

MADERA PLÁSTICA DE POLIPROPILENO REFORZADO CON HARINA DE MADERA: EFECTO DE LA ADICIÓN DE AGENTES COMPATIBILIZANTES PROVENIENTES DE RECURSOS RENOVABLES

WOOD-PLASTIC COMPOSITES BASED ON POLYPROPYLENE AND WOOD FLOUR: EFFECT OF ADDITION OF COUPLING AGENTS FROM RENEWABLE RESOURCES

Matheus Poletto¹, Janaína Junges², Ademir J. Zattera³, Ruth M. C. Santana⁴

RESUMEN

Compósitos de polipropileno reciclado (PPr) con harina de madera de la especie Pinus elliottii (PIE) fueron desarrollados utilizando aceite de soya, ácido esteárico, ácido caprílico y polipropileno grafitizado con ácido itacónico (PPgAI) como agentes compatibilizantes. Los compósitos fueron procesados en extrusora de doble husillo co-rotante y posteriormente moldados por inyección. Los materiales fueron caracterizados a través de ensayos mecánicos, termogravimétricos, morfológicos, físicos y por ángulo de contacto. Los resultados de los ensayos mecánicos demostraron que el aceite de soya actuó como plastificante y redujo las propiedades mecánicas de los compósitos. Por otro lado, la adición de ácido esteárico, ácido caprílico y PPgAI generó un aumento de la resistencia a flexión de 8, 20 y 29%, respectivamente, comparado al compósito sin compatibilizante. El compósito desarrollado con el agente compatibilizante comúnmente utilizado, el polipropileno grafitizado con anhídrido maleico (PPgAM), presentó un aumento de 35% en la resistencia a la flexión. Resultados del análisis termogravimétrica (TGA), del compósito de PPr con aceite de soya presentó una reducción de su estabilidad térmica en 3% de pérdida de masa, lo que puede estar asociado a la mayor cantidad de oxígeno en su estructura molecular, lo que facilita mayor movilidad de las cadenas con el aumento de la temperatura y que pueden acelerar el proceso de degradación. En el caso de los compósitos con ácido caprílico y PPgAI mostraron un aumento superior a 10°C en la temperatura de 3% de perda de masa cuando comparados al compósito sin compatibilizante, indicando un aumento de la estabilidad térmica de estos compósitos. Los resultados de los análisis de microscopia electrónica de Barrido comprobaron la mayor interacción entre las fases (harina de madera y la matriz de PPr) para los compósitos desarrollados con ácido caprílico y PPgAI; y en relación a los resultados del ángulo de contacto de los materiales, mostraron que la incorporación del agente compatibilizante grafitizado originó un aumento de la energía superficial de la matriz polimérica promoviendo una mejor interacción con la carga vegetal (hidrofílica).

Palabras clave.- Madera plástica, Reciclaje mecánica, Agente compatibilizantes, Harina de madera.

¹Investigador del Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil y del Laboratorio de Polimeros, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, Brasil,

²Investigadora del Laboratorio de Polímeros, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, Brasil,³Investigadora del Laboratorio de Polímeros, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, Brasil,

⁴Investigador del Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil y del Laboratorio de Polimeros, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, Brasil.

ABSTRACT

Wood plastic composites of recycled polypropylene PPr and Pinus elliottii (PIE) were developed using soybean oil, stearic acid, caprylic acid and itaconic acid grafted with polypropylene (PPgAI) as coupling agents. The composites were processed in a co-rotating twin screw extruder and injection molded. The materials were characterized by mechanical properties, thermogravimetric analysis, morphological, physical and contact angle. The results showed that soybean oil acted as a plasticizer and reduced mechanical properties of composites. On the other hand, the addition of stearic acid, caprylic acid and PPgAI resulted in an increase in flexural strength of 8, 20 and 29%, respectively, when compared to the composite without compatibilizer. The composites developed with coupling agent commonly used, polypropylene grafted with maleic anhydride (PPgAM) had a 35% increase in flexural strength. TGA results showed that the composite with soybean oil showed a reduction of thermal stability by 3% mass loss, which may be associated with more oxygen in their molecular structure and promote greater mobility of the polymer chains with increase the temperature and which may accelerate the degradation process. Composites with caprylic acid and PPgAI showed an increase above 10 ° C in temperature of 3% mass loss when compared to the composite without compatibilizer. SEM analysis showed the greater interaction between the wood flour and PPr for composites developed with PPgAI and caprylic acid. The results of contact angle showed that the incorporation of a PPgAM caused an increase in surface energy of the polymer matrix which may promote better interaction with hydrophilic wood flour.

