesto ecológico apelar solo fibras de plantas.

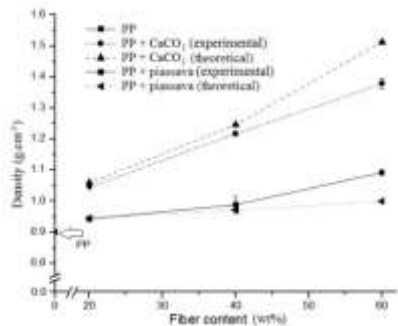


Fig. 1 - Determinación de la densidad de datos teóricos y experimentales para compuestos de PP y PP de acuerdo con la fibra de piasava y el relleno de  $\text{CaCO}_3$ . Los puntos son la media  $\pm$  desviación estándar de cinco determinaciones.

#### 3.2. Ensayos de tracción de compuestos

La Fig. 2 muestra que hubo un aumento en el módulo de Young (una indicación de rigidez) con el aumento del contenido de fibra natural. Comparado con PP, todos los compuestos tenían un mayor módulo de Young en cada uno de los contenidos de fibra, aunque esto fue más marcado en un 60% (% en peso) donde hubo un aumento del 90% en comparación con el PP. El aumento observado en el módulo de Young se puede atribuir a muchas cosas, y entre ellas, destacamos la buena adhesión superficial, como se puede ver en la sección 3.4.

Todos los compuestos con fibras tenían valores similares del módulo de Young en comparación con los compuestos que contienen  $\text{CaCO}_3$ . Pimenta *et al.* [5], quien estudió compuestos

con 20% (% en peso) de fibra de sisal sometida a diferentes tratamientos, los valores informados para el módulo de Young 60-80% más que para PP, probablemente debido a cambios en la morfología de las fibras causadas por los diversos pretratamientos de estos.

buena distribución de tensiones a lo largo de la matriz/fibra. Facca et al. [7] evaluaron varios modelos para el módulo de Young

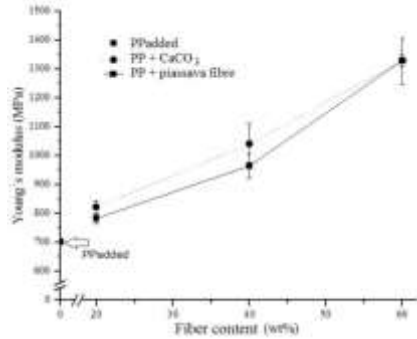


Fig. 2 - Módulo de Young para PP que contiene aditivos y compuestos de PP de acuerdo con la fibra de piasava y la película de relleno de  $\text{CaCO}_3$ . Los puntos son la media  $\pm$  desviación estándar de diez determinaciones.

### 3.3. Modelos micromecánicos

La figura 3 muestra la relación entre los valores de datos experimentales para el módulo de Young del compuesto con fibras de PP y de piasava y los valores teóricos obtenidos de las ecuaciones de modelado de la regla inversa de mezclas y ecuaciones de Halpin-Tsai (ecuaciones 1, 2, 3 y 4)

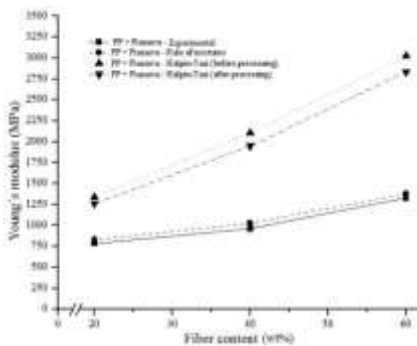


Fig. 3 - Determinación del módulo para la regla de mezclas y ecuaciones Halpin-Tsai para materiales compuestos con fibra de piasava.

Los resultados observados en la figura 3 muestran que el modelo de la regla inversa de las mezclas demostró ser muy eficiente para predecir el módulo de Young y que la dispersión de las fibras cortas de la piasava, incluso en altas concentraciones, se dispersa al azar. Esto es probablemente debido a la aleatoriedad de la preparación de la muestra, que consistió en usar el mezclador con el proceso interno de mezclado de la cámara, permitiendo la alimentación directa de la matriz, las fibras y los aditivos en una sola etapa. La buena dispersión de los aditivos, especialmente los aditivos de procesamiento (Licolub H12 y estearato de calcio) contribuyen a una buena dispersión y homogeneidad de la mezcla y, por lo tanto, a una

de los compuestos con madera, cáñamo y arroz en diferentes fibras de tamaño de partícula y consideraron el modelo de Halpin-Tsai uno de los más aproximados a los datos experimentales y enfatizaron que muchos factores influyen en el hecho de que el modelo se aplica mejor en ciertas condiciones, como el tipo de fibra o refuerzo de partículas, alineación y orientación de la fibra, forma y tamaño de estas fibras, así como el contenido de fibra y la participación de la matriz en los esfuerzos de transmisión, entre otras características.

