

## ESTABILIDADE TÉRMICA DE COMPÓSITOS DE POLIPROPILENO COM FIBRAS DE CAMBARÁ, COCO, SISAL E PIAÇAVA

Claudio R. Passatore<sup>1</sup>, Alcides L. Leão<sup>2</sup>, Celso L. de Carvalho<sup>1</sup> e Derval S. Rosa<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal do ABC – UFABC - Av. dos Estados, 5001 - Bairro Bangu – Santo André - SP – Brasil - CEP 09210-971 (\*[dervalrosa@yahoo.com.br](mailto:dervalrosa@yahoo.com.br))

<sup>2</sup> Faculdade de Ciências Agrônômicas – UNESP – Rua José Barbosa de Barros, 1780 – Botucatu – SP – Brasil – CEP 18610-307

**Resumo:** O objetivo deste trabalho foi apresentar os resultados de estabilidade térmica de compósitos de polipropileno (PP) com diferentes conteúdos (20, 40 e 60%, m/m) de fibras naturais vegetais (cambará, coco, sisal e piaçava). As amostras foram preparadas utilizando um misturador termocinético de alta intensidade tipo K-Mixer, posteriormente moídas e injetadas para análise das propriedades térmicas. Para análise foi realizado ensaio termogravimétrico no PPpuro, PPpuro processado sem e com aditivos, nas fibras e nos compósitos. Os resultados mostraram a viabilidade do uso destas fibras em compósitos poliméricos, inclusive em elevados teores de fibras. Houve um aumento da estabilidade térmica dos compósitos para todas as fibras, sendo que este foi maior para a fibra de cambará, seguida da fibra de sisal, e posteriormente, de forma similar, para as fibras de coco e piaçava.

**Palavras-chave:** compósitos, fibras naturais vegetais, polipropileno, estabilidade térmica.

### Introdução

Nos últimos 20 anos foram realizados, na comunidade científica e na indústria, desenvolvimentos de novos materiais poliméricos, em especial, de compósitos reforçados com fibras naturais e minerais, visando aplicações nas áreas aeroespacial, petroquímica, naval, automobilística, construção civil, entre outros<sup>[1-3]</sup>. Entre as matrizes poliméricas, os polímeros termoplásticos, como o náilon, o polipropileno, o polietileno, entre outros e termofixos como poliéster insaturado e resina epóxi, estão sendo utilizados em compósitos com fibras naturais, oriundas de madeira, abacaxizeiro, linho, bagaço de cana, sisal, coco, piaçava, palha de trigo, palmeira, juta e curauá, entre outras<sup>[4-7]</sup>.

O uso de fibras naturais, na obtenção de compósitos com matriz polimérica, possui significativa importância em relação aos aspectos ambientais, socioeconômicos e no desenvolvimento de uma sociedade sustentável, buscando ainda, estimular o avanço das áreas rurais e obter materiais utilizando baixo consumo energético, matérias primas abundantes e renováveis, não tóxicos e biodegradáveis, com ainda, a diminuição do descarte inadequado dos resíduos e sua reciclagem<sup>[8-9]</sup>. Nestes compósitos a falta de adesão superficial entre a fibra/matriz, devido as fibras serem hidrofílicas e os polímeros hidrofóbicos, interferem nas propriedades obtidas em tais materiais e este é o maior problema para um emprego efetivo destes compósitos<sup>[8]</sup>. A literatura apresenta uma investigação do efeito do uso de aditivos de acoplamento, do teor de umidade das fibras, da presença ou não de tratamento destas, do teor de fibras em compósitos com matriz polimérica e a influência destes parâmetros na degradação térmica das fibras e dos compósitos<sup>[4, 8, 10-13]</sup>.

Embora haja diversos trabalhos com o tema, há uma carência de estudos contendo uma comparação de compósitos com diferentes tipos de fibras, em especial para teores acima de 40%, m/m. Este trabalho tem como objetivo analisar as propriedades térmicas de compósitos de PP contendo quatro fibras naturais vegetais (madeira cambará, coco, sisal e piaçava), buscando a obtenção de compósitos com elevados teores de incorporação destas (até 60%, m/m).

