



13º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS



NATAL - RN
18 a 22 de outubro de 2015

PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE POLIETILENO REFORÇADO COM RESÍDUOS DE FIBRAS VEGETAIS E BENTONITA BRASILEIRA

Michelle Gomes¹(IC), Valquiria A. Silva¹(IC), Rene R. Oliveira¹(D), Renato B. Godoy¹ (M), Francisco R. Valenzuela-Díaz², Esperidiana A. B. Moura^{1*}

1 - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, Av. Prof. L. Prestes, 2242, CEP: 05508-000, São Paulo, Brasil, eabmoura@ipen.br

2 - Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade de São Paulo – USP, Av. Prof. Mello de Moraes, 2463, São Paulo, SP, 05508-030

Resumo: Neste estudo o polietileno de alta densidade (HDPE) reforçado com resíduos de fibras vegetais e bentonita brasileira, denominada argila chocolate, foram preparados por meio do processo de intercalação no estado fundido utilizando extrusora de dupla rosca. Os materiais compósitos HDPE/Argila, HDPE/Fibras/Argila e HDPE/Fibra Vegetal obtidos foram caracterizados por HDT, ensaios mecânicos de tração, flexão e impacto Izod. Ensaios de DRX foram realizados para avaliar os efeitos da modificação da argila chocolate com sal quaternário de amônio. Os resultados de DRX mostraram um aumento da distância interlamelar da argila chocolate natural após a modificação. Os resultados mecânicos mostraram ganhos de módulo elástico e de resistência à tração para todos os materiais compósitos processados, sendo estes ainda maiores para os compósitos híbridos HDPE/Fibra/Argila. Aumentos na resistência à flexão e na temperatura de distorção térmica dos materiais compósitos também foram observados.

Palavras-chave: Nanocompósitos, HDPE, argila, fibras vegetais, propriedades mecânicas, HDT.

Processing and characterization of polyethylene reinforced with vegetal fiber residues and Brazilian bentonite

Abstract: In this study, high-density polyethylene (HDPE) reinforced with vegetable fibers residues and Brazilian bentonite known as chocolate clay were prepared by melting intercalation process using a twin-screw extruder. The composites materials obtained: HDPE/Clay, HDPE/Vegetal Fibers/Clay and HDPE/Vegetal Fibers were characterized by HDT, tensile, flexural and Izod impact tests. XRD analyzes were performed in order to evaluate the effects of the chocolate clay modification with quaternary ammonium salt. The XRD results showed an increase in interlayer spacing of the clay natural chocolate after modification. The mechanical results of tensile showed gains and tensile strength and elastic modulus for all processed composites. These gains were even higher for the hybrid composites HDPE/Fiber/Clay. Increases in flexural strength and heat distortion temperature of the composites were also observed.

Keywords: Nanocomposites; HDPE, clay; vegetal fibers, mechanical properties, HDT

Introdução

Compósitos poliméricos à base de matrizes convencionais comerciais reforçados com fibras vegetais e outras matérias-primas proveniente de fontes renováveis têm sido cada vez mais estudados, e a dispersão de enchimento de micro e nano-escala vem sendo obtida com diversos graus de sucesso. Esses compósitos têm sido produzidos para uma grande variedade de aplicações devido à obtenção de propriedades específicas, desempenho superior aos materiais convencionais e custo competitivo. Hoje, são usados intensivamente em peças de acabamento interno de veículos, tais como revestimentos internos, painéis, teto e portas de plásticos reforçados com fibras vegetais, compósitos para aplicações na construção civil, componentes aeroespaciais, aplicações estruturais, artigos esportivos, eletrodomésticos, móveis, e outros [1-3]. Compósitos processados a partir de matrizes poliméricas, onde pelo menos uma das dimensões do material de enchimento é nanométrica, com menos de 100 nm, têm liderado a pesquisa e o desenvolvimento na área nos