Keywords.- Wood plastic composites, Mechanical recycling, Coupling agent, Wood flour.

INTRODUCCIÓN

En los últimos años la industria de materiales compósitos termoplásticos creció significativamente y viene cada vez más utilizando fibras naturales en compósitos con aplicaciones en la industria automotiva, de construcción civil entre otras. Las fibras naturales son cada vez más utilizadas en diversos segmentos de la industria por ser provenientes de fuentes renovables, biodegradables, de bajo costo y son menos abrasivos a los equipamientos durante su procesamiento, comparadas a las fibras inorgánicas [1, 3].

Los residuos poliméricos provenientes de la colecta selectiva del residuo urbano, también constituyen una fuente promisoría para el desarrollo de los compósitos termoplásticos, especialmente por causa del gran volumen generado diariamente [4].

La utilización de polímeros reciclados con residuos de madera para el desarrollo de compósitos, promueve la reducción de la cantidad de residuos destinados al relleno sanitario, así como el bajo costo de los productos desarrollados [3 y 4].

Por otro lado, la limitación del uso de fibras naturales en los compósitos termoplásticos es su baja compatibilidad entre las fibras vegetales, debido a su carácter hidrofílico y el carácter hidrofóbico de la mayoría de los polímeros termoplásticos [4,5].

Hasta el momento, la solución preferida para esta limitación en aplicaciones industriales es la adición de una pequeña cantidad de un tercer componente. Debido a sus características, este componente actúa como agente compatibilizante promoviendo la adhesión entre la fibra y la matriz polimérica.

El agente compatibilizante más utilizado es el anhídrido maleico grafitizado con poliolefinas [4, 7]. Sin embargo, este material contiene en su constitución, poliolefinas oriundas de un recurso no renovable como el petróleo. Este trabajo tiene como objetivo presentar otros compuestos químicos provenientes de fuentes renovables que puedan servir como alternativa al uso del anhídrido maleico como agente compatibilizante en compósitos termoplásticos.

EXPERIMENTAL

Materiales

El residuo de polipropileno fue abastecido por la Asociación de Recicladores Serrano; este residuo es oriundo de embalajes de mantequilla, provenientes de la colecta selectiva del municipio de Caxias do Sul-RS, Brasil. El pó de madera foi fornecido pela empresa Madarco S/A, situada en Caxias do Sul, Rio Grande do Sul-RS, como resíduo de proceso, proveniente de madera de reflorestamiento de la espécie *Pinuselliottii* (PIE) sin tratamiento superficial. Las partículas de madera poseen un tamaño medio de partícula entre 53-150 μm .

El polipropileno graftizado con anhídrido maleico (PPgAM) Polybond 3200 suministrado por la empresa Chemtura fue utilizado como compatibilizante comercial, como alternativa al PPgAM, cuatro compuestos naturales. El aceite de soya (SOJA) abastecido de la Imcopa Indústria de Óleos; ácido esteárico (AES) suministrado por la Merck; el ácido caprílico (ACP) abastecido por la Vetec Química y el PPgAI. La cantidad de agente compatibilizante adicionada fue de 2% en masa.

MÉTODOS

Preparación de los compósitos

Los residuos de PP fueron lavados con solución de detergente alcalino, triturado y seco en estufa a 80°C por 24 horas. La harina de madera fue previamente seco en estufa a 105°C por 24h. El aceite de soya y el ácido caprílico fueron manualmente mezclados a la harina de madera, mientras que el ácido esteárico fue disuelto en etanol y mezclado manualmente a la harina de madera. Para funcionalización de la matriz polimérica, las muestras conteniendo PPgAM y PPgAI fueron previamente extrusados con el PPr en extrusora de duplo-husillo co-rotante a 200 rpm con perfil de temperatura entre 170°C-190°C.