### Parte Experimental

**1.1. Materiais:** PP copolímero (tipo CP 202XP) fornecido em forma de *pelets* pela Braskem S.A. (Triunfo, RS, Brasil), com índice de fluidez de 26 g/10min (ASTM D1238) e como aditivo de acoplamento foi utilizado o Licocene PP MA 7452 TP (PP-g-AM) na forma de grãos fornecidos pela Clariant S/A (São Paulo, SP, Brasil). Como lubrificante externo e interno foram utilizados, respectivamente, o Licolub H12 da Clariant S/A (São Paulo, SP, Brasil) e o estearato de cálcio da Chemson Ltda. (Rio Claro, SP, Brasil) e como antioxidante utilizou-se o Hostanox da Clariant S/A (São Paulo, SP, Brasil).

**1.2. Processamento dos compósitos:** Para processamento dos compósitos foi utilizado misturador termocinético tipo *K-Mixer* modelo MH-1000 CT da MH Equipamentos Ltda. (Guarulhos, SP, Brasil), com sonda de controle de temperatura e sistema para remoção de umidade dos materiais durante o processamento.

As fibras de madeira cambará, de coco, de sisal e de piaçava foram moídas *in natura* em moinho de facas móveis e fixas da marca Tecnal Ind. Com. Imp. e Exp. de Equipamentos para Laboratório Ltda. (Piracicaba, SP, Brasil) modelo TE-625 e posteriormente peneiradas em peneira manual de 8 mesh.

As amostras foram preparadas, segundo a Tabela 1, em bateladas (4 cargas de cada composição). As matérias primas foram pesadas e processadas, com alimentação direta de todos os materiais e mesmos parâmetros de temperatura e velocidades de processamento, que foram de 190 °C, 3800 rpm e 3000 rpm, respectivamente.

Tabela 1 – Proporção em massa de componentes para preparação das formulações.

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
Cambará, Coco, Sisal, Piaçava	20,0	74,7	0,12% Antioxidante Hostanox
	40,0	54,7	2% Licoclub H12
	60,0	34,7	3% Licocene PP MA 7452

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

**1.3. Preparação das amostras:** Após a preparação dos compósitos, estes, na forma de borra, foram moídos em moinho P2005G 20 CV, da fabricante Primotécnica Mecânica e Eletricidade Ltda. (Mauá, SP, Brasil), com 3 facas rotativas, 2 facas fixas e tela com furos de Ø8mm. Posteriormente, as amostras foram injetadas utilizando uma máquina modelo PIC-BOY 22, do fabricante Petersen & Cia Ltda. (Sorocaba, SP, Brasil), com capacidade de injeção de 22 g de poliestireno. O tempo total do ciclo de injeção foi de 30 s e as temperaturas utilizadas nas zonas 1 (bico), 2 e 3 foram de 210 °C, 210 °C e 180 °C, respectivamente.

**1.4. Ensaio de análise térmica:** Para análise térmica foram executados ensaios em aparelho modelo STA 449 F3 Jupiter da Netzsch em atmosfera de N<sub>2</sub>, taxa de aquecimento de 10 °C/min, na faixa de 25 a 800 °C e os dados tratados com auxílio do software Proteus e Origin 8.

## Resultados e Discussão

### 2.1 Análise das propriedades térmicas

A Fig. 1 apresenta as curvas de perda de massa e a primeira derivada da TG em relação à temperatura do PPpuro, deste após processamento e do PP com todos os aditivos de processamento e compatibilização utilizados na preparação dos compósitos.

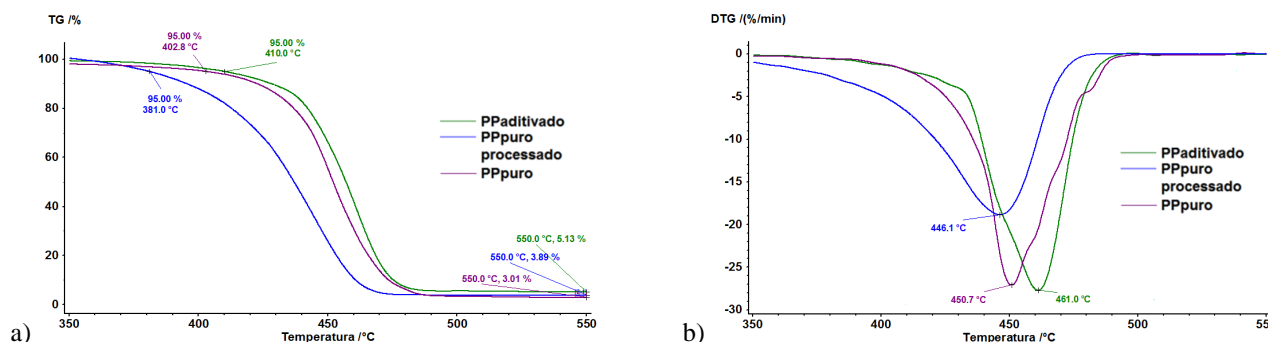


Figura 1 – Ilustrações dos resultados: a) Curva de perda de massa em função da temperatura para o PPpuro, PPpuro processado e PPaditivado. b) Curva da primeira derivada da TG para o PPpuro, PPpuro processado e PPaditivado

