

Modificación química de partículas de café gastado para la producción de Bio-composites

D. García-García, M.D. Samper, J.M. Ferri, R. Balart, J. López

*Instituto de Tecnología de Materiales (ITM), Universitat Politècnica de València (UPV),
Plaza Ferrándiz y Carbonell, s/n, 03801 Alcoy (Alicante)
e-mail: dagarga4@epsa.upv.es**

RESUMEN

Se han fabricado composites ecológicos con matriz de polipropileno (PP) y un 20% en peso de posos de café (Spent Coffee Ground, SCG) como refuerzo. Los efectos del tratamiento hidrofóbico con Palmitoyl Chloride en el polvo de SCG se ha comparado con el tratamiento superficial convencional basado en silanización con (3-Glycidyloxypropyl) trimethoxysilane y el uso de un compatibilizante comercial (Polypropylene-graft-maleic anhydride) en términos de propiedades mecánicas, morfología, y de absorción de agua.

INTRODUCCIÓN

Hoy en día, la preocupación ecológica y cuestiones como el reciclaje y el cuidado del medioambiente son cada vez más importantes, esto ha impulsado un mayor avance en las investigaciones de materiales más respetuosos con el entorno como es el caso de los materiales compuestos reforzados con cargas naturales [1-3]. Las cargas naturales están adquiriendo cada vez más importancia como refuerzos en materiales compuestos, gracias a las múltiples ventajas que éstas aportan, tales como, bajo coste, baja densidad, no toxicidad, propiedades mecánicas equilibradas y menor impacto medioambiental [3, 4]. El principal problema del empleo de cargas naturales, es su baja compatibilidad con la mayoría de las matrices poliméricas. La mayoría de las cargas naturales son materiales lignocelulósicos y por tanto, altamente hidrofílicos, mientras que gran parte de las matrices poliméricas presentan un carácter hidrofóbico, esta diferencia conduce a bajas interacciones matriz-carga que dan lugar a malas propiedades mecánicas. Además de la falta de compatibilidad entre la carga y la matriz, la absorción de humedad es otro de los inconvenientes cuando se utilizan como refuerzos cargas naturales. La elevada hidrofiliidad de las cargas naturales viene dada por su alto contenido en celulosa y hemicelulosa con grupos hidroxilos que son capaces de reaccionar con las moléculas de agua, dando lugar a una elevada capacidad de absorción de agua que puede provocar inestabilidad dimensional en los composites [4].

MÉTODOS EXPERIMENTALES

Materiales

El Polipropileno comercial (PP) grado PR290 P1M suministrado por REPSOL (REPSOL, Madrid, España) se utilizó como matriz. Este grado de PP presenta una densidad de 0,905 g cm⁻³ y un índice de fluidez de 35 g (10 min)⁻¹ a 230 °C. El Spent coffee ground (SCG) fue suministrado por bares de la zona. La materia prima fue secada en una estufa a 80 °C durante 5 horas.

Como agente compatibilizante se utilizó un polipropileno comercial funcionalizado con anhídrido maleico, Polypropylene-graft-maleic anhydride (PP-g-MA). El silano utilizado para el tratamiento superficial del SCG fue (3-Glycidyloxypropyl) trimethoxysilane (GLYMO). El tratamiento hidrofóbico del SCG se llevó a cabo con Palmitoyl chloride, Pyridine y 1,2-Dichloroethane. Todos los productos químicos fueron suministrados por Sigma Aldrich (Sigma Aldrich, Madrid, España).

Tratamientos superficiales del SCG

La hidrofobización del SCG se realizó mediante esterificación con Palmitoyl Chloride para ello el SCG se secó durante toda la noche a 80 °C y posteriormente se introdujo en una disolución de 1,2-Dichloroethane, donde se añadió Palmitoyl chloride y una cantidad equimolar de Pyridine a una temperatura de 70 °C como ha sido descrito con anterioridad por Zini E. [5]. Después de un tiempo de reacción de 60 minutos, el SCG fue recuperado mediante filtración y lavado con 1,2-Dichloroethane y agua respectivamente. Finalmente el SCG se secó a 80 °C durante toda la noche.

La silanización del SCG con GLYMO se llevó a cabo en una disolución agua-metanol (50/50) que contenía un 1% en peso del silano con respecto a la cantidad de SCG tratado. La disolución se sometió a agitación magnética durante 2 horas, posteriormente se filtró, se lavó el SCG con agua destilada y se secó a temperatura ambiente durante 48 horas.