últimos 20 anos com diversos graus de sucesso. Os nanocompósitos poliméricos exibem propriedades mecânicas, térmicas, óticas e físico-químicas superiores quando comparadas aos polímeros puros ou aos compósitos convencionais. Os nanocompósitos apresentam outras vantagens sobre os compósitos tradicionais, como, a dispersão em nível nanométrico aumenta a área de contato entre a carga e a matriz polimérica, melhorando a interação entre as mesmas; além disso, devido ao baixo conteúdo de carga (< 10 %), não há perda da processabilidade e nem aumento da densidade do polímero. Um tipo de carga muito utilizado na obtenção de nanocompósitos são as argilas, que podem, quando devidamente tratadas, se dispersar na forma de folhas de silicatos na matriz polimérica [4-6]. Atualmente, em virtude de preocupações de caráter ambiental e econômico, o estudo e a utilização de matérias-primas naturais de fontes renováveis vêm crescendo de forma significativa. As fibras vegetais tornaram-se uma importante classe de materiais de reforço, possuindo características que são de grande interesse na área de compósitos poliméricos, podendo-se destacar: baixa massa específica, baixo custo, biodegradabilidade, flexibilidade no processamento, fontes renováveis e não tóxicas. O desenvolvimento de compósitos fabricados com matrizes poliméricas reforçados com fibras vegetais, também conhecidas como fibras lignocelulósicas, vem crescendo nos últimos anos e têm recebido aceitação de diferentes segmentos da indústria, visto que são considerados os materiais menos agressivos ao meio ambiente. Contudo, o uso de fibras vegetais como reforço em polímeros apresenta também algumas desvantagens como a limitação de temperatura durante o processamento, tendência a formar aglomerações, sua natureza hidrofílica, e o baixo comportamento mecânico dos compósitos obtidos que limitam suas aplicações basicamente à construção civil, indústria de móveis, embalagens e na indústria automotiva, basicamente para o uso em partes internas do carro [7-9]. Uma alternativa para minimizar estes problemas pode ser o processo de hibridização, associando fibras vegetais e argilas organofilizada para a obtenção de materiais compósitos poliméricos com propriedades diferenciadas [10-11]. As matrizes poliméricas termoplásticas mais utilizadas para o desenvolvimento de materiais compósitos com fibras vegetais, pelo método convencional de extrusão, tanto na indústria quanto no desenvolvimento de trabalhos científicos, são as poliolefinas polipropileno (PP), polietileno de alta densidade (HDPE) e polietileno de baixa densidade (LDPE). A preferência por essas matrizes se deve tanto a baixa resistência térmica das fibras vegetais como ao baixo custo e ampla variedade de aplicações destas resinas poliméricas [12,13]. Neste estudo, compósitos híbridos baseados em resíduos de fibras vegetais, argila organofilizada e HDPE foram preparados por extrusão e as suas propriedades foram avaliadas. O HDPE foi selecionado para este estudo por se tratar de um termoplástico largamente utilizado por causa das suas propriedades mecânicas, resistência química, barreira à água, fácil processamento e baixo custo [5, 14].

Experimental

Materiais: Os materiais utilizados neste trabalho foram: HDPE (HDPE JV060U – grade comercial, Braskem), com MFI = 6,41g / 10 min a 190°C / 2,16, densidade específica = 0,951g/cm³; resíduos de fibras de piaçava (*Attalea funifera* Mart) e da casca da castanha-do-brasil (*Bertholletia Excelsa*); argila brasileira conhecida como chocolate proveniente do município de Boa Vista – PB.

Modificação da argila: A argila chocolate foi modificada organicamente pela reação de troca catiônica com a adição de sal quaternário de amônio de acordo com metodologia desenvolvida por Valenzuela – Díaz [15].

Preparação das fibras vegetais: Os resíduos de fibras de piaçava (piaçava) e de cascas da castanha-do-brasil (CCB) foram lavados em água corrente e em seguida com água destilada. As fibras foram então secas a 80 ± 2 ° C por 24 h em uma estufa com circulação de ar. As fibras secas foram reduzidas a um pó (tamanho de partículas ≤ 250 µm) utilizando um moinho de bolas.

Processamento dos materiais compósitos: Os materiais compósitos preparados conforme as formulações apresentadas na Tabela 1 foram obtidos por meio de processamento por extrusão, utilizando uma extrusora dupla rosca modelo ZSK18 Megalab, da Coperion Werner & Pfeiderer GmbH & Co. KG.

Tabela 1 – Formulação dos materiais compósitos preparados

Compósito	HDPE (%) ^(*)	Argila Modificada (%) ^(*)	Fibras de Piaçava (%) ^(*)	Fibras de CCB (%) ^(*)
HDPE/Piaçava	60	---	40	---
HDPE/CCB	60	---	---	40
HDPE/ARGILA	97	3	---	---
HDPE/ARGILA/Piaçava	67	3	30	---
HDPE/ARGILA/CCB	67	3	---	30

(*) porcentagem em massa

Caracterização

Ensaio mecânicos e termomecânicos: foram realizados ensaios de tração (ASTM D638), de flexão (ASM D790), impacto Izod (ASTM D256) e determinação da temperatura de distorção térmica “HDT” (ASM D648).

Difração de raios X (DRX): a difração de raios X da argila modificada e não modificada foi determinada em um difratômetro modelo Rigaku DMAX 2200 com radiação CuK α ($\lambda = 1.54$ nm) operado em 40 kV e 40 mA, com 2θ variando entre 2° e 15° .

Resultados e Discussão

Difração de raios X (XRD): A Figura 1 apresenta os espectros de difração de raios X para a argila chocolate antes e após a modificação com sal quaternário de amônio.