Conforme apresentado na Fig. 1 é possível verificar que o processamento (PPprocessado) reduz a temperatura inicial de degradação do PP, provavelmente, devido a quebra de cadeias em função do cisalhamento ocorrido durante o processamento<sup>[11]</sup> e que a sua aditivção (PPaditivado) aumenta a estabilidade térmica deste, mesmo após processamento com os mesmos parâmetros de processo, devido a estabilização térmica gerada pelos aditivos, principalmente do antioxidante térmico. Na literatura, verifica-se que o maior pico de degradação do PP refere-se à degradação de ligações saturadas e insaturadas dos átomos de carbono e que um único pico e o deslocamento para maiores temperaturas indicam uma boa dispersão dos aditivos na matriz<sup>[13-14]</sup>.

Na Tabela 2 são apresentadas as temperaturas de início de degradação térmica a 5% de perda de massa<sup>[4]</sup> e posteriormente com 10% e a Fig. 2 a ilustração do detalhe do gráfico de perda de massa em função da temperatura para as mesmas fibras. Observa-se que a fibra de piaçava possui uma estabilidade térmica maior que as demais fibras e a fibra de cambará possui uma maior quantidade de água em sua composição, fato confirmado na Fig. 3.

Na Tabela 3 são apresentados as frações de componentes presentes nas fibras e na Fig. 3 a ilustração da perda de massa em função da temperatura com detalhe das fases destes componentes. Segundo estudos a perda de massa na temperatura de até 150 °C é atribuída à perda de água em regiões inter e intra – moleculares, entre 200 e 260 °C ocorre à degradação da hemicelulose, entre 240 e 350 °C da celulose, entre 280 a 500 °C da lignina e a partir de 500 °C há a carbonização das fibras<sup>[8, 13]</sup>. As fibras de piaçava e coco apresentaram maiores teores de resíduos, o que é atribuído, a maior quantidade de componentes inorgânicos, que não sofrem decomposição até 800 °C<sup>[8]</sup>. Percebe-se ainda, uma

acentuada perda de massa, em todas as fibras, a partir dos 200 °C, indicando que a temperatura ideal de processamento deve ser inferior a esta<sup>[12]</sup>, sendo que, neste trabalho, os compósitos foram processados a 190 °C.

Tabela 2 - Temperatura de início de degradação para 5% de perda de massa, temperatura de degradação térmica para 10% de perda de massa e máxima temperatura de degradação das fibras de cambará, coco, sisal e piaçava.

Tipo de fibra	Temperatura de início de degradação a 5% (°C)	Temperatura de degradação a 10% (°C)	Máxima temperatura de degradação (°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 piaçava	80,6	236,2	348,6

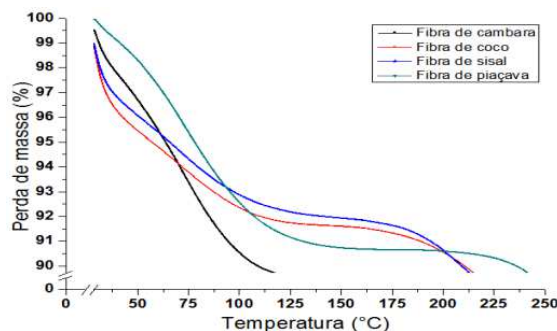


Figura 2 - Ilustração com detalhe da perda de massa em função da temperatura para as fibras de cambará, coco, sisal e piaçava.

Tabela 3 - Frações de massa de água, hemicelulose, celulose, lignina, carbonizada e residual para as fibras de cambará, coco, sisal e piaçava.

Fibra	Perda de massa (%)					
	Água 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%	3,54%	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 piaçava	9,23%	3,31%	33,75%	43,86%	8,97%	28,17%

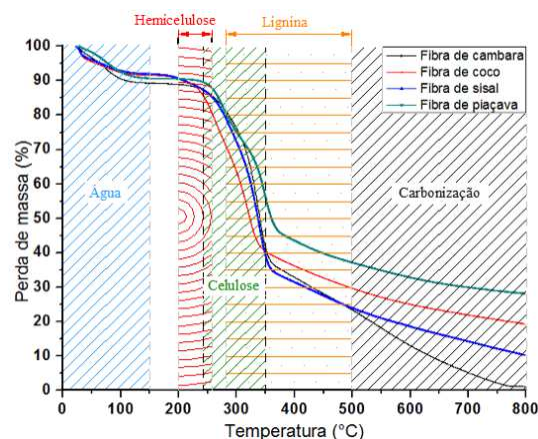


Figura 3 - Ilustração da perda de massa em função da temperatura com detalhe das fases de componentes para as fibras de cambará, coco, sisal e piaçava.