Los compósitos con 30% en masa de harina de madera fueron procesados en la extrusora de duplo-husillo co-rotante MH-COR-20-32. La extrusora posee diámetro de husillo de 20 mm y la razón de proporción de L/D 32, con degasage. La extrusión fue realizada con temperaturas variando entre 170°C-190°C a 200 rpm.

El material usado fue seco en estufa a 105°C por 24 horas y procesado en inyectora Himaco LH 150-80 entre 170-180°C y molde a 50°C.

Ensayos mecánicos

Los cuerpos de prueba para los ensayos mecánicos fueron acondicionados por 48h a temperatura de 23°C y 50% de humedad relativa, antes de la realización de los ensayos. El ensayo de flexión fue realizado en la máquina de ensayo universal EMICDL-3000, con la velocidad de 1,5 mm/min según la norma ASTM D 790.

Los ensayos de impacto IZOD con entalle fueron realizados con martillo de 1J en el equipamiento de la CEAST modelo Resil 25, conforme la norma ASTM D 256.

Microscopía electrónica de barrido

Las micrografías de los compósitos fueron obtenidas de cuerpos de prueba criogénicamente fracturados utilizando un microscopio electrónico de barrido, marca SHIMADZU, modelo Superscan SS-550, operando con tensión de aceleración de 15 kV. Las superficies fracturadas fueron metalizadas (cubiertas) con oro.

Análisis termogravimétrico

Los análisis termogravimétricos (TGA) fueron realizados en el equipamiento SHIMADZU TGA-50 con tasa de calentamiento de 10°C.min⁻¹, de 23°C hasta 800°C en atmosfera de N₂, utilizando aproximadamente 10 mg de muestra.

Ángulo de contacto

Las muestras fueron caracterizadas a través del análisis del ángulo de contacto y determinación de la energía superficial, para lo cual fue utilizado como líquidos de medida, agua y de yodo metano. Las medidas de los ángulos fueron hechas con el goniómetro Ramé-Hart modelo 100-00, conforme la norma ASTM D 724-89. Los valores de ángulo de contacto fueron utilizados para calcular la energía de superficie conforme la ecuación:

$$t = p + d$$

Donde t es la energía total de superficie; p y d son los componentes polar y disperso de la energía de superficie respectivamente [8].

Reometría capilar

Los análisis de la reometría capilar fueron realizadas en un reómetro Galaxy III Kayeness Inc., a la temperatura de 230°C e en el intervalo de tasa de cisallamiento de 50 a 2800 s⁻¹.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Como se puede observar en la Tabla 1, la adición de la harina de madera sirvió en la reducción de la resistencia a la flexión y también en la reducción de la resistencia al impacto de la muestra PPr/PIE comparada a la matriz de PPr, probablemente debido a la pobre adhesión entre la matriz apolar y la carga altamente polar [2,5]. Sin embargo, el módulo de flexión de la muestra PPr/PIE fue aproximadamente 67% superior al PPr. Este comportamiento está probablemente asociado al hecho de que las partículas de madera son más rígidas que la matriz polimérica y de esta forma, su adición al PPr causa el aumento de la rigidez del compuesto [2, 9].

Tabla 1. Propiedades mecánicas de los compositos.

Muestra	Resist.		Mód.
	Flexión (MPa)	Flexión (MPa)	Impacto (J/m)
PPr	33,0 ± 0,5	1158 ± 21	43,7 ± 3,8
PPrfunc.	4,3 ± 1,1	1132 ± 34	32,1 ± 2,0
PPr/PIE	32,7 ± 1,4	1929 ± 95	29,3 ± 1,0
PPr/PIE/SOJA	27,5 ± 0,8	1745 ± 63	32,1 ± 0,3
PPr/PIE/AES	35,3 ± 0,7	2190 ± 26	33,1 ± 0,3
PPr/PIE/ACP	39,4 ± 0,3	2229 ± 26	28,2 ± 0,5
PPr/PIE/PPgAI	42,2 ± 0,3	2063 ± 31	29,4 ± 1,2
PPr/PIE/PPgAM	44,3 ± 0,9	2271 ± 11	26,7 ± 0,9