### 3.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM) de compuestos

La Fig. 4 muestra las fotomicrografías de material compuesto con fibras de piasava en los niveles 20, 40 y 60% en peso. En la Fig. 4 para compuestos con 20 y 40% en peso de fibra de piasava no se puede observar la ausencia de fibras en la superficie, con la aparición de efecto de extracción en la superficie, que indica la presencia de fibras en la superficie del compuesto y una buena interacción entre la fibra y la matriz, pero con la transferencia de fuerzas en el compuesto están más marcadas por la fase de la matriz. En la figura 4, 60% en peso muestra la presencia de fibras fijadas a la superficie compuesta con una mayor interacción de matriz de fibra, lo que confirma el mejor resultado para el módulo de Young (figura 2) en compuestos con alto contenido de fibra de 60% en peso de fibra y en este caso, la transferencia de fuerzas en el compuesto fue más pronunciada para la fase de refuerzo. Otro punto a destacar es el mantenimiento de la geometría febril del edificio, incluso después del procesamiento de estos. Bledzki et al. [4] en su trabajo encontraron que los compuestos con un 40% en peso de fibras sin tratamiento presentaban algún efecto de extracción, como las imágenes similares que se muestran en este trabajo. Elzubair et al. [3] observaron que las fibras muestran también un conjunto superficial de células parenquimáticas con cuerpos de espinosa conocidos como cuerpos de sílice o tilosis. Otro punto a destacar es que las fibras de piasava tienen valores similares de celulosa y lignina (Tabla 1) y según Morandim et. al [9] cuanto mayor es el contenido de celulosa en la fibra, presente en un compuesto, mayor es la probabilidad de buenas propiedades mecánicas porque la celulosa es responsable por aumentar la resistencia a la tracción de las fibras y que a pesar de los altos niveles de lignina generalmente reduce la adhesión en la interfaz, la incorporación de aditivos de



Fig. 4 - Fotomicrografías de compuestos de PP con 20, 40, 60% en peso de fibras de piasava.

## 4 CONCLUSIONES

Los resultados demuestran la viabilidad de usar fibras de piasava para preparar compuestos ecológicos. Los aditivos utilizados en los compuestos (procesamiento y compatibilizador), especialmente PP-g-MA, fueron adecuados para la preparación de materiales compuestos con fibras hidrófobas. Los resultados para el módulo de Young sugieren que incluso a altas concentraciones (40 y 60% en peso) de fibra de piasava se puede usar para aumentar los valores de rigidez. La regla inversa de la ecuación de mezclas fue un mecanismo adecuado para predecir el módulo de Young y fue posible verificar en este trabajo que una buena adhesión entre las fibras hidrófilas y la matriz de polímero hidrofóbico no previene la incorporación de altos niveles (60% en peso) de fibras vegetales naturales en compuestos de PP se obtuvieron superficies con interacción satisfactoria en la interfaz en los altos niveles de fibras con la matriz. Estos resultados también muestran que el método de procesamiento fue eficiente y económicamente viable una vez que no hubo necesidad de alterar las fibras superficiales (pretratamiento, lavado o secado previo) y esta falta de pasos intermedios redujo la cantidad de energía necesaria y facilitó la preparación de los compuestos con fibra corta.

### Reconocimientos

Este trabajo fue apoyado por FAPESP (beca n° 2012 / 13445-8).

### Referencias

- [1]. L. Sobczak, O. Brüggemann, R. Putz, Polyolefin composites with natural fibers and wood modification of the fiber/filler-matrix interaction. *J. of Applied Polymer Sci.*, 2012.
- [2]. D.B. Dittenber, H.V.S. GangaRao, Critical review of recent publications on use of natural composites in infrastructure. Part A: *Applied Sci. and Manufacturing*, 2012. p. 1419-1429.
- [3]. A. Elzubair, J.C.M. Suarez, Mechanical behavior of recycled PE/piassava fiber composites. *Mat. Sci. and Eng. a-Structural Mat. Properties Microstructure and Processing*, (2012). p. 29-35.
- [4]. A.K. Bledzki, A.A. Mamun, J. Volk, Barley husk and coconut shell reinforced PP composites: The effect of fibre physical, chemical and surface properties, *Composites Sci. and Tech.*, (2010). p. 840-846.
- [5]. M.T.B. Pimenta, A.J.F. Carvalho, F. Vilaseca, J. Girones, J.P. Lopez, P. Mutje, A.A.S. Curvelo, Soda-treated sisal/PP composites, *J. of Polymers and the Environment*, (2008). p. 35-39.
- [6]. B.R. Nogueira, Avaliação dos efeitos da radiação ionizante por feixe de elétrons na incorporação de fibras de piaçava (*Attalea funifera* Mart.) no copolímero de etileno e álcool vinílico (EVOH), in Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. (2012).
- [7]. A.A.G. Facca, M.T. Kortschot, N. Yan, Predicting the elastic modulus of natural fibre reinforced thermoplastics, Part A, *Applied Sci. and Manufacturing*, (2006). p. 1660-1671.
- [8]. J.H.S. Almeida Júnior, C.C. Angrizani, F.D.R. Amado, Efeito da hibridização nas propriedades de compósitos de curauá/vidro, Parte 1, 20º Congresso Brasileiro de Eng. e Ciência dos Mat.. (2012).
- [9]. A.A. Morandim-Giannetti, J.A.M. Agnelli, B.Z. Lancas, R. Magnabosco, S.A. Casarin, Lignin as additive in PP/coir composites, *Carbohydrate Polymers*, (2012). p. 2563-2568.