

DESENVOLVIMENTO E RECICLAGEM DO POLIPROPILENO MODIFICADO PELA PRESENÇA DE TALCO

Terezinha J. Masson*
José A. M. Agnelli**

Resumo

Neste trabalho foram estudados compósitos virgens e reciclados mecanicamente, tendo, como matriz, o polipropileno (virgem) e, como fase particulada dispersa, atuando como agente reforçador, o talco, uma carga mineral particulada.

O compósito PP/T – 80% de polipropileno (PP) com 20% de talco (T) – foi desenvolvido em Reômetro de Torque Haake, preparado em Extrusora de Dupla Rosca e caracterizado após a primeira injeção e um reprocessamento por injeção.

Depois da primeira injeção obteve-se uma ação reforçadora e pela caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura verificou-se que o desempenho mecânico foi atribuído principalmente à interação interfacial entre a carga reforçante e o polímero. Pela Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) observou-se que o talco atuou como nucleante para o polipropileno.

Após o primeiro reprocessamento (reciclagem mecânica), o compósito PP/T apresentou variações inferiores a 15% nas propriedades mecânicas, nos ensaios térmicos e no índice de fluidez, o que é aceitável para a maioria dos sistemas poliméricos.

* Chefe do Departamento de Física da Universidade Presbiteriana Mackenzie. E-mail: exatas@mackenzie.com.br.

** Professor Adjunto do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos.

Abstract

This current work has studied virgin and mechanically recycled composites. The matrix was polypropylene (PP). The reinforcement used was talc, particulate mineral load.

The following composite: PP/T, polypropylene with 20% of talc; was developed in a Haake Torque Rheometer and it was prepared in an extrusion machine with twin-screw.

The characterization of this composite was made after the first injection and after the injection reprocessed material.

The reinforcing effect was obtained after the first injection in this composite.

The Scanning Electronic Microscopy (SEM) shows that the mechanical performance is due to the interfacial interaction between reinforcement and the polymer.

The Differential Scanning Calorimetry (DSC) technique was used to observe the polypropylene crystallization. It was observed that the talc and sawdust performed as polypropylene nucleating.

The analysis shows that the composite, after the reprocessments, have variations to 15% in the mechanical properties, thermal analysis and melt flow index. This variation is acceptable for most of the polymers systems.

1 INTRODUÇÃO

Os compósitos de polipropileno são desenvolvidos utilizando-se resinas diferenciadas, que permitem uma ampla gama de variações estruturais e morfológicas nos diferentes tipos de homopolímeros e copolímeros produzidos. Entre os polímeros, o polipropileno (PP) é um dos mais estudados quando se pretende obter polímeros carregados e/ou reforçados.^{1,2}

O talco é um silicato de magnésio hidratado natural, de fórmula química $(3 \text{ MgO} \cdot 4 \text{ SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$. Ele pode ocorrer em quatro formas de partículas: fibroso, lamelar, acicular e nodular. O talco conveniente para aplicação em polímeros consiste em partículas lamelares finamente moídas, é branco e, de preferência, de alta pureza.^{1,3}

O talco empregado na modificação da matriz de polipropileno foi o TALMAG GM-20, fornecido pela Magnesita S.A., que é um tipo lamelar, micronizado, de alta brancura e pureza, obedecendo a rigorosos padrões de controle.

O talco, como carga mineral, é utilizado em termoplásticos em percentagens de 10% até um máximo de 40% em massa, para redução da quantidade de resina ou como mineral funcional para a promoção de propriedades físicas, químicas e de processamento desejáveis no plástico.⁴ Sua estrutura cristalina, a textura lamelar e o comportamento reológico explicam as propriedades mais notáveis dos compósitos termoplásticos carregados com talco, especificamente para melhorar a estabilidade dimensional, aumentar a rigidez e elevar a temperatura de deflexão ao calor (resistência ao calor), mantendo boas as propriedades de resistência à tração, compressão e impacto, mas, em geral, não melhorando as outras propriedades.⁵ Em dosagens maiores que 40%, se obtém um produto rígido e com propriedades de isolante elétrico.