Para las muestras donde fueron utilizados agentes compatibilizantes se observa un aumento de la resistencia a la flexión y del módulo de flexión. Cuando se compara la muestra sin compatibilizante, los compósitos con ácido esteárico, ácido octanóico, PPgAI y PPgAM presentaron un aumento en la resistencia a la flexión de 8, 20, 29 y 35% respectivamente, ver figura 1. Probablemente la mayor adhesión entre la fibra y la matriz polimérica provocada por la adición del agente compatibilizante ocasiona la formación de enlaces puentes de hidrógeno entre los grupos hidroxilo de las fibras de madera y los grupos carbonilo (C=O) o hidroxilo (OH) de los agentes compatibilizantes y los entre las interacciones entre las cadenas del PPr y del ácido octanóico. De esta forma, una mayor cantidad de esfuerzo puede ser transferida de la matriz para la carga de refuerzo, lo que origina un aumento de la resistencia a la flexión. La adición del aceite de soja originó en la reducción de la resistencia a la flexión y del módulo, pues, el aceite puede estar actuando como plastificante.

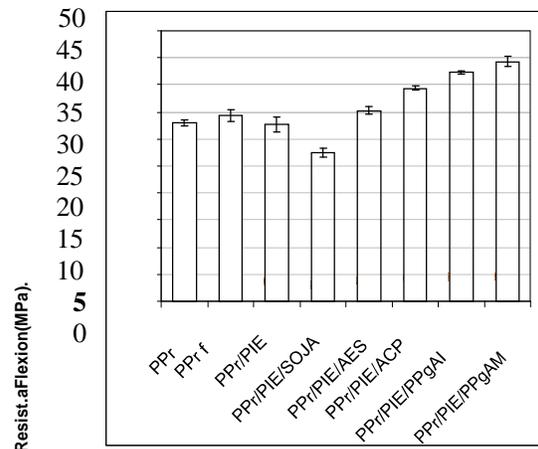


Fig.1: Resistencia a flexión del PPr, PPrf y de los compositos sin y con agente Compatibilizante.

Por otro lado, la resistencia al impacto disminuyó con la adición de los diversos tipos de agentes compatibilizantes utilizados. El aumento de la adhesión interfacial entre la matriz y el refuerzo resulta en la reducción de la movilidad de la matriz polimérica [10] y de esta forma, los compósitos pueden presentar fractura frágil debido al aumento de la rigidez del material reduciendo así la resistencia al impacto. Las

micrografías de los compósitos sin y con agente compatibilizante están presentadas en la Figura 2. En la Figura 2(a) correspondiente al compósito sin compatibilizante, se observa los orificios (vacíos) dejados por las fibras arrancadas en el momento de la fractura, así como el descolamiento de la fibra de la matriz polimérica, lo que sugiere una pobre adhesión interfacial en la interface fibra-matriz [5,10]. En la Figura 2(b) se observa mayor interacción entre el PPr y la harina de madera con la adición del agente compatibilizante y también es verificado trazos de matriz adherida sobre a fibra de madera, indicando mejor intercambio fibra-matriz [5,11], lo que confirma el aumento observado en la resistencia a la flexión, ya que de esta forma el esfuerzo mecánico puede ser transferido de la matriz para las fibras de refuerzo.