Un polipropileno maleado convencional, PP-g-MA, (2 % en peso, con respecto al peso total del composite) fue mezclado en una bolsa con cierre hermético antes del proceso de extrusión.

Fabricación de los composites de PP/SCG

Cuatro diferentes formulaciones con un contenido de SCG fijo (20% en peso) fueron fabricadas y etiquetadas de la siguiente manera:

SCG: 80% de PP + 20% de SCG sin tratar.

SCG-SIL: 80% de PP + 20% de SCG silanizado con GLYMO.

SCG-PAL: 80% de PP + 20% de SCG hidrofobizado con Palmitoyl Chloride.

SCG-MAPP: 78% de PP + 2% de PP-g-MA + 20% de SCG sin tratar.

Todas las formulaciones se mezclaron en una extrusora de doble husillo, con una temperatura en cada una de sus cuatro zonas de calentamiento de 180°C, 185°C, 190°C y 195°C y una velocidad de husillo de 40 rpm. El material extruido fue granulado y posteriormente se obtuvo mediante una máquina de inyección a una temperatura de 200°C las probetas normalizadas para su caracterización.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización del polvo de SCG

La capacidad hidrofóbica lograda con el tratamiento con Palmitoyl Chloride se ha medido mediante el método de ascensión capilar utilizado por Trong Dang-Vu para materiales porosos [6]. La figura 1 muestra la evolución del proceso de humectación durante un período de 125 minutos para el SCG sin tratar y tratado superficialmente. Como se observa, el SCG sin tratar absorbe más agua con el tiempo y con mayor rapidez si se compara con el SCG hidrofobizado.

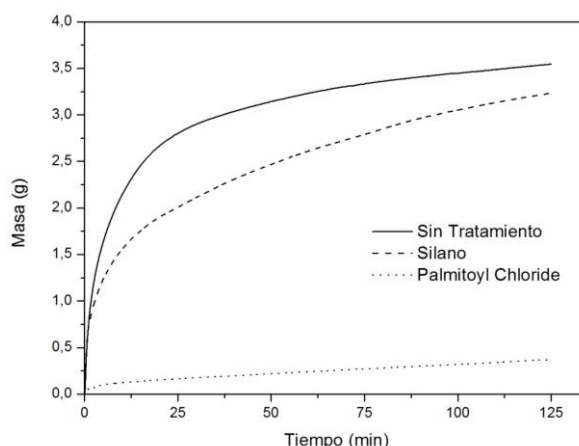


Figura 1. Evolución de la absorción de agua del SCG sin tratar y con diferentes tratamientos superficiales con respecto al tiempo.

Caracterización de los composites de PP/SCG

La resistencia a flexión, tabla 1, sufre un descenso con la incorporación del SCG, típico de los materiales compuestos, debido a los fenómenos de concentración de tensiones que se producen. Con respecto al módulo de flexión, éste aumenta en los composites con SCG tratado exceptuando el composite de PP con SCG hidrofobizado con Palmitoyl Chloride, en el que el módulo de flexión es similar al del PP sin carga, esto podría indicar una mejor dispersión de las partículas. Si las partículas de SCG se dispersan bien, la interacción matriz-partícula aumenta y los fenómenos de concentración de tensiones disminuyen. Con respecto a la energía de absorción de impacto se observa una clara reducción para las cuatro formulaciones de composites de PP/SCG con respecto al PP sin carga.

Tabla 1. Propiedades mecánicas del PP y de los composites de PP/SCG sin y con diferentes tratamientos superficiales o compatibilizantes.