Graças a essas propriedades, o consumo de talco pelas indústrias de plástico aumentaram significativamente na Europa e nos Estados Unidos (com taxas anuais entre 8% e 10%). No Brasil, onde o uso de compósitos é relativamente novo, o crescimento do consumo de talco é acelerado e a expectativa é que as taxas possam superar 50% ao ano.⁵

A reciclagem é um processo de transformação dos materiais previamente triados para posterior recuperação,⁶ sendo que os plásticos podem ser reciclados de quatro maneiras: a) reciclagem pelas indústrias de seus próprios rejeitos; b) reciclagem de resíduos; c) reciclagem química; d) reciclagem energética.^{6,7}

As propriedades mecânicas das poliolefinas recicladas, presentes nos resíduos plásticos, decrescem em comparação com as resinas virgens, em função da ação ambiental e/ou térmica. A degradação ambiental é geralmente decorrente da quebra da cadeia macromolecular via radicais livres e combinações subseqüentes ou processos de transferência de cadeia e oxidação.⁶

Sendo reciclável, o polipropileno contribui para a redução do lixo polimérico, e os compósitos PP/T fazem parte de um dos potenciais do Brasil.

Este trabalho está baseado na utilização do talco (T) como material de reforço particulado para a matriz de polipropileno (PP). Foram analisadas as propriedades mecânicas e o índice de fluidez dos corpos-de-prova, tendo como objetivo desenvolver e verificar o desempenho da reciclagem mecânica do termoplástico polipropileno modificado pela presença do talco, em comparação com as propriedades de materiais comerciais já existentes, pretendendo-se gerar conhecimentos que permitam contribuir para a elucidação da microestrutura do polipropileno virgem modificado com talco, verificando a dispersão e a interação entre as fases constituintes do material, e observando a viabilidade do reprocessamento (reciclagem mecânica) do compósito desenvolvido.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Termoplástico polipropileno modificado e talco

Os corpos-de-prova do compósito PP/T foram obtidos da seguinte forma: 80% da matriz de polipropileno (PP) reforçada com 20% de talco (T), cuja constituição e características estão apresentados na Tabela 1.

TABELA 1

Constituição e característica do compósito obtido no presente trabalho

Material	Fornecedor	Denominação técnica	Tipo	Peneira Tyler	Densidade	Teor de umidade
Matriz polimérica polipropileno (PP)	Polibrasil S.A.	PP Prolen [®] TM 6100	Homopolímero	-	$\rho = 0,905 \text{ g/cm}^3$	-
Reforço particulado talco (T)	Magnesita S.A.	TALMAG GM-20	Reforço particulado de diâmetro médio: $d_{50} = 3,5\mu\text{m}$ % máxima de resíduo = 0,01	Índice mesh: 325	$\rho = 0,20\text{g/cm}^3$ (aparente) $\rho = 0,60\text{g/cm}^3$ (compacta)	0,3%

2.2 Compósito PP/T

O compósito PP/T foi desenvolvido em um Reômetro de Torque Haake, modelo Rheocord 90, usando como acessório um misturador interno Rheomix 600, com rotores tipo Roller, que foi utilizado apenas para estudar a influência do talco na processabilidade dos compósitos. O polímero PP e o reforço T foram misturados intensamente na temperatura de 200°C, durante 40 minutos, com a rotação dos rotores fixada em 45rpm e com um carregamento de 60 gramas (20% T e 80% PP).

Posteriormente, o compósito PP/T foi preparado em uma extrusora de rosca dupla, co-rotacional, marca Werner & Pfleiderer – ZSK 30, equipada com dois alimentadores, sendo que os componentes foram adicionados na mesma posição de alimentação. O material extrudado na forma de fio foi resfriado em água e granulado em um granulador automático, sendo posteriormente seco em estufa a 80°C, durante quatro horas. Foram preparados 3kg do compósito.

A partir do compósito PP/T obtido em extrusora de rosca dupla, moldaram-se os corpos-de-prova para serem utilizados nos ensaios mecânicos de tração, de flexão, de impacto e de dureza, nos ensaios térmicos e na caracterização estrutural. Foi utilizada uma injetora ARBURG ALLROUNDER 270 V, com capacidade máxima de injeção de 54cm³ e diâmetro de rosca de 25mm.

O compósito PP/T desenvolvido em reômetro de Torque Haake e preparado em extrusora de dupla rosca foi caracterizado após a primeira injeção pela técnica de calorimetria diferencial de varredura (DSC) e após um reprocessamento por injeção.

3 RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÕES

Os resultados dos diversos ensaios e avaliações estruturais estão apresentados nas tabelas e figuras a seguir.

3.1 Ensaios de índice de fluidez

O ensaio foi realizado num Plastômetro Kayeness, conforme a norma ASTM D-1238. A partir da Tabela 2, foi elaborado um diagrama de barras comparativo do índice de fluidez entre o PP puro e o compósito PP/T, ilustrado na Figura 1.