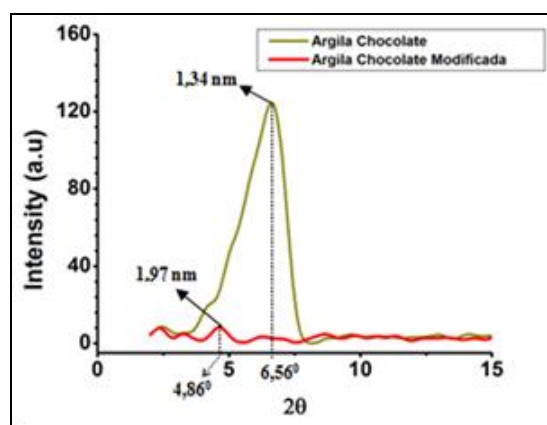


Figura 1 – Espectros de XRD para a argila chocolate natural e para a argila chocolate modificada. Pode-se observar na Fig.1 um deslocamento do pico na posição 2θ igual a $6,56^\circ$, que se refere a uma distância interlamelar de 1,34 nm da argila chocolate natural para a posição 2θ igual a $4,86^\circ$, referente à distância interlamelar de 1,97 nm para a argila chocolate após a modificação. Estes resultados indicam um aumento da distância entre as lamelas da nanoargila após a modificação o que pode facilitar a intercalação das moléculas do HDPE entre as lamelas da argila.

Ensaio Mecânicos e Termomecânicos: Ensaio mecânicos de tração: A Figura 2 apresenta as curvas tensão-deformação obtidas nos ensaios mecânicos de tração para o HDPE puro e para os seus compósitos processados. Pode-se observar nesta figura aumentos no módulo elástico e na tensão para os compósitos quando comparados com os valores para o HDPE puro. Estes valores são ainda maiores para os compósitos híbridos HDPE/Fibra/Argila.

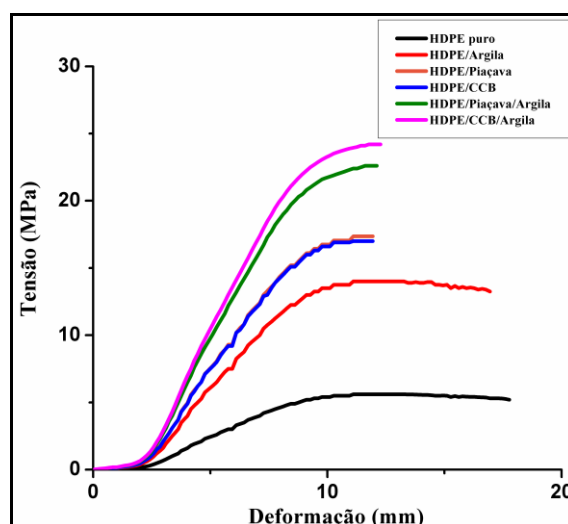


Figura 2 – Curvas tensão-deformação para o HDPE puro e para os seus compósitos processados

Os resultados dos ensaios mecânicos e termomecânicos para o HDPE puro e para os seus compósitos processados estão sumarizados na Tabela 2.

Tabela 2 – Resultados dos ensaios mecânicos e termocânicos para o HDPE e seus compósitos

Propriedades	HDPE PURO	HDPE/ ARGILA	HDPE/ Piaçava	HDPE/ CCB	HDPE/ Piaçava/ Argila	HDPE/ CCB/ Argila
Resistência à tração no ponto de ruptura (MPa)	5,6±0,4	14,2±0,4	17,3±0,3	17,3±0,7	22,4±0,6	23,5±0,5
Elongação no ponto de ruptura (%)	200±6,9	47,2±4,8	11,5±0,1	11,6±0,1	23,4±0,4	23,0±0,3
Resistência à Flexão (MPa)	17± 0,3	14,2±0,4	22,6±0,9	22,2±0,5	22,6±0,6	22,5±0,4
Módulo de Flexão (GPa)	0,7 ± 0,0	0,4±0,0	1,45±0,0	1,5±0,04	0,4± 0,0	0,5±0,0
Impacto Izod (J/m)	77,0±1,6	101±2,4	22,7±1,3	28,6 ±0,8	47,2±0,6	46,7±0,8
HDT (°C)	56,3±0,1	62,4±4,2	65,8±2,6	65,6±3,5	60,5±3,8	59,7±2,7

Pode-se observar na Tabela 2 ganhos na resistência à tração do HDPE da ordem de 150 % para os compósitos HDPE/Argila, ganhos da ordem de 200 % para HDPE/Fibras e ganhos de até 300 % para os compósitos híbridos HDPE/Fibras/Argila. Por outro lado, altos módulos de flexão foram obtidos apenas nos compósitos reforçados com fibras. Os resultados mostraram que a adição de argila chocolate melhora a resistência à tração, ao impacto e a temperatura de distorção térmica do HDPE, mas tem um efeito negativo sobre a resistência e módulo de flexão do material. Com relação a temperatura de distorção térmica os melhores ganhos foram obtidos para os compósitos reforçados com resíduos de fibras vegetais.