Muestra	Resistencia a Flexión (MPa)	Módulo de Flexión (MPa)	Energía de Impacto (kJ/m ²)
PP	37,0 ± 0,2	1034 ± 78	2,6 ± 0,1
SCG	33,4 ± 0,3	1176 ± 26	1,1 ± 0,1
SCG-MAPP	31,7 ± 0,2	1121 ± 41	1,5 ± 0,3
SCG-SIL	32,4 ± 0,3	1222 ± 35	1,0 ± 0,1
SCG-PALM	31,9 ± 0,3	989 ± 16	1,7 ± 0,1

La adición de SCG en los composites aumenta la capacidad de absorción de agua de los mismos debido al comportamiento hidrofílico del residuo lignocelulósico, figura 2. La mayor absorción de agua se obtiene para el composite de PP con SCG sin tratar, debido a la formación de enlaces de hidrógeno entre las moléculas de agua y los grupos hidroxilo de la celulosa y hemicelulosa presentes en el SCG, la ausencia de un tratamiento superficial en el SCG deja una alta cantidad de grupos hidroxilo accesibles que pueden interactuar con el agua. El composite con el compatibilizante (PP-g-MA) y con el SCG silanizado ofrecen unos valores de absorción de agua más bajos que en el composite con el SCG sin tratar. En el caso del composite en el que se ha utilizado el compatibilizante (PP-g-MA), el anhídrido maleico puede reaccionar con los grupos hidroxilo del SCG disminuyendo la cantidad de grupos hidroxilos libres que pueden interactuar con el agua. En el composite con el SCG silanizado la disminución en el proceso de absorción de agua se debe a la formación de una fina capa de silano unida

químicamente a la partícula y que da lugar a una reducción en la cantidad total de grupos hidroxilo libres. Es en el caso del composite de PP con SCG hidrofobizado con Palmitoyl Chloride donde se produce una menor absorción de agua, esto evidencia la efectividad de dicho tratamiento en el cual se produce un anclaje químico de ácido palmítico en los grupos hidroxilo de la celulosa y hemicelulosa presentes en el SCG a través de una reacción de esterificación proporcionando una fina capa hidrofóbica alrededor de la partícula que mejora notablemente la respuesta de absorción de agua del composite.

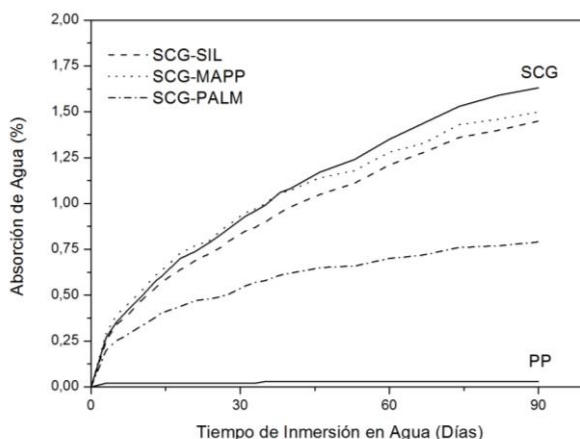


Figura 2. Evolución de la absorción de agua en función del tiempo de inmersión para composites de PP/SCG sin y con diferentes tratamientos superficiales o compatibilizantes.

CONCLUSIONES

El uso del agente compatibilizante, PP-g-MA, en los composites de PP/SCG no aumenta significativamente el rendimiento mecánico y la absorción de agua sigue siendo uno de los inconvenientes. El tratamiento del SCG con el silano proporciona cierta hidrofobicidad adicional, pero el comportamiento de absorción de agua es similar a los composites con SCG no tratado. El tratamiento superficial del SCG con Palmitoyl Chloride proporciona propiedades mecánicas equilibradas junto con un comportamiento mejorado frente a la absorción de agua evidenciando así la alta hidrofobicidad adquirida con este tratamiento que aporta una hidrofobicidad más cercana a la de la matriz polimérica, lo que proporciona una buena dispersión de las partículas y una mejor interacción matriz-partícula.

REFERENCIAS

- [1] George, J., Sreekala, M.S. and Thomas, S., *Polymer Engineering and Science*, 49:9, 1471-1485 (2001).
- [2] Sobczak, L., Lang, R.W. and Haider, A., *Composites Science and Technology*, 72:5, 550-557 (2012).
- [3] Tasdemir, M., Biltekin, H. and Caneba, G.T., *Journal of Applied Polymer Science*, 112:5, 3095-3102 (2009).
- [4] Arbelaiz, A., Fernandez, B., Ramos, J.A., Retegi, A., Llano-Ponte, R. and Mondragon, I., *Composites Science and Technology*, 65:10, 1582-1592 (2005).
- [5] Zini, E., Scandola, M. and Gatenholm P., *Biomacromolecules*, 4:3, 821-827 (2003).
- [6] Dang-Vu, T., Hupka, J., *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 39, 47-65 (2005).