TABELA 2

Resultados dos ensaios de índice de fluidez

Formulações Ensaio	PP puro IF (g/10min)	PP/T (PP/20%T) IF (g/10min)
1	15,5 ± 0,2	4,2
2	15,5 ± 0,2	4,5 ± 0,3
3	15,9 ± 0,2	4,1 ± 0,1
4	15,8 ± 0,1	4,3 ± 0,1
5	15,8 ± 0,1	4,0 ± 0,2
Valor médio	15,7 ± 0,2	4,2 ± 0,2

Índice de fluidez (IF)

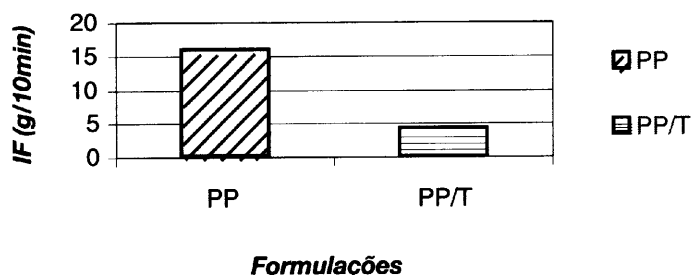


Figura 1 Comparação dos índices de fluidez entre o PP puro e o compósito PP/T

Analisando-se os valores da Tabela 2 e da Figura 1, observamos que houve um decréscimo de 73,3% nos valores do índice de fluidez do compósito PP/T (PP reforçado com 20% T), em relação aos valores do PP puro.

3.2 Ensaios de densidade

O ensaio foi realizado conforme norma ASTM D-792. A partir da Tabela 3, foi elaborado um diagrama de barras comparativo da densidade entre o PP puro e PP/T.

TABELA 3

Medidas de densidade

Formulações Ensaio	PP puro ρ (g/cm ³)	PP/T (PP/20%T) ρ (g/cm ³)
1	0,905 ± 0,003	1,052 ± 0,002
2	0,910 ± 0,002	1,058 ± 0,004
3	0,908	1,045 ± 0,009
4	0,910 ± 0,002	1,060 ± 0,006
5	0,905 ± 0,003	1,055 ± 0,001
Valor médio	0,908 ± 0,003	1,054 ± 0,006