Conclusões

Neste estudo, compósitos híbridos baseados em resíduos de fibras vegetais, argila organofilizada e HDPE foram preparados por extrusão e as suas propriedades foram avaliadas. Os resultados de DRX mostraram um aumento da distância interlamelar da argila chocolate natural após a modificação o que pode facilitar a intercalação das moléculas do HDPE entre as lamelas da argila. Os resultados mecânicos de tração mostraram ganhos de módulo elástico e de resistência à tração para todos os materiais compósitos processados. Estes ganhos foram ainda maiores para os compósitos híbridos HDPE/Fibra/Argila. Aumentos na resistência à flexão e na temperatura de distorção térmica dos materiais compósitos também foram observados. Estes resultados mostraram que o processo de hibridização, associando resíduos de fibras vegetais e argila organofílica em matriz de HDPE pode ser uma alternativa para a obtenção de materiais compósitos poliméricos com propriedades diferenciadas.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN-CNEN/SP), à FAPESP e ao CNPq pelo suporte para a realização deste trabalho.

Referências Bibliográficas

1. N. Saba; M.T.Paridah; M. Jawaid. Mechanical properties of kenaf fibre reinforced polymer composite: A review. *Construction and Building Materials* 2015,76, 87
2. D.R. Mulinari; H.J.C. Voorwald; M.O.H. Cioffi; M.L.C.P da Silva; S.M. Luz, Preparation and properties of HDPE/sugarcane bagasse cellulose composites obtained for thermokinetic mixer. *Carbohydrate Polymers*, 2009, 75, 317
3. P.Wambua; J. Ivens; I. Verpoest, Natural fibres: Can they replace glass in fibre reinforced plastics? *Composites Science and Technology*, 2003, 63, 1259
4. S. Pavlidoua, C.D. Papaspyrides. A review on polymer-layered silicate nanocomposites. *Progress in Polymer Science*, 2008, 33, 1119
5. A.V. Ortiz; J.G. Teixeira; M.G. Gomes; R.R. Oliveira; F.R.V. Díaz; E.A.B. Moura. Preparation and characterization of electron-beam treated HDPE composites reinforced with rice husk ash and Brazilian clay. *Applied Surface Science*, 2014, 310, 331
6. R. Barbosa, E.M. Araújo, L.F. Maia, O.D. Pereira, T.J.A. de Melo, E.N. Ito, Morfologia de Nanocompósitos de Polietileno e Poliamida 6, *Polim.: Cienc. Tecnol.* 2006, 16, 246
7. A.K. Mohanty; M. Misra; L.T. Drzal. Sustainable Bio-Composites from Renewable Resources: Opportunities and Challenges in the Green Materials World. *Journal of Polymers and the Environment*, 2002, 10, 19.
8. Z.N. Azwa; B.F. Yousif; A.C. Manalo, W. Karunasena. A review on the degradability of polymeric composites based on natural fibres. *Materials and Design*, 2013, 47, 424.
9. G. Koronis; A. Silva. M. Fontul. Green composites: A review of adequate materials for automotive applications. *Composites: Part B*, 2013, 44, 120.
10. I. Babaei; M. Madanipour; M. Farsi; A. Farajpoor. Physical and mechanical properties of foamed HDPE/wheat straw flour/nanoclay hybrid composite. *Composites: Part B*, 2014, 56, 163
11. R.. Huang; X. Xu; S. Lee; Y. Zhang; B. J. Kim; Q. Wu. High Density Polyethylene Composites Reinforced with Hybrid Inorganic Fillers: Morphology, Mechanical and Thermal Expansion Performance. *Materials*, 2013, 6, 4122
12. M.N. Ichazo; C. Albano; J. González; R. Perera; M.V. Candal. Polypropylene/wood flour composites: treatment on the tensile properties. *Composite Structure*, 2001, 54, 207.
13. K. Joseph; S. Thomas; C. Pavithran. Effect of chemical treatment on tensile properties of short sisal fibre-reinforced polyethylene composites. *Polymer*, 1996, 37, 5139.
14. J. Gonzalez-Benito; J. Martinez-Tarifa; M.E. Sepúlveda-García; R.A. Portillo; G. Gonzalez-Gaitano. Composites based on HDPE filled with BaTiO₃ submicrometric particles. Morphology, structure and dielectric properties. *Polymer Testing*, 2013, 32 1342.
15. A.A. Silva; F.R. Valenzuela-Diaz; G.S.V. Martins; M.G.F. Rodrigues. Preparação de argilas organofílicas usando diferentes concentrações de sal quaternário de amônio. *J. Cerâmica*, 2007, 53, 417.