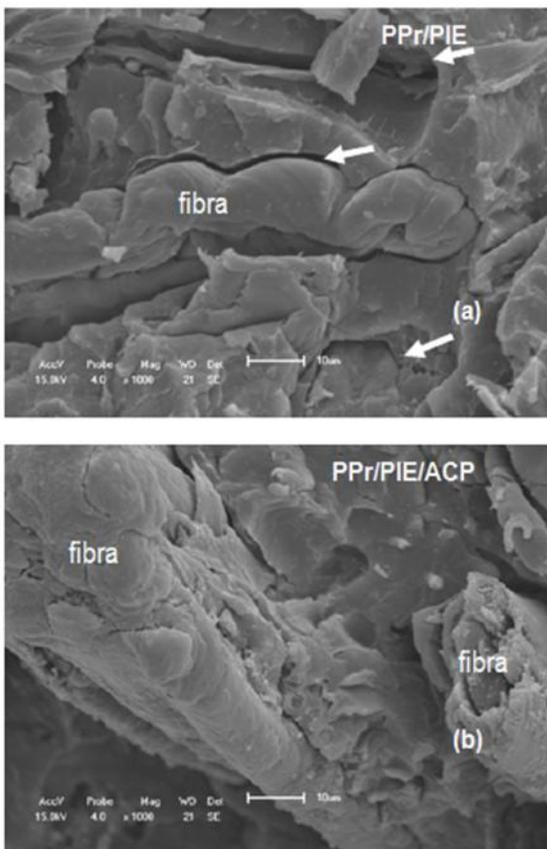


Fig. 2 Micrografías de los compósitos sin (a) y con (b) agente compatibilizante.

Otro análisis de caracterización que confirme el aumento de la interacción entre la fibra y la matriz funcionalizada es la medida del ángulo de contacto y la determinación de la energía superficial.

En la Tabla 2, la muestra de PPr posee los mayores valores de ángulo de contacto de su superficie con el agua y por lo tanto menor energía de superficie, demostrando así su naturaleza hidrofóbica de esta matriz polimérica.

El proceso de funcionalización de la matriz de PPr con los diferentes agentes funcionalizantes evaluados, especialmente el PPgAM que mostró una disminución de ángulo de contacto de 86° (PPr) a 80° (PPrf), indicando que la muestra PPrfunc pasó a ser un material más hidrofílico, conforme la Tabla 2.

La mayor hidrofiliidad de la matriz funcionalizado favorece la interacción con los grupamientos polares existentes en la harina de madera. De la misma forma, la energía superficial del PP funcionalizado es superior al de PPr.

En el caso de los compósitos desarrollados con los diferentes agentes compatibilizantes, estos también presentaron una disminución del ángulo de contacto y por lo tanto un aumento de la energía de superficie en función de la presencia de grupos polares provenientes tanto del compatibilizante como del refuerzo.

El aumento de la energía superficial observado para los compósitos desarrollados con agente compatibilizante, indica que la presencia de este tercer componente promueve una mejor interacción entre la matriz polimérica hidrofóbica y la carga vegetal hidrofílica, confirmando los resultados observados en la micrografía de la interface del compósito compatibilizado, Figura 2(b).

Se observa también que los compósitos de matriz polimérica funcionalizada presentaron mayor energía superficial que los que contienen los agentes compatibilizantes PpgAM, ACP e PPgAI.

Tabla 2. Ángulo de contacto y energía de superficie de las muestras estudiadas.

Muestra	(°) H ₂ O	Energía Superficial (mJ/m ²)
PPr	85,8 ± 3,0	27,8 ± 0,9
PPrfunc	79,7 ± 3,1	29,9 ± 0,5
PPr/PIE	84,7 ± 6,5	30,1 ± 1,1
PPr/PIE/SOJA	75,9 ± 4,0	31,4 ± 0,9
PPr/PIE/AES	84,2 ± 3,3	30,6 ± 0,8
PPr/PIE/ACP	79,5 ± 2,5	32,0 ± 1,9
PPr/PIE/PPgAI	81,9 ± 3,0	31,5 ± 1,5
PPr/PIE/PPgAM	81,0 ± 3,2	33,1 ± 1,8

Las curvas del análisis termogravimétricas son presentadas en la Figura 3.

Para la muestra de PPr-r, el proceso de degradación tiene inicio en torno de 330°C y se extiende hasta 450°C. La harina (pó) de madera, presenta leve pérdida de masa antes de los 100°C atribuida a la evaporación de agua [12]. La segunda pérdida de masa se inicia en 220°C y se extiende hasta 380°C y está asociada con la degradación de la hemicelulosa, celulosa y la lenta degradación de la lignina [12]. A temperaturas superiores de 400°C ocurre la degradación de la lignina y la evaporación de los componentes volátiles formados [13].