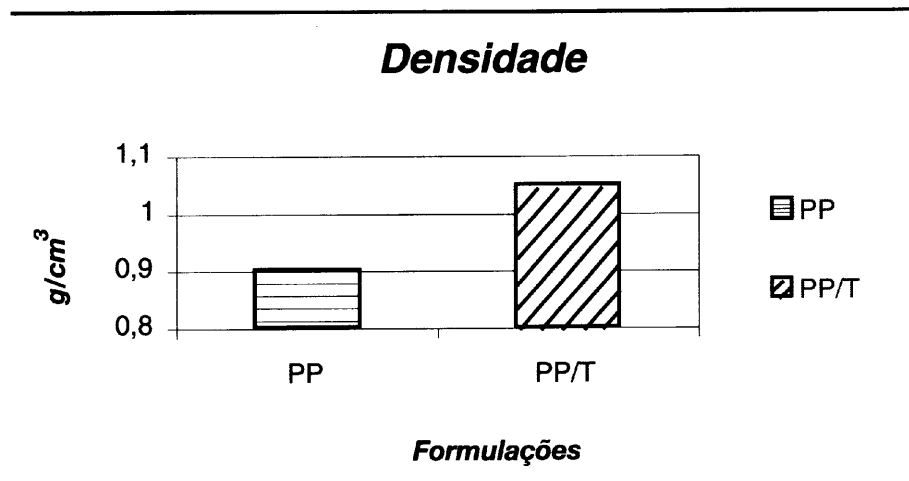


Figura 2 Comparação das densidades entre PP puro e o composto PP/T

3.3 Outros ensaios

- a) O *ensaio de tração* foi realizado em Máquina Universal de Ensaio – INSTRON (modelo 1127), com célula de carga 500kgf, conforme norma ASTM D-638, obtendo-se o valor médio da resistência à tração de $\sigma_T = (33,5 \pm 0,4)$ MPa para o PP puro e $\sigma_T = (41,8 \pm 1,4)$ MPa para o composto PP/T, verificando-se um acréscimo de 24,8% no valor da resistência à tração do composto PP/T em relação ao PP puro.
- b) No *ensaio de flexão* realizado segundo a ASTM D790-94, em máquina Universal de Ensaio – INSTRON (modelo 1127) com célula de carga 500kgf, conforme a norma ASTM D790-94, obtendo-se o valor médio da resistência à flexão de $\sigma_F = (35,7 \pm 0,4)$ MPa para o PP puro e $\sigma_F = (61,1 \pm 1,4)$ MPa para o composto PP/T, observou-se um acréscimo de 71% no valor da resistência à flexão do composto PP/T em relação ao PP puro. O valor médio do módulo de elasticidade à flexão foi de $E_F = (1,31 \pm 0,03)$ GPa para o PP puro e $E_F = (2,97 \pm 0,13)$ GPa para o composto PP/T, observando-se um acréscimo de 126,7% no valor do módulo de flexão do composto PP/T em relação ao valor do PP puro.
- c) O *ensaio da Resistência ao Impacto Izod com entalhe* foi realizado conforme a norma ASTM D-256-94, em Máquina de Impacto Instrumentada Ceast, modelo Resil 25R, obtendo-se o valor médio de (25 ± 2) J/m para o PP puro e (31 ± 2) J/m para o composto PP/T, verificando-se um acréscimo de 24% no valor da resistência ao impacto do composto PP/T em relação ao valor do PP puro.
- d) O *ensaio de Dureza Rockwell R* foi realizado conforme a norma ASTM D-785-94, obtendo-se o valor médio de (81 ± 1) para o PP puro e (86 ± 1) para o composto PP/T, verificando-se um acréscimo de aproximadamente 5% no valor da dureza do composto PP/T em relação ao PP puro, o que pode proporcionar ao composto PP/T uma maior resistência ao risco, sendo útil em inúmeras aplicações.

- e) *O ensaio da Temperatura de Distorção ao Calor* foi realizado conforme a norma ASTM D 648-94, em Medidor de Temperatura de Distorção Térmica (HDT) e Temperatura Vicat, marca Ceast, modelo HDT 6 Vicat P/N 6921 e a uma tensão de 455kPa, obteve-se o valor médio de $(106 \pm 1)^\circ\text{C}$ para o PP puro e $(123 \pm 1)^\circ\text{C}$, para o compósito PP/T, verificando-se um acréscimo de 16% nos valores da propriedade do compósito PP/T em relação aos valores do PP puro. A uma tensão de 1820kPa, obteve-se $(56 \pm 1)^\circ\text{C}$ para o PP puro e $(67 \pm 3)^\circ\text{C}$ para o compósito PP/T, verificando-se um acréscimo de 20% nos valores da temperatura de distorção ao calor do compósito PP/T em relação ao valor do PP puro.
- f) *O ensaio da Temperatura do Ponto de Amolecimento Vicat* foi realizado conforme a norma ASTM D-1525, em Máquina de Impacto Instrumentada Ceast, modelo Resil 25R, obtendo-se o valor médio de $(153 \pm 1)^\circ\text{C}$ para o PP puro e $(154 \pm 1)^\circ\text{C}$ para o compósito PP/T, verificando-se que os resultados são equivalentes.

3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As Figuras 3 a 5 apresentam as micrografias do compósito PP/T. Pode-se observar que tanto a distribuição quanto a dispersão do talco na matriz polimérica foram satisfatórias, embora sejam notadas algumas imperfeições e aglomerados.