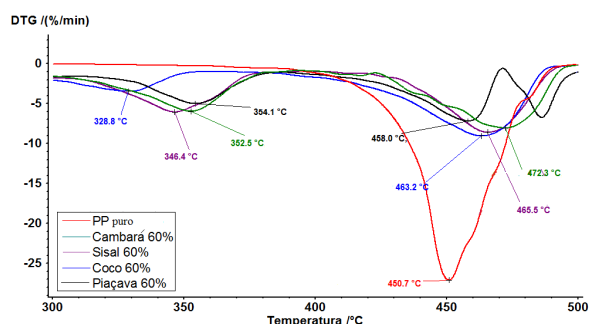
Na Tabela 4 e na Fig. 4 são apresentadas as temperaturas de degradação e a ilustração dos picos de temperatura dos compósitos em comparação ao PPpuro, sendo possível observar que os compósitos não apresentam somente uma etapa de decomposição, como o PP, e sim dois picos distintos. Segundo estudos, o primeiro corresponde a degradação da celulose e da lignina presente nas fibras e o segundo das ligações saturadas e insaturadas, pertencentes a matriz polimérica<sup>[10, 14]</sup>.

A temperatura de degradação máxima ( $T_{dm}$ ) ocorreu na seguinte seqüência, primeiramente das fibras (Tabela 2), depois do PP (Figura 1b) e por último dos compósitos (Tabela 4, 2° pico de degradação), sendo esta de maneira crescente, o que indica uma boa interação entre a fibra e a matriz polimérica<sup>[4, 14]</sup>. As maiores temperaturas de início de degradação dos compósitos em relação às fibras, são ocasionadas pela proteção das fibras pela matriz polimérica (PP), presente nos compósitos<sup>[13]</sup>. Os maiores valores para as  $T_{dm}$  dos compósitos em relação ao PPpuro salientam a boa interação fibra-matriz dos compósitos e a melhora da estabilidade térmica destes, mesmo com maiores teores de fibra nos compósitos (40 e 60%, m/m).

Os compósitos obtidos com fibras de coco e sisal apresentaram equivalentes temperaturas de degradação máximas, não ocorrendo variação com os diversos teores das fibras, demonstrando boa dispersão entre a fibra e a matriz, para tanto, outros estudos com a análise desta interação são recomendados pelos autores deste artigo.

Tabela 4 - Temperaturas de início de degradação a 5% de perda de massa e máxima degradação nos 1° e 2° picos para os compósitos e o PPpuro.

Compósito	Temperaturas (°C)		
	Início de degradação	Máxima degradação	Máxima degradação
	5%	1° Pico	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



## Conclusão

Este trabalho demonstra a viabilidade do uso de elevados teores de fibras naturais vegetais no preparo de compósitos ecologicamente amigáveis. Os resultados mostraram que houve o aumento da estabilidade térmica dos compósitos em todos os teores de fibras, sendo que, este aumento foi de até 21 °C para o compósito com fibra de cambará com 60%, m/m. A aditivção, inclusive dos agentes de acoplamento, foram adequadas e aumentaram a estabilidade térmica da matriz polimérica, para o uso desta, na preparação dos compósitos. O aumento da estabilidade térmica com o uso das fibras naturais, para os mesmos teores, foi mais acentuada para a fibra piaçava, seguida da cambará e igualmente para sisal e coco. Possivelmente o aumento da estabilidade térmica foi provocado pelos diferentes teores de massa residual e lignina presente nas fibras.

## Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPESP pelo auxílio financeiro (processo n° 2012/13445-8), aos técnicos da UFABC pela ajuda na análise, a Clariant Aditivos e a Chemson pela doação de materiais e à MH Equipamentos pela disponibilização de uso do equipamento para preparação dos compósitos.

## Referências

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. Umopathy; 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. *Dissertação de mestrado em ciências mecânicas*, 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. *Associação Brasileira de Polímeros*. 2011, p. 90-97.
12. A.L. Catto. *Tese de mestrado universidade 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.