La estabilidad térmica de los compósitos es un parámetro importante en el procesamiento y utilización de los materiales compósitos. El detalle en la Figura 3 muestra que los compósitos PPr/PIE/PPgAI y PPr/PIE/ACP presentaron mayor estabilidad entre todos los compósitos evaluados dentro del intervalo de temperaturas comúnmente utilizada para el procesamiento de compósitos con matriz de PP. Este comportamiento puede indicar que la mayor compatibilidad provocada por la adición del PPgAI y el ACP aumenta la estabilidad térmica debido al mayor recubrimiento de la fibra por la matriz de PPr, ya que esta posee la temperatura de inicio de la degradación superior a la harina de madera. Por otro lado, la muestra PPr/PIE/SOJA presentó la menor estabilidad térmica de entre los compósitos estudiados. La mayor cantidad de grupos que contiene oxígeno en la estructura del

aceite de soja puede ayudar en la reducción de la temperatura de degradación del compósito.

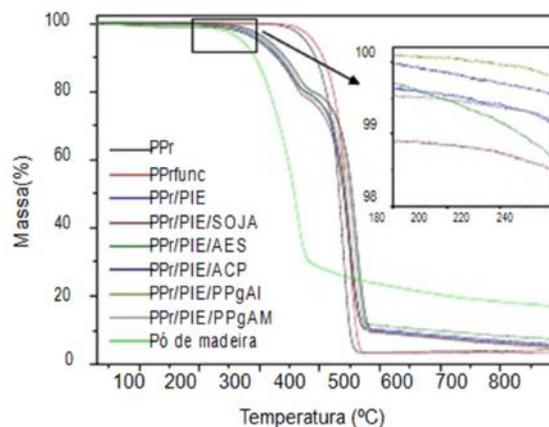


Fig. 3 Curvas termogravimétricas do PPr, harina (pó) de madeira y de los compósitos desarrollados.

La Tabla 2 presenta la temperatura donde la pérdida de masa equivale a 3%, T_i , las temperaturas de pico de la derivada y la cantidad de residuos a 800°C. Observase que para los compósitos PPr/PIE/ACP y PPr/PIE/PPgAI, la temperatura de 3% de pérdida de masa fue en torno de 11°C y 14°C, respectivamente.

Tabla 2 Propiedades térmicas del PPr, PIE y de los Compositos estudiados.

Muestra	T_i (°C)	Tpico1 (°C)	Tpico2 (°C)	Cenizas (%)
PPr	366,6	----	439,5	4,4
PPrfunc	377,8	----	449,1	3,5
PPr/PIE	283,8	352,9	450,7	5,9
PPr/PIE/SOJA	275,1	361,5	450,1	5,0
PPr/PIE/AES	280,8	366,2	457,4	4,9
PPr/PIE/ACP	295,5	368,5	459,7	5,4
PPr/PIE/PPgAI	297,7	369,7	461,6	4,8
PPr/PIE/PPgAM	290,1	367,4	459,2	4,8

La Figura 4 presenta el comportamiento reológico de los materiales, obtenidos por reometría capilar. Se puede verificar que la adición de la harina (pó) de madera causa aumento de la viscosidad de los compósitos, ya que la presencia de las partículas

de madera causa restricción al deslizamiento del material dificultando la movilidad de las cadenas poliméricas dificultando así el flujo del material fundido [14-15].

Los compósitos desarrollados con PPr/PIE/PPgAI, PPr/PIE/ACP y PPr/PIE/PPgAM presentaron los mayores valores de viscosidad cuando sometidas a tasas de cisallamiento entre 100 y 250 s^{-1} , conforme se detalla en la Figura 4. El aumento de la viscosidad a bajas tasas de cisallamiento con la adición de estos agentes compatibilizantes puede estar relacionado con el aumento de la adhesión fibra- matriz, confirmando los resultados anteriormente presentados.