Figura 3 Micrografia do compósito PP/T com 73 vezes de aumento

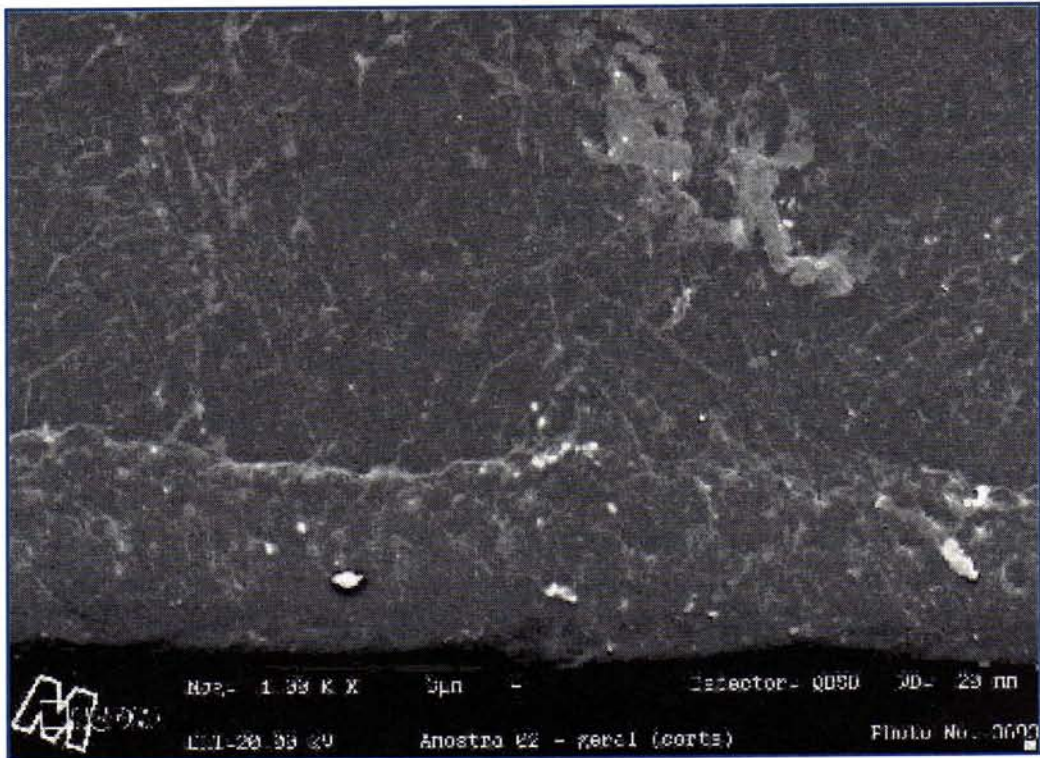


Figura 4 Micrografia do compósito PP/T com 1.000 vezes de aumento



Figura 5 Micrografia do compósito PP/T com 2.000 vezes de aumento

3.5 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Pela técnica de calorimetria diferencial de varredura (DSC), a verificação sobre se uma carga reforçante age como nucleante é baseada na observação do aumento da temperatura de cristalização da matriz polimérica. Por outro lado, as mudanças na morfologia cristalina, introduzidas pelos nucleantes, podem alterar o grau de cristalinidade das matrizes poliméricas.

O ensaio foi realizado no Equipamento de Calorimetria Diferencial de Varredura 2910, da Du Pont Equipaments (TA Instruments). Foram utilizadas amostras obtidas no processo de extrusão e após a injeção dos corpos-de-prova. A massa usada no ensaio foi de aproximadamente 10mg. Os valores dessa análise são apresentados na Tabela 4.

O grau de cristalinidade foi calculado segundo a equação 2.

$$2 \quad \% \text{ de cristalinidade} = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{f100\%}}$$

Sendo: ΔH_f = entalpia da amostra semicristalina; $\Delta H_{f100\%}$ = entalpia de fusão para um polipropileno hipoteticamente 100% cristalino.

TABELA 4

Valores médios obtidos nas curvas térmicas de calorimetria diferencial de varredura (DSC) para o polipropileno puro (PP) e para o compósito PP/T

Material analisado	PP puro	Compósito PP/T
Temperatura de fusão de polímero – Tm* (°C)	166,5	167,3
Grau de cristalinidade – Xc* (%)	41,8	43,3**
Temperatura de cristalização – Tc*** (°C)	106,5	117,7
*	Valor obtido no primeiro aquecimento	
**	Valor calculado considerando como massa total a massa do polipropileno	
***	Valor obtido no resfriamento, após o primeiro aquecimento	

Analisando-se os valores encontrados, verificou-se que o talco atuou como nucleante para o polipropileno, pois a inclusão do talco aumentou a temperatura de cristalização do polipropileno de 106,5°C para 117,7°C. No compósito PP/T houve um aumento no grau de cristalinidade de 41,8% para 43,4%, o que pode explicar a menor resistência ao impacto desse compósito.

3.6 Reprocessamento do compósito

Os corpos-de-prova dos compósitos foram moídos e, para simular a primeira reciclagem mecânica (primeiro reprocessamento), foram novamente injetados e testados.