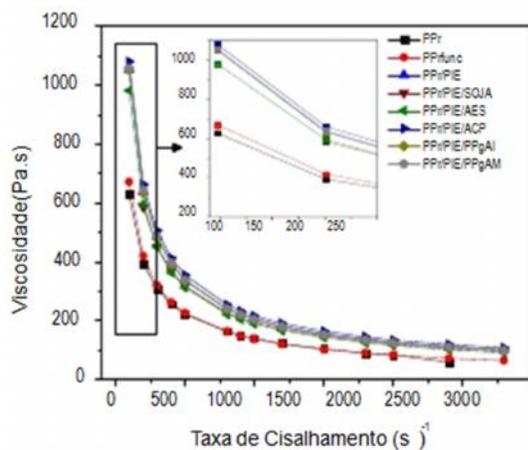


Fig. 4 Dependencia de la viscosidad con la tasa de cisallamiento para los materiales estudiados.

CONCLUSIONES

Los resultados demostraron que la adición del aceite de soya de la cadena triglicérida originó la reducción de las propiedades mecánicas evaluadas, así como la reducción de la estabilidad térmica de los compósitos debido posiblemente al hecho de que el aceite pueda estar actuando como plastificante. La funcionalización del PPr resultó en el aumento de la energía de superficie dejando el material más hidrofílico (más polar), y así de esta forma, aumentando la posibilidad de la interacción con la harina (pó) de madera.

El uso del PPgAI y del ACP generó compósitos con propiedades mecánicas comparables a los compósitos desarrollados con el compatibilizante

comercialmente utilizado, o PPgAM, así como el aumento de la estabilidad térmica y de la viscosidad de los compósitos posiblemente debido al aumento de la adhesión interfacial.

Finalmente se observó que compuestos provenientes de fuentes renovables como el ácido caprílico y el ácido itacónico pueden ser utilizados como agentes compatibilizantes en compósitos termoplásticos, con ventajas al uso de compatibilizantes oriundos de fuentes no renovables, sin originar pérdidas considerables en las propiedades evaluadas.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen gentilmente a Madarpo S.A., la Asociación de Recicladores Serrano por la donación de las muestras de madera y a residuos de PP e a CAPES por el apoyo financiero.

REFERENCIAS

1. Cui, Y., Lee, S., Noruziaan, B., Cheung, M. Tao, J. "Compos Part A" 39 (2008) 655.
2. Adhikary, K. B., Pang, S., Staiger, M. P., "Compos Part B", 39 (2008) 807.
3. Ashori, A., Nourbakhsh, "Bioresour Technol" 101(2010) 2515.
4. Poletto, M., Dettenborn, J., Zeni, M., Zattera, A. J., "Waste Manage" 31(2011) 779.
5. Kim H-S., Lee, B-H., Choi, S-W., Kim, S., Kim, H-J., "Compos Part A", 38 (2007) 1473
6. Habibi, Y., El-Zaway, W. K., Ibrahim, M. M., Dufresne, A., "Compos Sci Technol". 68 (2008), 1877.
7. Nygård, P., Tanem, B. S., Karlsen, P., Brachet, B., Leinsvang, "Compos Sci Technol" 68 (2008) 3418.
8. Santana, R. M. C., Manrich, S., "J Appl Polym Sci", 114 (2009) 3420.
9. Sombatsompop, N., Yotinwattanakumtorn, C., Thongpin, C. "J Appl Polym Sci", 97 (2005) 475.
10. Bengtsson, M., Le M., Baillif, K. Oksman, "Compos Part A. 38" (2007) 1922.
11. Poletto, M., Zeni, M., Zattera, A. J., "J. Thermoplast Compos Mater", DI: 10.1177/0892705711413627.
12. Shebani, A. N., Van Reenen, A. J., Meincken, M., "Termochim Acta", 471 (2008) 43.

- 13 **Araújo, J. R., Waldman, W. R.,** M.A De Paoli, *Polym Degrad Stab* 93 (2008) 1770.
- 14 **Bento, L. S., Silveira, M. R. S., Santana, R. M. C.** “10º Congresso Brasileiro de Polímeros” (2009), Foz do Iguaçu, PR, Brasil.
- 15 **Adhikary, K. B., Park, C. B., Islam, M. R., Rizvi, G. M.,** “*J Thermoplast Compos Mater* 24” (2011) 155.

Correspondencia: ruth.santana@ufrgs.br