Foi calculada a percentagem de variação dos valores médios dos ensaios e das propriedades avaliadas do material reprocessado, em relação aos valores médios obtidos após o primeiro processamento. O desvio relativo percentual entre as medidas foi calculado conforme a equação 1.

$$E_{r\%} = \left| \frac{\text{Valor médio processado} - \text{valor médio reprocessado}}{\text{Valor médio processado}} \right| \cdot 100$$

TABELA 5

Variação percentual média no desempenho do polipropileno puro (PP) e do compósito PP/T em função do primeiro reprocessamento

Formulações	PP	PP/T
Ensaio e propriedades	"Variação percentual"	
Índice de fluidez (IF)	+ 15,2	+ 11,0
Densidade (ρ)	- 2,5	- 1,8
Resistência à tração (σ_T)	- 8,5	- 14,2
Resistência à flexão (σ_F)	- 9,2	- 15,1
Módulo de flexão (E_F)	- 9,0	- 13,8
Resistência ao impacto Izod com entalhe	- 13,5	- 15,3
Temperatura de distorção ao calor – HDT (455kPa)	- 1,5	- 2,8
Temperatura de distorção ao calor – HDT (1820kPa)	- 1,0	- 3,2
Ponto de amolecimento Vicat (PAV)	- 2,8	- 5,0
Dureza Rockwell R	- 5,0	- 5,8

Na Tabela 5 observamos que:

- Os valores do Índice de Fluidez (IF) do primeiro reprocessamento foram em média de 11 a 15% superiores ao processamento.
- Os decréscimos das propriedades Resistência à Tração, Resistência à Flexão, Módulo de Flexão e Resistência ao Impacto Izod com Entalhe do primeiro reprocessamento em relação ao processamento foram em média entre 8 e 15%.
- As demais propriedades e ensaios testados, Densidade, HDT (455kPa), HDT (1820kPa), Ponto de Amolecimento Vicat (PAV) e Dureza Rockwell R do primeiro reprocessamento, foram em média até 5% inferiores ao processamento.

De acordo com os valores obtidos nas propriedades mecânicas, térmicas e no índice de fluidez, é viável a utilização de tais formulações após o primeiro reprocessamento, dependendo da finalidade a que se propõe o material, uma vez que a variação média é inferior a 15% nos valores das propriedades estudadas.

4 CONCLUSÕES

Por meio dos resultados obtidos neste trabalho, concluiu-se que:

- Dos ensaios de processabilidade, realizados no Reômetro de Torque Haake, constatou-se que o compósito PP/T pode ser processado em condições similares ao PP puro.
- A preparação do compósito em extrusora de rosca dupla possibilitou que, na moldagem por injeção, fossem obtidos corpos-de-prova com aspecto visual satisfatório e com bom acabamento superficial.
- A incorporação do talco ao PP proporcionou expressivos aumentos da rigidez do polipropileno (módulo de flexão).
- Devido à modificação com talco, houve um aumento da resistência ao impacto Izod com entalhe, em relação ao PP puro.
- O desempenho térmico do compósito PP/T foi superior àquele obtido para o PP puro.
- No ensaio térmico pela Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), comprovou-se que o desempenho mecânico dos compósitos pode ser atribuído principalmente à interação interfacial entre o talco (T) e o polímero PP. A distribuição e a dispersão da carga reforçante na matriz polimérica foi satisfatória, mesmo com a observação de alguns aglomerados provenientes da fase dispersa.
- No comportamento de cristalização, caracterizado por DSC, verificou-se que o talco atuou como nucleante para o polipropileno.
- Após um reprocessamento (reciclagem mecânica), o compósito PP/T apresentou variações inferiores a 15% nas propriedades mecânicas, nos ensaios térmicos e no índice de fluidez.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. GATCHTER R., MULLER H. *Plastics additives handbook*. 3 ed. Munich, 1990.
2. RICHARDSON, T.L. *Composites: a design guide*. New York: Industrial Press Inc., 1987.
3. McCURM, N.G., BUCKLEY, C.P., BUCKNALL, C.B. *Principles of polymers engineering*. New York: Oxford University Press Inc., 1994.
4. BARBOSA, M.G. *Influência do tratamento superficial do talco na degradação oxidativa de compósitos de polipropileno carregados com talco e estabilizados com negro de fumo*. São Carlos: Universidade Federal de São Carlos, 1995. (Dissertação de Mestrado).

5. CIMINELLI, R.R. *Caracterização das propriedades físicas, químicas e estruturais do talco em compostos termoplásticos*. São Paulo: Magnesita S.A., 1986.
6. AGNELLI, J.A.M., WIEBECK, H. Reciclagem de polímeros: situação brasileira. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, ano VI, n.4, p.9-18, out./dez. 1996.
7. MANCINI S.D., FRATTINI, G., ZANIN, M. Potencial de reciclagem dos materiais advindos de resíduos urbanos. *Anais do Simpósio de Engenharia de Materiais, DEMa-UFSCar*, São Carlos, p.64-65, 1995.